



دوره‌ی دهم شماره‌ی ۱ بهار ۱۴۰۰

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

سردبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیتلله‌ی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر حسین سربولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطربزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افخاری، 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

صندوق پستی: تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵ تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹ دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح 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 سیم چی- 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 پر طاووس مشهد

داوران این شماره:

- ﴿ دکتر آدرینه ملک خاچاطوریان- دانشگاه صنعتی شریف
- ﴿ دکتر سید محمد الهی- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تهران شرق
- ﴿ دکتر سهیل مهدوی- دانشگاه صنعتی سهند و تحقیقات
- ﴿ دکتر سعید باغشاهی- دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
- ﴿ دکتر صدیقه قدمگاهی- دانشگاه آزاد اسلامی واحد
- ﴿ دکتر بابک رئیسی دهکردی- پژوهشگاه مواد و انرژی
- ﴿ دکتر هاجر قنبری- دانشگاه علم و صنعت ایران
- ﴿ دکتر شهرام سلیمانی- دانشگاه آزاد اسلامی- پژوهشگاه دانش‌های بنیادی

فهرست مقالات

۱	اثر زمان و افزودنی کبالت بر مشخصات فازی، ریزساختار و خواص نوری نانوذرات کالکوپیرید CuInS_2 سنتز شده به روش هیدروترمال سعید رحیمی، سید محمد میرکاظمی، علی بیت الهی
۱۱	سنتز نانو ذرات کامپوزیتی مزومتخلخل $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ به روش سل-ژل و بررسی خواص ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی مریم احمدی، بهزاد کوزه گر کالجی
۲۵	تأثیر مقدار TiO_2 بر میکروساختار، رفتار خوردگی و رفتار سایشی پوشش Ni-P-W-TiO_2 سجاد صادقی، هادی ابراهیمی فر
۴۵	سنتز، شناسایی و بررسی خواص نوری و فتوکاتالیستی نانو اکسیدهای روی در سه مورفولوژی مختلف میله‌ای، کروی و صفحه‌ای نسبیه ملاحنسی
۵۹	بررسی تاثیر دمای بازپخت روی چگالی اپتیکی، توپوگرافی و خواص ساختاری سطح لایه‌های اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم ولی دلوحی، نسیم رحیمی، سحر رضایی، علیرضا سوری
۷۱	بررسی مقاومت به رفتگی دما بالای پوشش‌های دو لایه SiC/ZrB_2 با ساختار تدریجی اعمال شده به روش پاشش پلاسمایی محافظت شده با گاز آرگون تحت شعله پروپان شهلا ترابی، ناصر احسانی، ضیاء والفقی
۸۷	بررسی خواص مغناطیسی نانو شیشه سرامیک پایه $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ با عامل جوانه Cr_2O_3 زهررا شاه بیکی ، عبدالالمحمود داورپناه ، یوسف هاتفی
۱۰۱	بررسی ساختاری و ریزساختاری گرافن سنتز شده به روش آسیای مکانیکی در حضور NMP آیدا رحمتی، ریحانه گودرزی، هاجر قنبری، حسین سربولکی

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، نانوسرامیک، کامپوزیت، فرآیند و کنترل کیفیت سرامیک‌های اکسیدی و غیر اکسیدی، بیوسرامیک، الکتروسرامیک و نیز موضوعات مرتبه به علم و مهندسی سرامیک

نویسنده‌گان 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 نویسنده‌گان همراه با محل کار بدون ذکر القاب و عنوان‌به 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 dpi ۳۰۰ 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 به 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 نویسنده‌گان و محل کار نازنین ۱۴، فاصله خطوط با فاصله خط ۱/۵ (line space ۱.۵)، 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 نویسنده‌گان، 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 ادريسی، 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 تحويل کامل مقاله به نشریه حذف، افزودن و یا تغیر نام هیچ یک از نویسنده‌گان 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 نویسنده‌گان 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.

اثر زمان و افزودنی کیالت بر مشخصات فازی، ریزساختار و خواص نوری نانوذرات کالکوپیرید CuInS_2 سنتز شده به روش هیدروترمال

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سعید رحیمی، سید محمد میرکاظمی*

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

*mirkazemi@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، با استفاده از کلرید مس، کلرید ایندیوم، تیواوره (منبع سولفور) و آب دیونیزه به عنوان حلال، با روش هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان‌های ۴، ۶، ۱۲، ۱۴، ۱۶، ۱۸ و ۲۰ ساعت، ترکیب سه‌تایی CuInS_2 با استوکیومتری (۱:۱:۲) سنتز شد و در مرحله بعد، این ترکیب به همراه افزودنی کیالت نیز، در زمان ۲۰ ساعت با استوکیومتری $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر ($x=0/۰$ و $x=۰/۲$) سنتز شد و تغییرات فازی، ریزساختاری و نوری آن‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (FESEM) و میزان بازتاب پخشی (DRS) برای خواص فازی، ریزساختاری و نوری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند نانوذرات تک فاز CIS سنتز شده در زمان‌های ۱۶، ۱۸ و ۲۰ ساعت به ترتیب دارای اندازه بلورک 26 nm و 29 nm و 32 nm هستند. به کمک اطلاعات پراش صفحات (۱۱۲)، (۱۱۳) و (۳۲۰) برای نمونه سنتز شده در مدت ۲۰ ساعت، مقادیر پارامتر شبکه a برابر با $۵۲/۵$ آنگستروم و c برابر با $۱۱/۱۱$ آنگستروم است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان برای نانوذرات سنتز شده برای نمونه‌ی ۱۸ ساعت به صورت چندوجهی‌های نامنظم و برای نمونه ۲۰ ساعت به صورت پولکی شکل و با ابعاد ناتو در یک جهت هستند. میزان شکاف انرژی برای نمونه تک فاز سنتز شده در زمان ۲۰ ساعت، 6 eV (الکترون ولت) است. میزان شکاف انرژی برای نمونه‌ی (1-CO) با مقادیر ($x=0/۰$) نیز $54/۱$ (الکترون ولت، محاسبه شد).

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ تیر ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۴ مهر ۱۳۹۹

کلیدواژه:

CuInS_2 ، سلول خورشیدی،
کالکوپیرید، دوپانست کیالت،
هیدروترمال، زمان، ریزساختار.

کردن فناوری سبز است. سلول‌های خورشیدی با مواد نیمه‌رسانایی ساخته می‌شود که شکاف انرژی آن برای جذب پرتوهای خورشید بهترین حالت از لحاظ ولتاژ و آمپر خروجی و نیز بازدهی تبدیل نور به الکتریسیته را داشته باشد. اصول

۱- مقدمه

به دلیل بحران انرژی سنتی، انرژی تجدیدپذیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است و ایده فوق العاده‌ای برای حفظ



برای جذب نور خورشید مناسب بوده که با استفاده از آلاییده کردن، شکاف انرژی موردنیاز تنظیم می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی خواص ساختاری، ریزساختاری و نوری این ترکیب سه‌تایی و ترکیب‌های آلیاژی مربوط به آن است. پیچیدگی‌های اصلی برای رسیدن به اهداف ذکرشده شامل تشکیل ساختار سه‌تایی محلول جامد مورد نظر با توجه به تشکیل حداقل مقدار سولفید مس، تنظیم شکاف انرژی باستفاده از عنصر کبالت به جای ایندیوم که موجب به وجود آمدن تغییر در مقدار شکاف انرژی هست. انجام فرآیند جانشینی عنصر موردنظر به جای ایندیوم در طی فرآیند سنتز شیمیایی و عدم جدایش فازی آن، به دست آوردن ذرات در اندازه نانومتری برای کاربرد لایه‌های نازک، مکانیسم سنتز شیمیایی نانوذرات و پارامترهای سنتز، از جمله پیچیدگی‌های این تحقیق است [۴، ۵]. در سال‌های اخیر سنتز شیمیایی متعددی مانند سل ژل، همرسویی تریق داغ، میکرو موج، هیدروترمال سولوترمال، روش تک مرحله ترمولیز مورداستفاده قرار گرفته شده است [۶]. هیدروترمال را می‌توان به صورت واکنشی شیمیایی همگن یا غیرهمگن در حضور حلال آبی یا غیرآبی در دمایی بالاتر از دمای اتاق و در فشار بزرگ‌تر از یک اتمسفر تعريف کرد. روش‌های شیمیایی سولوترمال یا هیدروترمال با آتوکلاو، با محیط‌های نسبتاً پایدار، برای به دست آوردن ترکیب‌های کالکوژنه مناسب هستند. شاخص‌های ترمودینامیکی از جمله دما، فشار و زمان. دما و فشار عموماً موجب بهبود حلایت می‌شوند و افزایش آن‌ها امکان افزایش یافتن غلظت پیش ماده در حلال را فراهم می‌آورد که در فرآیند رشد نانوبولرهای مؤثر است [۷، ۸، ۹]. نوآوری مقاله، استفاده از روش

فرایند در عملکرد سلول‌های خورشیدی بر اساس جذب، تولید و جداسازی بار، انتقال بار و جمع‌آوری بار الکتریکی در الکترودها است. مهم‌ترین قسمت یک سلول خورشیدی، لایه جذب کننده نور است که الکترون حفره در آن تولید می‌شود [۱، ۳]. مواد نیمه‌رسانای کالکوژنه با ساختار بلوری سولفید روی به صورت ترکیب محلول جامد، به علت ضریب جذب بالای نور خورشید، قابلیت تبدیل ساختار الکتریکی از نیمه‌رسانای نوع p به نوع n شکاف انرژی مستقیم و تغییر مقدار شکاف انرژی با تغییر ترکیب شیمیایی به عنوان یک ماده، جذب کننده بسیار مناسب برای سلول‌های خورشیدی مطرح بوده که با ترکیب I-III-VI شیمیایی به صورت شبکه چهاروجهی مرکز پر، کالکوپیریت ابر ساختار سولفید روی یا شبکه شش‌وجهی (ساختار ورتزیت) و یا سولفید روی است [۲]. به تازگی بهره‌وری تبدیل قدرت فیلم نازک CIGS در مقیاس آزمایشگاهی به ۲۱/۷٪ رسیده است. با این حال ساخت این فیلم‌ها با کیفیت بالاتر، نیاز به یک محفظه خلاء بالا که منجر به هزینه‌ی زیاد می‌شود، علاوه بر این ایندیوم و گالیوم کمیاب و گران قیمت هستند پس نیاز فوری، پیدا کردن عناصر ارزان قیمت و مناسب برای جایگزین کردن بخشی از ایندیوم و گالیوم برای کاهش هزینه مواد اولیه است. به تازگی تحقیقات زیادی روی ساخت سلول‌های خورشیدی (CIGS) متتمرکز شده است. دست‌یابی به جایگزینی عناصر، ترکیبات بهینه‌شده و فازهای همگن CuIn_xM_{1-x}(S,Se)₂ (M=Fe,Co,Zn,Ni,Ge,Sn,B,Al) در از طریق فرآیندهای استراتژی برای غلبه بر کمیابی و بالا بودن هزینه ایندیوم و گالیوم است [۳]. ترکیب سه‌تایی CuInS₂ به عنوان یک ترکیب محلول جامد با شکاف انرژی مناسب



خنثی نزدیک شد، در مرحله بعد ذرات جدا شده در آون به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه خشک شد و درنهایت یک پودر سیاه رنگ به دست آمد.

۳- مشخصه یابی

به منظور بررسی فازهای اصلی و فازهای جانبی ایجاد شده در طی سنتز و همچنین خواص ساختاری نمونه‌های سنتز شده از آنالیز پراش پرتوایکس (XRD) ساخت شرکت Dron-8 با لامپ آند مس با طول موج $1/5406 \text{ \AA}$ و اندازه گام $0/02^\circ$ در $0/2^\circ$ در محدوده $90^\circ - 20^\circ$ استفاده شد. همچنین برای اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر استفاده شد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$S = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

که در این رابطه S اندازه بلورک، λ طول موج پرتوایکس تابیده شده، K فاکتور شکل هست که معمولاً عددی نزدیک به یک به جای آن گذاشته می‌شود، θ زاویه برآگ مربوط به پیک ناشی از پراش و B عرض پیک در نصف شدت بیشینه (برحسب رادیان) است. مطالعات ریزساختاری و بررسی مورفولوژی ذرات سنتز شده نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان ساخت شرکت Tescan و مدل MiraII انجام شد.

خواص نوری نانو ذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه از دستگاه SHIMADZO-UV-2550 ساخت کشور ژاپن انجام شد. برای تعیین میزان شکاف انرژی از آزمون اندازه‌گیری (طیف بازتاب نفوذی) میزان بازتاب پخشی (DRS) بهره گرفته شد. برای رسیدن به مقدار انرژی نوار ممنوعه از این داده‌ها روش‌های متعددی وجود دارد که تصوری کولبکا-مانک

هیدروترمال بر پایه حلال آبی برای سنتز نانوذرات CIS در زمان و دمای بهینه و دوپ کردن کبالت به جای ایندیوم با همین روش است. در روش‌های پیشین، سنتز این نانوذرات به همراه افزودنی، با این روش (هیدروترمال) صورت نگرفته است [۱۰, ۱۱, ۱۲, ۱۴]. در این پژوهش اثر مدت زمان فرایند هیدروترمال و مقادیر $0/20$ درصد مولی کبالت بر سنتز نانوذرات CIS با استفاده از روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه با ترازویی با دقت چهار رقم اعشار توزین و به صورت جداگانه در سه عدد بشر 100 میلی لیتری با $20 \text{ میلی لیتر آب} \text{ دیونیزه}$ حل شد و به مدت زمان معین روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در ابتدا 1 mmol از کلرید مس تک‌ظرفیتی (InCl_3) (معادل با $0/17048 \text{ g}$) و 1 mmol کلرید ایندیوم (CuCl) (معادل با $0/0294 \text{ g}$)، 2 mmol تیواوره (معادل با $0/01522 \text{ g}$) توزین و به مدت 30°C در سه بشر جداگانه با آب مخلوط شدند. سپس ظرف حاوی مس با ظرف حاوی ایندیوم ترکیب شده و به مدت 30° دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و سپس ظرف حاوی تیواوره به صورت قطره‌ای به این ترکیب اضافه شده و به مدت 90° دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس محلول را در محفظه آتوکلاو ریخته و به روش هیدروترمال در دمای $180^\circ \text{ درجه} \text{ سانتی‌گراد}$ و در زمان‌های $4, 6, 8, 12, 14, 16, 18$ و 20 ساعت سنتز شد، مشاهده شد محصول بعد از هیدروترمال یک سوسپانسیون سیاه رنگ است که سه بار توسط اتانول خالص و سه بار توسط آب مقطر شسته شد تا میزان PH به محدوده‌ی



در شکل(۲) و با افزایش زمان سنتز تا مدت ۲۰ ساعت، میزان فازهای ناخالصی کوولیت و دیگنیت کاهش پیدا کرد. با استفاده از رابطه شرمنموده اندازه بلورکهای نانوذرات CIS محاسبه شدند.

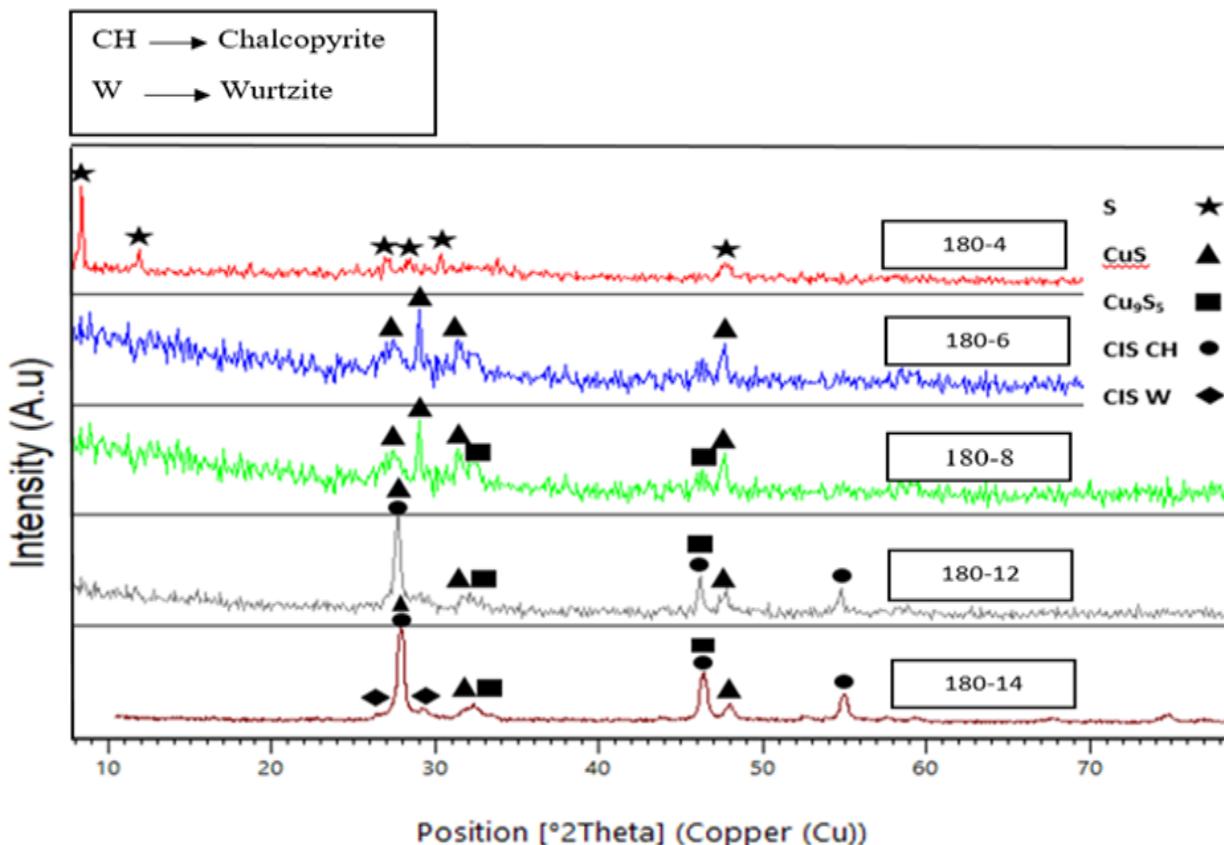
مت渥سط اندازه بلورکها برای نمونههای سنتز شده در زمانهای ۱۶، ۱۸ و ۲۰ به ترتیب nm ۲۶، ۲۹ و ۳۲ هستند. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان سنتز، مت渥سط اندازه بلورکها تقریباً افزایش یافته است. آنالیز پراش پرتوایکس نمونههای سنتز شده با روش هیدروترمال، با ترکیب مقادیر مختلف افزودنی کبالت، در شکل (۳) نشان داده شده است.

ساده‌ترین و نسبتاً دقیق‌ترین آن‌هاست. طبق این تئوری رابطه‌ای به صورت زیر تعریف می‌شود[۱۳]:

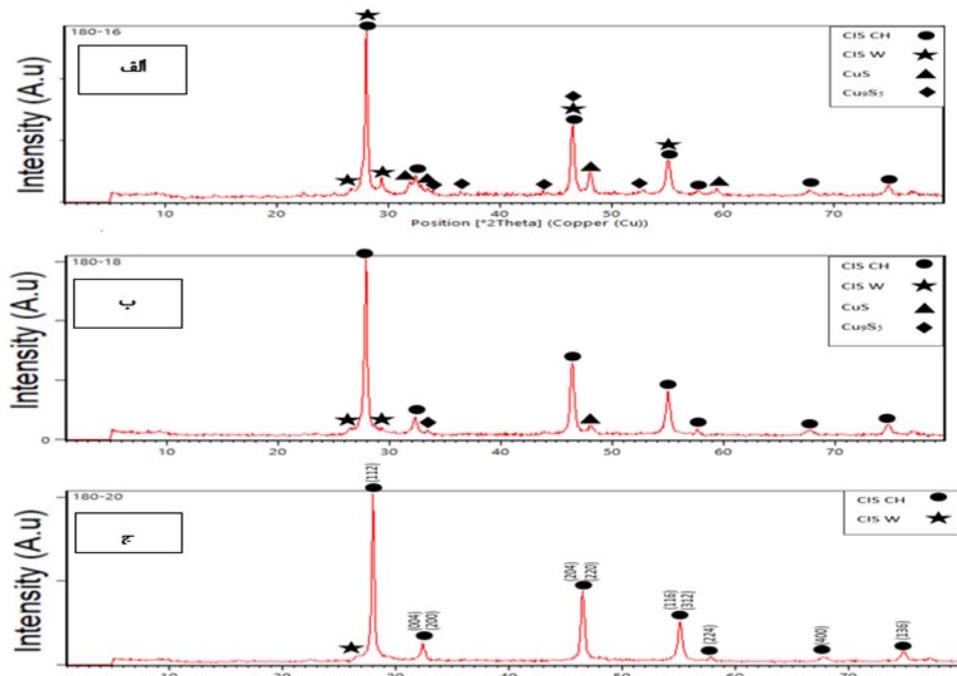
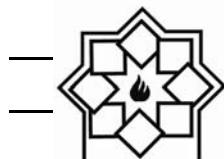
$$\alpha h\theta = A(h\theta - E_g)^2$$

۴- نتایج و بحث

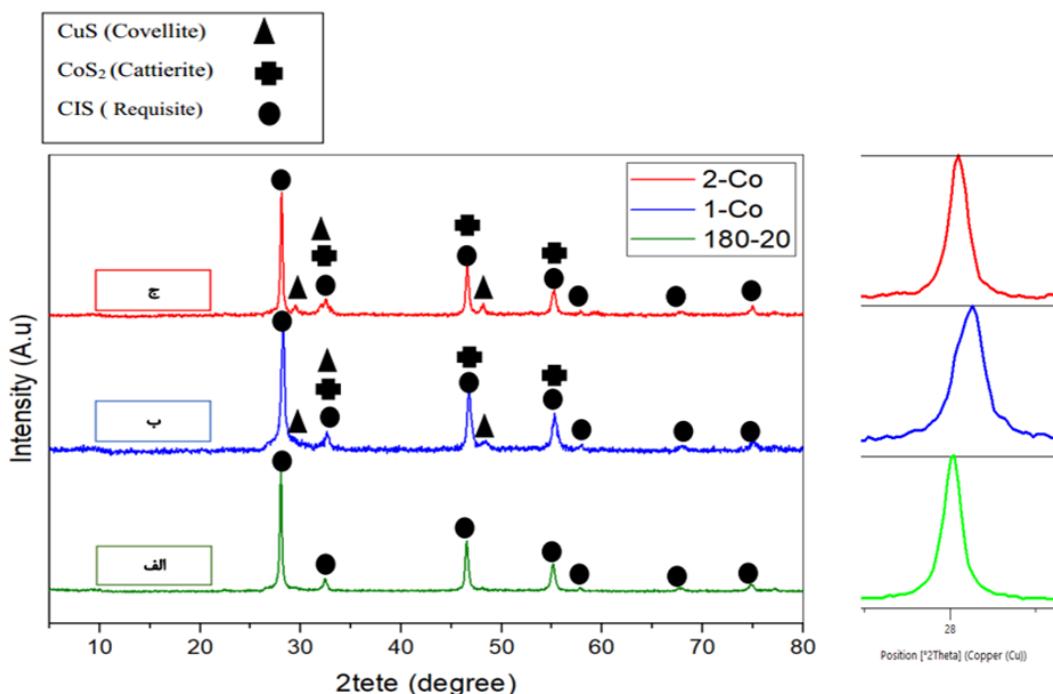
آنالیز پراش پرتوایکس نمونههای سنتز شده در مدت زمانهای ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۴ ساعت، با روش XRD هیدروترمال، در شکل (۱) نشان داده شده است. نتایج CIS نمونههای ۱۶ و ۱۸ و ۲۰ ساعت در شکل (۲) آورده شده است. بعد از تشکیل فاز کالکوپیریت و ورتزیت CIS در مدت زمان ۱۴ ساعت، با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس



شکل ۱- الگوی پراش پرتوایکس نمونههای سنتز شده در زمانهای (۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۴ ساعت) هیدروترمال.



شکل ۲- الگوی پراش پرتوایکس نمونه‌های سنتز شده به روش هیدروترمال در زمانهای (الف) ۱۶ ساعت (ب) ۱۸ ساعت (ج) ۲۰ ساعت.

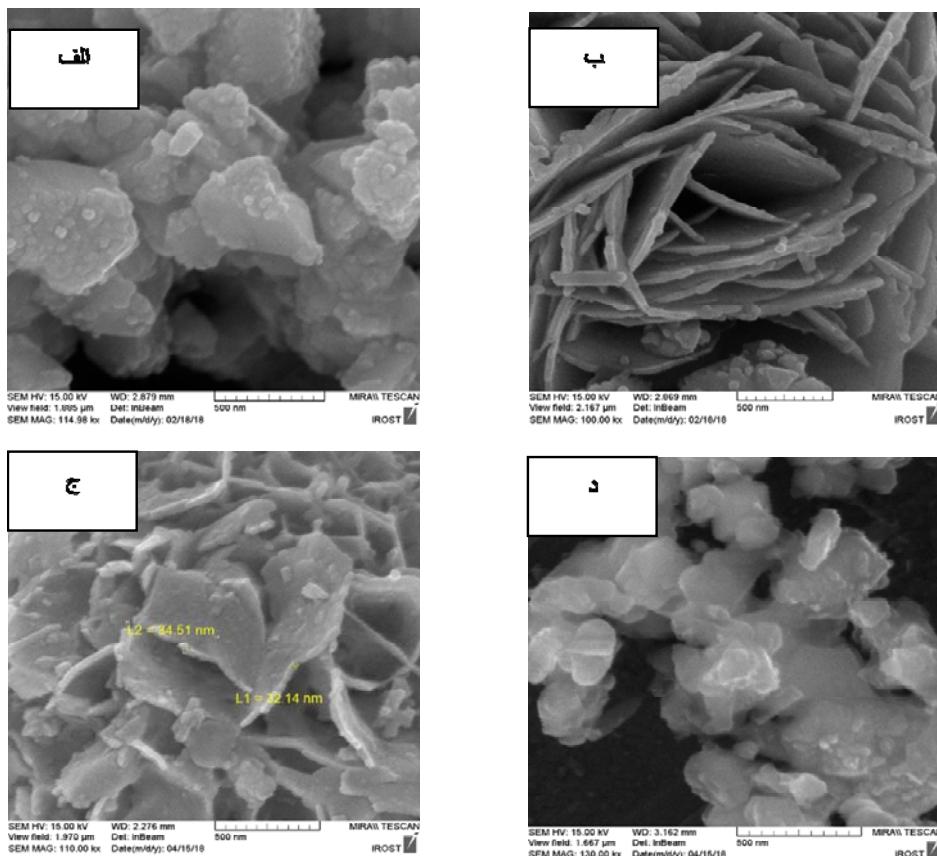


شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ (الف) $x=0/1$ (ب) $x=0/2$ (ج) $x=0/3$



خارج شده و باعث افزایش ناخالصی (کاتیبریت و کوولیت) در سیستم شده است. در شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوذرات سنتز شده در مدت زمان فرآیند هیدروترمال ۱۸ و ۲۰ ساعت و همین طور برای نمونه های $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر ($X=0/1$ و $X=0/2$) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نانوذرات سنتز شده برای نمونه های ۱۸ به صورت چندوجهی های نامنظم و برای نمونه ۲۰ ساعت به صورت پولکی شکل و با ابعاد نانو در یک جهت هستند.

با توجه به مقدار جایه جایی پیک ها و شعاع اتم میزبان یعنی ایندیوم (۷۶ pm) و کوچک تر بودن شعاع اتم میهمان یعنی کبالت (۷۲ pm) و پهن شدن پیک ها که ناشی از کاهش اندازه ذرات و ایجاد تنفس فشاری در ساختار میزبان است، می توان گفت احتمالاً کبالت برای نمونه ۱- Co در ساختار میزبان قرار گرفته و جانشین مقداری از ایندیوم شده است با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، احتمالاً با افزایش مقدار افزودنی، ترکیب مورد نظر ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$) از حالت محلول جامد



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوذرات CIS سنتز شده به روش هیدروترمال (الف) مدت زمان ۱۸ ساعت (ب) مدت زمان ۲۰ ساعت (ج) سنتز $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر $X=0/1$ و مدت زمان ۲۰ ساعت (د) سنتز $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ با مقادیر $X=0/2$ و مدت زمان ۲۰ ساعت



گذر زمان زبری سطح این ذرات افزایش یافته و تعدادی گلبرگ توسعه نیافته پدیدار می‌شود. با توجه به این که تشکیل این مرفلوژی به دو عامل غلطت و سرعت آزاد سازی یون S^{2-} وابسته است، دوب کبالت، پیوندهای گوگرد را در ترکیب تیواوره را تضعیف کرده و موجب رهایی سریع تر گوگرد در محلول در حین فرآیند هیدروترمال شده است. به همین دلیل تشکیل ذرات با مورفلوژی گل- شکل تسریع شده و در مدت زمان کمتری نسبت به نمونه‌های بدون افزودنی (۲۰ ساعت) تشکیل شده است. عیوب تشکیل شده در شبکه در اثر جانشینی کبالت به جای ایندیوم باعث ایجاد نیروی الکترواستاتیک شده و ذرات از طرف همان صفحاتی که شامل عیوب هستند به یکدیگر نزدیک شده و درنهایت برای رسیدن به انرژی سطحی پایین‌تر به یکدیگر متصل می‌شوند [۱۵].

طیف جذب این نانو ذرات نزدیک مادون قرمز گزارش شده است و طول موج تهییج حوالی ۳۵۰ نانومتر است [۱۶]. در شکل ۵ خواص نوری نانوذرات سنتر شده برای نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی افزودنی کبالت، آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال از ۱۸ به ۲۰ ساعت، مقدار جذب در محدوده مرئی افزایش یافته است و احتمالاً دلیل این امر به حداقل رسیدن فازهای جانبی است، با افزایش مقدار افزودنی کبالت برای نمونه (C0-1) میزان جذب در محدوده مرئی کاهش یافته است و مقدار آن حدوداً ۴-۵٪ است که البته این مقدار حدوداً نصف مقدار جذب نمونه خالص است و محدود لبه جذب برای دو نمونه در حوالی ۹۰۰ nm است. در مقایسه نمونه‌ی خالص و نمونه‌ی حاوی ۰/۱ کبالت،

تصاویر FE-SEM به دست آمده از نمونه (C0-1) سنتز شده در مدت زمان ۲۰ ساعت، نشان می‌دهند ذرات به صورت صفحه‌ای شکل با قطری در محدوده ۳۰-۵۰ nm و طول چند میکرون مشاهده می‌شوند. ذرات صفحه‌ای شکل، تشکیل تجمع‌هایی گل مانند داده‌اند. البته با مشاهده تصاویر این ذرات برای نمونه (C0-1) در مقایسه با نمونه (۱۸۰-۲۰) نشان می‌دهند که این ذرات حالت صفحه‌ای و پولکی شکل به صورت خردشده هستند، که این حالت برای نمونه بدون افزودنی وجود نداشت.

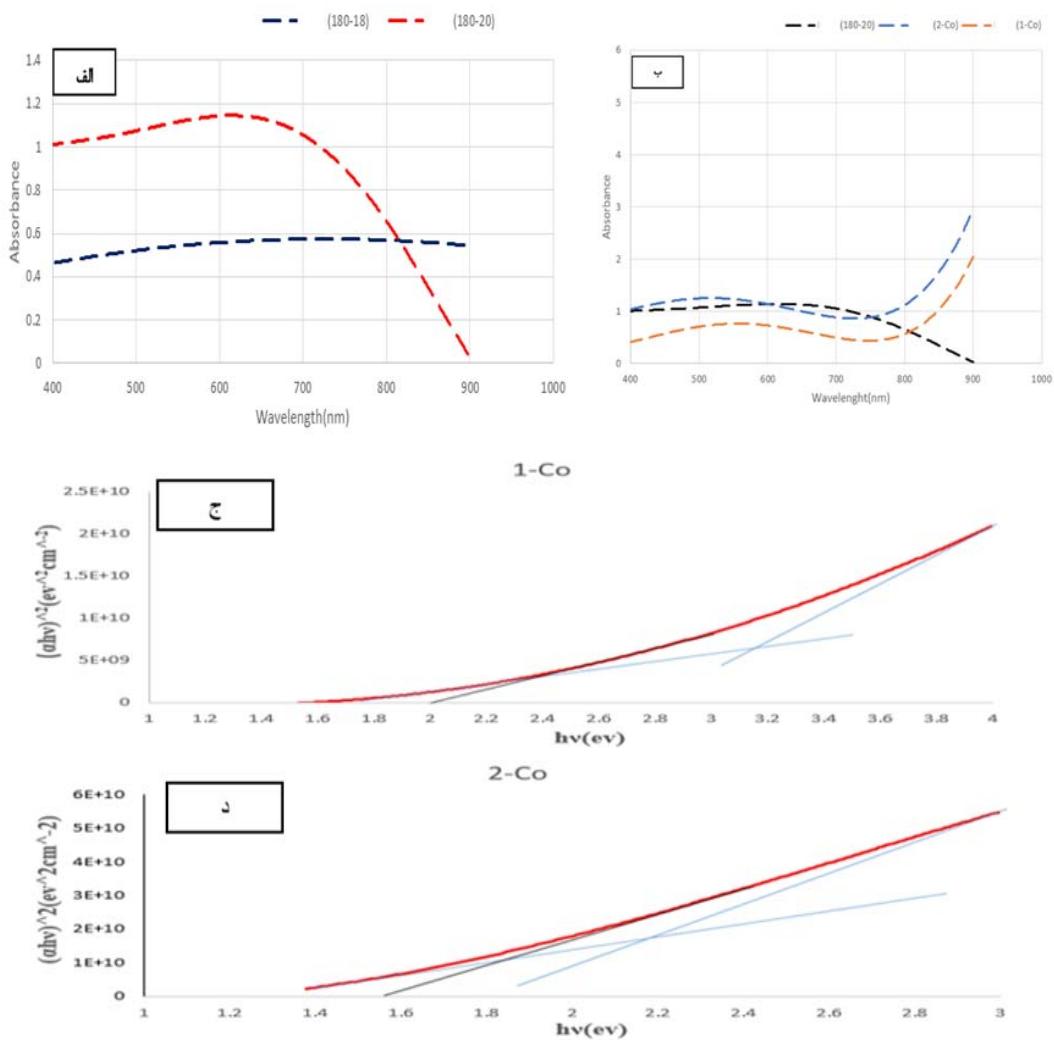
تصاویر FE-SEM به دست آمده در شکل (۴) از نمونه (C0-2) سنتز شده در مدت زمان ۲۰ ساعت، نشان می‌دهند ذرات از حالت صفحه‌ای و پولکی شکل خارج شده‌اند و به حالت کلوخه‌ای شده شدید و با اشکال نامنظم قابل مشاهده هستند.

با توجه به این موضوع که مورفلوژی سطح در حال رشد خشن است، منجر به افزایش زبری سطح ذرات و درنتیجه کاهش پراکندگی نور و افزایش جذب خواهد شد. علت تشکیل این ساختار گل- شکل را می‌توان در درجه اول به تمایل رشد صفحه‌ای ذرات CIS با ساختار کالکوپریت و در درجه دوم به ماهیت جوانه‌زنی و رشد ذرات در روش هیدروترمال مربوط دانست. تشکیل ذرات با مورفلوژی گل- شکل به این علت است که در زمان‌های اویله هیدروترمال ذرات ریز CIS در مقیاس وسیعی تشکیل می‌شوند. این ذرات به علت قطبی بودن حلال (آب) و باردار بودن ذاتی تمایل شدیدی به آگلومره شدن و کاهش انرژی سطحی خود دارند و با گذر زمان سایز این ذرات افزایش می‌یابند. سپس ذرات میکرونی با سطح زبر و زخت پدید می‌آید. با



مورفولوژی سطح در حال رشد خشن است، منجر به افزایش زبری سطح ذرات و در نتیجه کاهش پراکندگی نور و افزایش جذب خواهد شد، که این موضوع در نمودار جذب نمونه حاوی ۰/۲ کبالت هم مشاهده می شود.

نمونه‌ی خالص برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی، مناسب‌تر است. اما در مقایسه نمونه خالص و نمونه ۰/۱ کبالت با نمونه ۰/۰ کبالت، نمونه‌ی حاوی ۰/۰ کبالت دارای خواص نوری بهتر برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی است. با توجه به این موضوع که



شکل ۵- (الف) مقایسه میزان جذب دو نمونه سنتز شده به مدت ۱۸ و ۲۰ ساعت ب) طیف جذب نمونه‌های سنتز شده $x = 0/2$ و $x = 0/1$ و مقایسه سه نمونه ۰-۲۰ و ۱- Co و ۱- $\text{Co}_{1-x}\text{CuIn}_x\text{S}_2$ شده (ب) $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$





سطح در حال رشد خشن است، منجر به افزایش زبری سطح ذرات و در نتیجه کاهش پراکندگی نور و افزایش جذب خواهد شد، که این موضوع در نمودار جذب نمونه‌ی افزودنی (۲-Co) هم مشاهده می‌شود.

مراجع

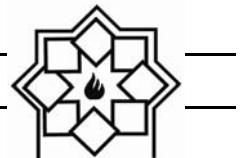
- [1] Luque, A. and Hegedus, S. eds., 2011. Handbook of photovoltaic science and engineering. John Wiley & Sons.
- [2] Robbins, M., Phillips, J.C. and Lambrecht Jr, V.G., 1973. Solid solution formation in systems CuMIIIX₂-AgMIIIX₂ where MIII=Al, Ga, In and X₂=S, Se. Journal of Physics.
- [3] Cui, Y., Zhang, Z., Du, X., Liu, W., Deng, Y., Liu, S. and Wang, G., 2016. Solution process for fabricating CuIn 0.9 R 0.1 (S,Se)₂ (R= Al, Ni, Co)/CdS p-n junctions and their applications in solar cells. New Journal of Chemistry, 40(2), pp.1878-1881.
- [4] Aldakov, D., Lefrançois, A. and Reiss, P., 2013. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications. Journal of Materials Chemistry C, 1(24), pp.3756-3776.
- [5] Kolny-Olesiak, J. and Weller, H., 2013. Synthesis and application of colloidal CuInS₂ semiconductor nanocrystals. ACS applied materials & interfaces, 5(23), pp.12221-12237.
- [6] Chang, R.P. and Perng, D.C., 2013. Nanostructured Cu (In,Al) Se₂ near-infrared photodetectors. Thin Solid Films, 529, pp.238-241.
- [7] Silvester, E.J., Healy, T.W., Grieser, F. and Sexton, B.A., 1991. Hydrothermal

جدول ۱- اطلاعات ثابت شبکه و شکاف انرژی در دمای اتاق برای نمونه‌های با افزودنی کبالت

کد نمونه	$a=b(\text{\AA})$	$(c)\text{\AA}$	E_g (eV)
۱۸۰-۲۰	۵/۵۲	۱۱/۱۱	۱/۵۴
۱-Co	۵/۴۸	۱۰/۸۴	۱/۹۲
۲-Co	۵/۵۰	۱۰/۹۱	۱/۵۶

۵- نتیجه‌گیری

نمونه سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال توسط کلرید مس، کلرید ایندیوم و تیواوره با ترکیب آب دیونیزه در دمای ۱۸۰°C و به مدت ۲۰ ساعت، سبب تشکیل ساختار تک فاز CIS، با حداقل فازهای جانبی و اندازه بلورک ۳۲ nm شد که لبه جذب آن حوالی ۹۰۰ nm و طول موج انرژی جذب آن ۶۷۰ nm و در محدوده‌ی مرئی است. افزایش زمان سنتز (۴-۲۰ ساعت) باعث تقویت فاز کالکوپیریت در مقایسه با فاز شبه پایدار ورتزیت می‌شود. با افزایش کبالت، طول موج انرژی جذب برای نمونه‌ی ۱۰٪ افزودنی (Co-۱) در محدوده‌ی ۶۵۰-۶۰۰ nm مشاهده شد که نسبت به نمونه خالص (۲۰-۱۸۰) به سمت طول موج‌های کمتر انتقال یافته است و میزان شکاف انرژی افزایش یافت و به مقدار ۱/۹۲ eV رسید با افزایش کبالت، کاهش شکاف انرژی از ۱/۹۲ eV به ۱/۵۶ eV مشاهده شد که این کاهش شکاف انرژی میتواند مربوط به ایجاد ترازهای فرعی در نزدیکی لبه‌ی جذب باشد. نمونه‌ی ۲۰٪ افزودنی (۲-Co) دارای خواص نوری بهتر برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی است. با توجه به این موضوع که مورفولوژی



- and room temperature ferromagnetism. RSC Advances, 6(23), pp.19430-19436.
- [15] Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L. and O'Connor, C.J., 2004. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. Chemical reviews, 104(9), pp.3893-3946.
- preparation and characterization of optically transparent colloidal chalcopyrite (CuFeS_2). Langmuir, 7(1), pp.19-22.
- [8] Yoshimura, M. and Byrappa, K., 2008. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. Journal of Materials Science, 43(7), pp.2085-2103.
- [9] Wang, Q., Pan, D., Jiang, S., Ji, X., An, L. and Jiang, B., 2006. A solvothermal route to size-and shape-controlled CdSe and CdTe nanocrystals. Journal of Crystal Growth, 286(1), pp.83-90.
- [10] Nyari, T., Barvinschi, P., Baieş, R., Vlažan, P., Barvinschi, F. and Dékány, I., 2005. Experimental and numerical results in hydrothermal synthesis of CuInS_2 compound semiconductor nanocrystals. Journal of Crystal Growth, 275(1-2), pp.e2383-e2387.
- [11] Guo, J., Chang, G., Zhang, W., Liu, X. and He, Y., 2016. Facile synthesis of CuInS_2 nanoparticles using different alcohol amines as solvent. Chemical Physics Letters, 647, pp.51-54.
- [12] Suchanek, W.L., Lencka, M.M. and Rimann, R.E., 2004. Hydrothermal synthesis of ceramic materials. In Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures (pp. 717-744).
- [13] Khanaki, A., Abdizadeh, H. and Golobostanfar, M.R., 2013. Effects of process parameters on the synthesis and characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ nanopowders produced by new modified solvothermal method. Materials Science in Semiconductor Processing, 16(6), pp.1397-1404.
- [14] Shen, J., Wang, C., Xu, S. and Cui, Y., 2016. Synthesis of nontoxic Co: $\text{CuInS}_2@ZnS$ nanocrystals with both fluorescence

سنتز نانو ذرات کامپوزیتی مزومتخلخل TiO_2 - CuO به روش سل-ژل و بررسی خواص ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مریم احمدی^۱، بهزاد کوزه‌گر کالجی^{۲*}^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران^۲دانشیار و عضو هیات علمی دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایرانp.kaleji@malayeru.ac.ir

چکیده:

با توجه به اهمیت روز افزون فتوکاتالیست در زمینه تصفیه پساب‌های صنعتی، در این پژوهش نانو ذرات کامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیوم-اکسید مس (TC) به روش سل ژل سنتز شد. تترابوتیل اورتونیتانات (TBT)، نیترات مس ۳ آبه و اتانول به ترتیب به عنوان پیش ماده اکسید تیتانیوم، اکسید مس و حلال استفاده گردید. جهت شناسایی فازهای تشکیل شده و سطح ویژه نمونه‌ها از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و BET استفاده شد. همچنین جهت بررسی خواص فتوکاتالیستی-نوری از طیف سنجی مرئی-فرابنفش (VIS-UV)، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) برای بررسی ویژگی‌ها ساختاری شامل مورفولوژی و اندازه ذرات استفاده شد. نتایج آنالیز BET و XRD نشان می‌دهد که کامپوزیت تیتانیا (TiO_2)-اکسید مس (CuO)، اندازه بلورک‌ها کاکهش و سطح ویژه افزایش یافته است. همچنین نتایج آنالیز XRD MAP-EDX حضور اکسید مس، دی‌اکسید تیتانیوم را در نانوکامپوزیت تایید کرد. سطح ویژه (BET) برای نمونه مزومتخلخل تیتانیایی خالص برابر با $285\text{ m}^2/\text{g}$ و کامپوزیت تیتانیا-اکسید مس $163/2\text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. نمونه تیتانیا خالص (T) دارای لبه جذب $365/7\text{ eV}$ نانومتر با انرژی شکاف نوار $3/39\text{ eV}$ و نمونه مزومتخلخل تیتانیا-اکسید مس با طول موج لبه جذب 375 nm دارای انرژی شکاف نواری $2/30\text{ eV}$ می‌باشد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات تا حدودی آکلومره بوده و اندازه ذرات نمونه کامپوزیتی $15-10\text{ نانومتر می‌باشد}$.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۸

پذیرش: ۳۰ مهر ۱۳۹۹

کلیدواژه:

نانو ذرات کامپوزیتی، مزومتخلخل، دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید مس، سل-ژل، خواص فتوکاتالیست، خواص نوری.

۱- مقدمه

فتوکاتالیست‌ها شده است. فتوکاتالیست‌ها جزء آن دسته از کاتالیست‌هایی هستند که با تابش نور فعال شده و آلینده های موجود در هوا یا آب را به مواد کم ضرر مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌کنند [۱]. در میان تمامی فتوکاتالیست

افزایش روز افزون آلاینده‌های گازی و آبی در سال‌های اخیر، منجر به توسعه‌ی زمینه‌های مطالعاتی و کاربردی



احیاکننده قوی برای مواد باشند. بنابراین تولید الکترون‌ها و حفره‌ها مراکز فعالیت کاتالیست را ایجاد می‌کنند [۱، ۴]. فعالیت فتوکاتالیستی TiO₂ تحت تابش نور ماوراء بنسخ افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و از آنجایی که نور ماوراء بنسخ قسمت اندکی از طیف تابشی دریافتی از خورشید را تشکیل می‌دهد، افزایش حساسیت این ماده و گسترش آن به طیف مرئی بازدهی فتوکاتالیستی آن را افزایش می‌دهد. هر روشی که بتواند پاسخ طیفی TiO₂ را از بخش ماوراء بنسخ به طول موج‌های بلندتر انتقال دهد در این زمینه مفید خواهد بود. جفت کردن TiO₂ به یک ماده نیمه‌هادی با انرژی شکاف کمتر می‌تواند منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی و کنش نوری شود. به عبارت دیگر با جفت کردن دو نیمه‌هادی به صورت کامپوزیت به دلیل افزایش جای خالی و نواقص سطحی یک سطح شکاف جدید در کامپوزیت ایجاد می‌شود که موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌گردد. هنگامی که نیمه‌هادی با انرژی شکاف کمتر جفت شده به نانوذره‌ی TiO₂ در معرض نور مرئی قرار می‌گیرد، الکترون‌های واکنشگری تولید می‌کند که می‌توانند از درون نیمه‌هادی به نانوذره‌ی TiO₂ غیرفعال انتقال یابند [۸]. با اتصال دو نیمه‌هادی، فعالیت نوری TiO₂ به طول موج‌های نور مرئی گسترش می‌یابد. همچنین اتصال TiO₂ به یک نیمه‌هادی، به دلیل اینکه سطح جدید در انرژی شکاف نواری تیتانیم ایجاد شده، ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره را کاهش می‌دهد [۸].

نیمه‌هادی‌ها و اکسیدهای فلزی رایجی که با TiO₂ جفت می‌شوند عبارتند از: CdS، PW₁₂O₄₀، Cs_xH_{3-x} [۸، ۹، ۱۰، ۱۱]

های موجود، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂-T) یکی از مهمترین نیمه‌هادی‌ها با خاصیت فتوکاتالیستی بالا است که به دلیل خواص منحصر به فردی چون پایداری شیمیایی و نوری، قیمت ارزان، عدم انحلال در آب، غیر سمی بودن و ... بسیار مورد توجه می‌باشد. دی-اکسید تیتانیوم جزء ۵۰ ترکیب شیمیایی قابل دسترس می‌باشد که این امر موجب می‌گردد تا برای مدت زمان طولانی به وفور و قیمت مناسب بتوان از آن استفاده کرد [۲]. دی‌اکسید تیتانیوم دارای سه فاز آناتاز^۱، روتایل^۲ و بروکیت^۳ است. آناتاز و روتایل ساختار تتراگونال و بروکیت ساختار بلورین اورتورمیک دارد [۳، ۴]. در میان ساختارهای متعدد دی‌اکسید تیتانیوم، آناتاز خصوصیات نوری [۵] و آنتسی باکتریال [۷] و نیز روتایل ثابت ترمودینامیکی بهتری نسبت به دیگر فازها از خود نشان داده‌اند [۵، ۶].

دی‌اکسید تیتانیم نیمه‌رسانای نوع n با انرژی شکاف نواری^۴ حدود ۳ eV است. این مقدار انرژی در ناحیه انرژی نور ماوراء بنسخ (UV)^۵ واقع است. بنابراین جذب نور ماوراء بنسخ ($\lambda < 400\text{ nm}$) باعث انتقال الکترون از باند ظرفیت^۶ به باند هدایت^۷ و برانگیخته شدن اتم‌های دی‌اکسید تیتانیوم می‌شود. انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت باعث ایجاد حفره^۸ در نوار ظرفیت می‌شود و این حفره‌ها می‌توانند موجب اکسیداسیون مواد مختلف و الکترون‌های باند هدایت نیز

^۱ Anatase

^۲ Rutile

^۳ Brookite

^۴ Band gap energy (E_g)

^۵ Ultra-Violet (UV)

^۶ Valance Band (VB)

^۷ Conduction Band (CB)

^۸ Hole



توجه به آنالیز XRD که بر روی نمونه‌ها انجام شد، اگرچه هر سه دما فاز مورد نظر (آناتاز) را ایجاد نموده است و اثری از فاز روتایل در ساختار کریستالی پوشش تیتانیا نمی‌باشد اما به علت بهتر بودن یک دما نسبت به دو دمای دیگر، احتمالاً بلورینگی بالاتر فاز آناتاز در این دما نسبت به دو دمای دیگر بوده است که با گزارش‌های مولفین نیز مطابقت دارد [۱۶]. اکسید مس از نیم‌رساناهای ذاتی نوع P با دو فاز شناخته شده می‌باشد: Cu_2O و یک فاز شبه پایدار Cu_4O_3 که ترکیب میانی بین دو ترکیب قبلی است، که به دلیل کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. CuO با انرژی شکاف نواری باریک $1/2-2/1 \text{ eV}$ دارای ساختار مونوکلینیک، با شفافیت جزیی در محدوده نور مرئی بشمار می‌آید [۱۷]. این ماده در آب نامحلول و در اسید و هیدروکسید آمونیوم قابل حل می‌باشد. لایه‌های نازک این ماده غالباً دارای رنگ قهوه‌ای تیره و متمایل به سیاه است. این تیرگی ناشی از باریکی انرژی شکاف نواری و گذارهای مستقیم بین نواری می‌باشد [۱۸]. این امر موجب جذب بالای نور مرئی شده و می‌تواند در قطعات اپتیکی نظیر سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرد.

اکسید مس (CuO) به دلایل نظیر فراوانی ماده اولیه، غیرسمی بودن، تولید آسان و توانایی تغییر و بهینه سازی خواص فیزیکی آن با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق نانو ذرات کامپوزیتی مزومتلخلخل TiO_2-CuO با روش ساده سل-ژل بدون اضافه کردن افزودنی (سورفکتانت)، سنتز شده و خواص ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی نانو ذرات مزومتلخلخل نمونه‌ها در دماهای مختلف بررسی شده است.

دو فاکتور اندازه ذرات و ساختار بلوری، در فعالیت فتوکاتالیستی اهمیت دارند. شکل و اندازه ذرات با توجه به اثری که بر روی سطح ویژه پودر دارد، خاصیت فتوکاتالیستی تیتانیا را شدیداً تحت تاثیر قرار می‌دهند. به همین علت محققان به فکر تهیه پودرهای متخلخل با سطح ویژه بسیار بالا افتادند. پس از ساخت پودرهای مزومتلخلخل^۱ برای اولین بار توسط یینگ^۲ و آتونلی^۳ که با استفاده از یک سورفکتانت فسفری تهیه شده، روش‌های مختلفی برای ساخت ذرات مزومتلخلخل ابداع شده است [۱۲]. بر اساس تقسیم بندی IUPAC مواد مزومتلخلخل دارای قطره حفره ۲ تا ۵۰ نانومتر هستند. از خواص این پودرهای سطح ویژه بسیار بالا و توزیع یکنواخت اندازه حفره‌های درون ذرات است [۱۳]. تجربیات آزمایشگاهی کوشیتانا^۴ و همکاران نشان داده است که تهیه پودرها به صورت مزومتلخلخل خواص فتوکاتالیستی آن‌ها را تا چندین برابر افزایش می‌دهد [۱۴]. فاکتور بلورینگی یکی از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار بر فرآیند فتوکاتالیستی بوده است. کالجی و همکاران [۱۵] در تحقیقات خود به بررسی اثر دمای کلسیناسیون در رفتار فتوکاتالیستی پوشش‌های نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم بر زیرلایه پرسلانی پرداختند.

نتایج حاصل، با توجه به اینکه دمای کلسیناسیون بر تشکیل ساختار بلوری تیتانیا (آناتاز یا روتایل) تاثیرگذار است و ساختار بلوری تیتانیا یکی از فاکتورهای موثر در فرآیند فتوکاتالیستی می‌باشد، به همین خاطر^۳ نمونه در شرایط بهینه و با تغییر دمای کلسیناسیون آماده‌سازی شده و با

^۱ Mesoporous^۲ Ying^۳ Antonelli^۴ Koshitani



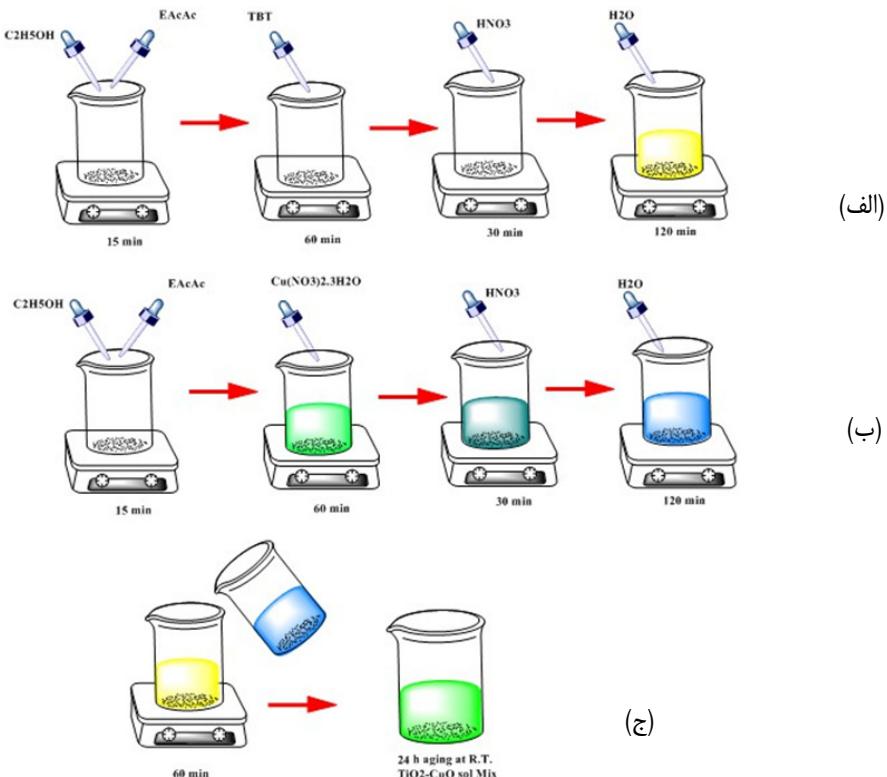
۲- فعالیت‌های تجربی

استفاده شد. از نیترات مس آبدار $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = 241.6 \text{ g/mol}$ به عنوان

پیش ماده اکسید مس استفاده شد. تمامی مواد اولیه از محصولات شرکت مرک بوده است.

برای تهیه سل تیتانیا و اکسید مس، ابتدا به میزان ۲۰ میلی لیتر اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $M = 46.07 \text{ g/mol}$) با $2/5$ میلی لیتر اتیل استواستات با همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد و در مرحلهٔ بعد به میزان $1/10$ مول از پیش ماده (آلکوکسید تیتانیوم (TBT)، نیترات مس آبدار) را به آرامی به محلول بالا اضافه می‌کنیم. محلول ذکر شده به مدت ۱ ساعت همزده می‌شود تا کاملاً یک محلول هموژن و یکنواختی حاصل شود.

با توجه به روش مورد استفاده در این تحقیق (روش سل-زل: شکل ۱)، از تتررا بوتیل اورتوتیتانات ($\text{TBT} = \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $M = 130/14 \text{ g/mol}$) به عنوان پیش‌ماده تیتانیوم و اتیل استواستات به عنوان پایدار کننده سل (۱) از $(\text{EAcAc})_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, $M = 130.14 \text{ g/mol}$) از اتانول مطلق به عنوان حلال، از اسید نیتریک (HNO_3 , $M = 63.01 \text{ g/mol}$) به عنوان کاتالیزور جهت کنترل سرعت کنداسیون و ممانعت از ژلاسیون سریع سل، آب ۲ بار تقطیر به عنوان عامل هیدرولیز



شکل ۱- شماتیک (الف) تهیه سل تیتانیا، (ب) سل اکسید مس، (ج) سل تیتانیا - اکسید مس



سطح ویژه پودر حاصل از سنتز نانوذرات از دستگاه BET مدل Belsorp mini ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. برای بررسی خواص فتوکاتالیستی نانوذرات و محاسبه درصد تجزیه شدن آلایینده رنگی MB، از دستگاه UV-VIS ساخت شرکت spekol-2000 ساخت آلمان مورد استفاده قرار گرفت. قابل ذکر است که سرعت واکنش‌های فتوکاتالیستی بر سطح نانوذرات سنتز شده با استفاده از معادله شبیه مرتبه اول زیر بیان می‌شود:

$$\ln(C_0/C) = Kt \quad (1)$$

در این معادله C_0 غلظت متیلن بلو در لحظه شروع، C غلظت متیلن بلو در لحظه t، K ثابت سرعت واکنش فتوکاتالیستی و t زمان انجام واکنش است. با رسم نمودار $\ln(C_0/C)$ بر حسب t و محاسبه شیب آن، می‌توان K را محاسبه نمود [۱۵].

درصد تجزیه شدن محلول رنگی در حضور نانوکامپوزیت تیتانیا-اکسید مس نیز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شده است [۱۵].

$$d (\%) = (1 - A_t/A_0) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه، A_0 جذب اولیه محلول آلایینده بدون تابش UV-Vis در لحظه $t_{\text{irr}}=0$ مقدار جذب محلول آلایینده بعد از زمان‌های تابش معین می‌باشد. برای بدست آوردن A_t ، از داده‌های اسپکتروفوتومتری استفاده شده است.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- آنالیز XRD

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه خالص دی اکسید تیتانیوم (۲-الف) بهمراه نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ (ب) که به روش سل ژل در دمای 350°C به مدت ۱ ساعت

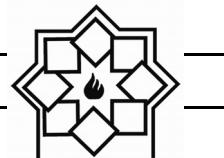
در ادامه، ۰/۴۵ میلی لیتر اسید نیتریک (HNO_3) اضافه شده و در ادامه بعد از ۳۰ دقیقه همزدن، ۱/۸ میلی لیتر آب ۲ بار تقطیر به آن اضافه می‌کنیم و مجدد به مدت ۱ الی ۲ ساعت عملیات همزدن را انجام می‌دهیم و بعد ۲۴ ساعت در محیط آزاد قرار می‌دهیم تا فرآیند هیدرولیز تکمیل شود. در انتهای ۲۴ ساعت استراحت به هردو سل، سل زرد رنگ تیتانیا به همراه سل آبی رنگ اکسید مس به دست می‌آید. سل اکسید مس را به آرامی به سل تیتانیا افزوده و ۱ تا ۲ ساعت هم زده تا یکنواخت شود. در ادامه مخلوط بدست آمده از دو سل (T85-C15) را بر روی همزدن مغناطیسی قرار داده و تحت دمای ۸۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می‌دهیم تا بصورت ژل خشک شده نمایان گردد. سپس نمونه‌های خشک شده را برای عملیات کلسیناسیون به کوره انتقال داده و در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد کلسیناسیون انجام شد. برای مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها، از ماده آلایینده رنگی متیلن بلو (MB، شرکت مرک) جهت تست تخریب به کار برده شد.

۳- روش‌های مشخصه‌یابی نانوذرات

برای تعیین ساختار فازی و میزان بلوری شدن نانوذرات سنتز شده از دستگاه XRD^۱ ساخت شرکت Unisantis آلمان مدل XMD300 (45 KV) با طول موج $1/54\text{\AA}$ در محدوده زاویه $2\theta=20-80$ استفاده شد.

مورفولوژی ذرات نانوکامپوزیت سنتز شده با دستگاه FESEM میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی MIRA3- TESCAN بررسی گردید. جهت بررسی

^۱ X-Ray Diffraction



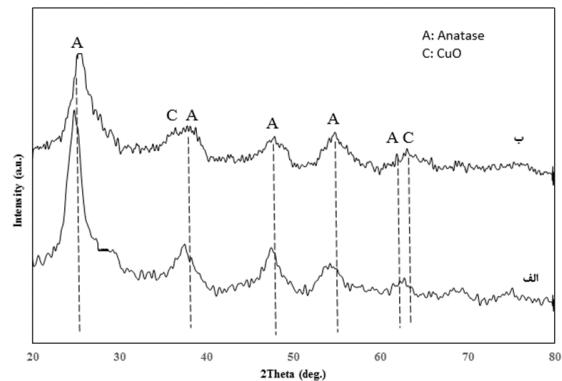
به مدت ۱ ساعت با بزرگنمایی ۲۰۰ هزار را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی، نانوذرات شامل ذرات با ابعاد نانومتری در محدوده ۲۵-۳۰ نانومتر برای ذرات تیتانیایی خالص (۳-الف) و در محدوده ۱۰-۱۵ نانومتر برای ذرات کامپوزیتی (TiO_2-CuO) می‌باشد. ریز ساختار هر دو نمونه یکنواخت و مورفولوژی ذرات تا حدودی شبیه کروی و آگلومره می‌باشد. در حقیقت با کاهش اندازه دانه نمونه کامپوزیتی TiO_2-CuO جاذبه افزایش می‌یابند و بنابراین نانوذرات تمایل بیشتری برای نزدیک شدن به یکدیگر پیدا می‌کنند و این امر تا حدودی منجر به آگلومره شدن آن‌ها می‌شود. ذرات TiO_2-CuO در مقایسه با ذرات TiO_2 ریزتر هستند. شکل ۴ آنالیز نقشه توزیع عناصر نمونه TiO_2-CuO را نشان میدهد. مشاهده می‌شود تمام عناصر با هموژینیته بالای در نمونه پخش شده‌اند و همپوشانی خوبی دارند.

۳-۴- آفالیز سطح ویژه

سطح ویژه ذرات و قطر حفرات برای نمونه‌های T و TC کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد با استفاده از ایزوترم جذب-واجدب نیتروژن در شکل ۵ مورد ارزیابی قرار گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده، ایزوترم جذب-واجدب نانوذرات سنتز شده بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک از نوع IV بوده که بر این اساس ماده سنتزی از نوع مزومتخلخل است [۲۰، ۱۹]. نمودارهای هیسترزیس در شکل ۵-الف شامل مزومتخلخل و ماکرومتشخطل می‌باشد.

حلقه هیسترزیس در نمونه TiO_2 خالص دارای ایزوترم

کلسینه شده، را نشان می‌دهد. در شکل ۲-الف پیک‌هایی که مشاهده شده است مربوط به نمونه با کد مرجع با شماره ۲۱-۱۲۷۲ تطابق دارد که در زوایای بلوری $\frac{25}{3}$ ، $\frac{48}{1}$ ، $\frac{62}{1}$ و $\frac{37}{8}$ با صفحات بلوری به ترتیب (101) ، (211) و (213) از فاز آناتاز می‌باشد.

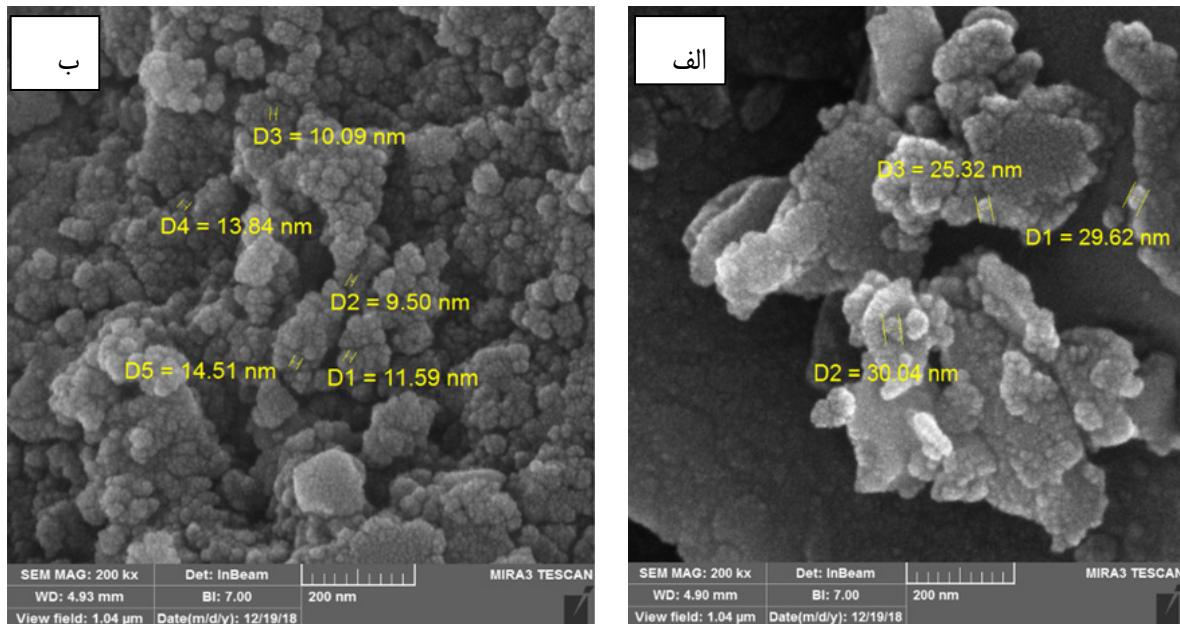
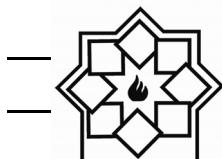


شکل ۲- الگو پراش اشعه ایکس (الف) نمونه دی‌اکسید تیتانیوم (ب) نانوکامپوزیت TiO_2-CuO کلسینه شده در دمای $350^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت.

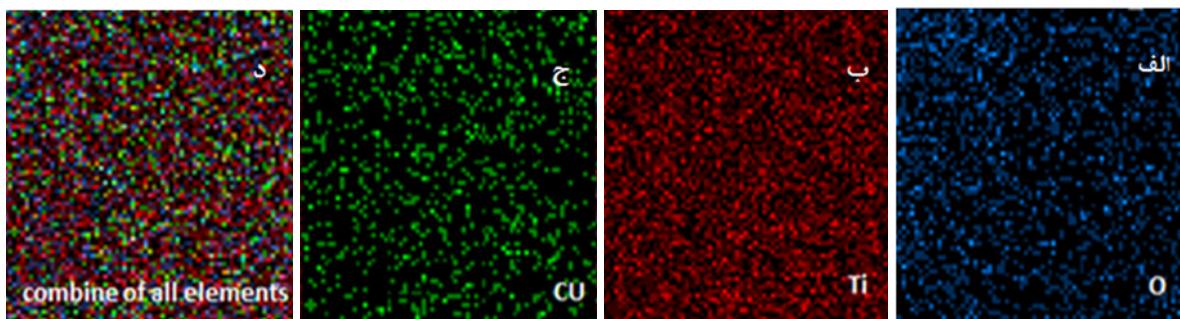
الگوی پراش اشعه ایکس در نمونه نانوکامپوزیت TiO_2-CuO (۲-ب) علاوه بر حضور فاز آناتاز با شدت کمتر نسبت به نمونه خالص تیتانیا، پیک‌های مربوط به اکسید مس در زوایای بلوری $\frac{36}{2}$ و $\frac{62}{3}$ با صفحات بلوری به ترتیب $(11\bar{1})$ و $(\bar{1}\bar{1}3)$ تشکیل شده که با کارت مرجع با شماره ۴۸-۱۵۴۸ مطابقت دارد.

۴-۲- میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل FESEM میدانی

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نانوذرات تیتانیایی خالص (۳-الف) و نانوذرات کامپوزیتی TiO_2-CuO (۳-ب) کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۳- (الف) نانوذرات TiO_2 - CuO کامپوزیتی در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت.



شکل ۴- آنالیز عنصری مربوط به نانوکامپوزیت مزومتخلخل TiO_2 - CuO (الف) توزیع عنصر O، (ب) توزیع عنصر Ti، (ج) توزیع عنصر Cu، (د) ترکیب همه عناصر.

اندازه ۲-۵۰ nm است [۲۰، ۲۱]. همچنین ایزوترم واجذب برای اندازه‌گیری توزیع اندازه حفرات با استفاده از روش ۲BJH تعیین شد. در حالت مزومتخلخل به دلیل حضور تخلخل‌ها، نیتروژن درون ماده حبس شده و منحنی برگشت مشابه منحنی رفت نخواهد بود. این مطلب موجب تشکیل

مطابق با طبقه‌بندی BDDT^۱ نوع H4 است که نشان دهنده حضور درصد بالاتری از حفرات مزومتخلخل با اندازه ۲-۵۰ nm و درصد کمتری حفرات ماکромتخلخل است. همچنین در شکل ۵-ج حلقه هیستوزیس در نمونه TC ار نوع H2 نشان دهنده حضور حفرات مزومتخلخل با

^۱ Barret-Joyner-Halende

^۱ Brunauer, Deming, and Teller

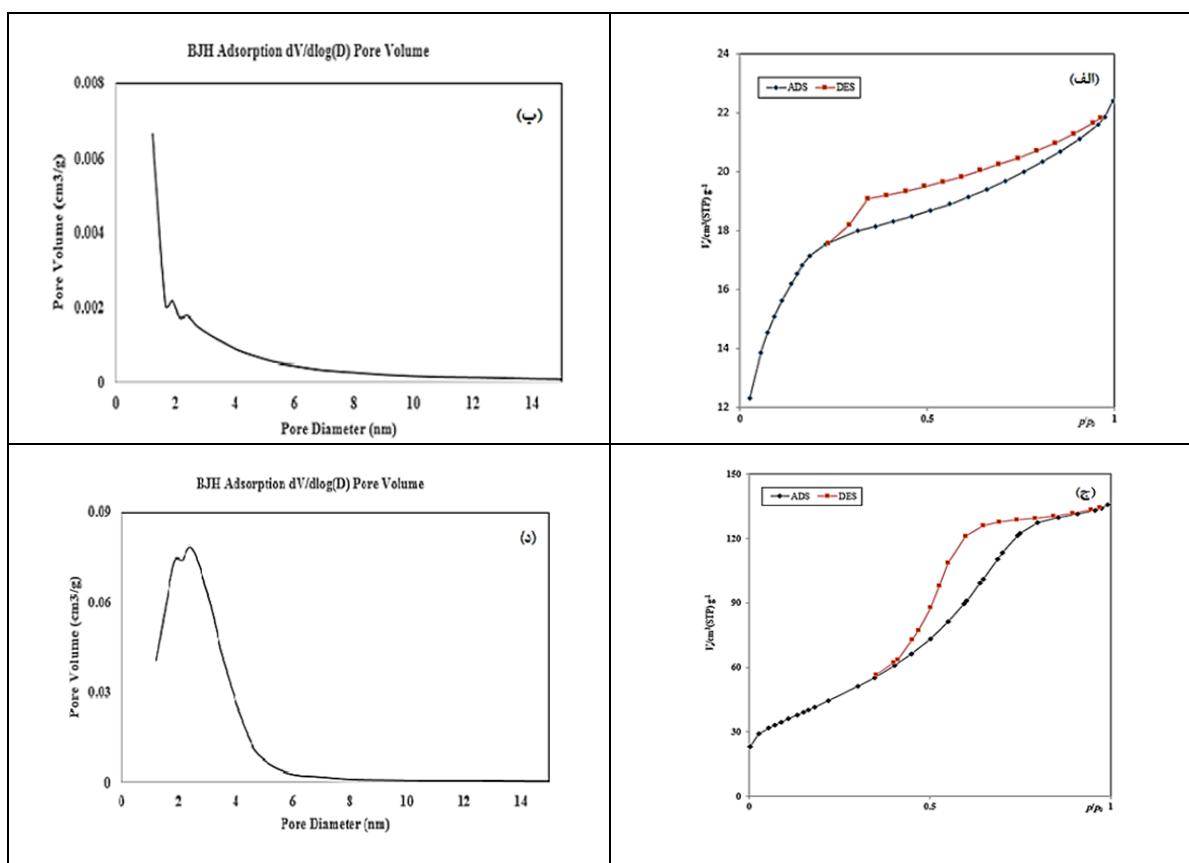


۴-۴- از رژی شکاف نواری (Eg=Band gap Energy)

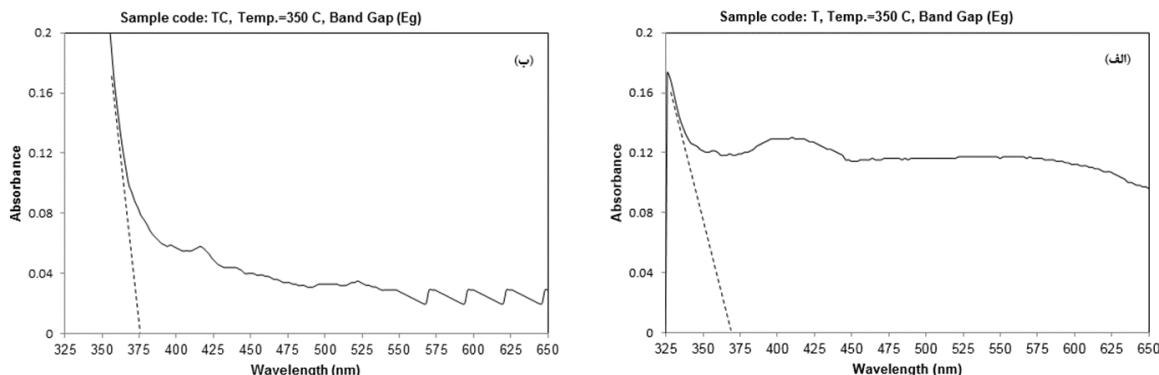
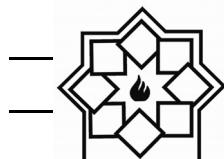
همانطور که قبلاً ذکر شد، با اتصال دو نیمه‌هایی به صورت کامپوزیت به دلیل افزایش جای خالی و نواقص سطحی، یک سطح شکاف جدید در کامپوزیت ایجاد می‌شود. در شکل ۶ طیف جذبی دو نمونه T (الف) و TC (ب) کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. نمونه TC دارای لبه جذب بالاتری نسبت به نمونه T بوده و متناظر با آن از انرژی شکاف نواری کمتری برخودار می‌باشد.

یک حلقه هیسترزیس در منحنی می‌شود. هرچقدر حلقه تشکیل شده وسیع‌تر باشد، می‌توان نتیجه گرفت توزیع قطر حفرات بیشتر و قطر متوسط حفرات بزرگ‌تر است [۲۳]. هر چه تعداد حفرات در نمونه بیشتر باشد، حلقه هیسترزیس بازتر می‌شود.

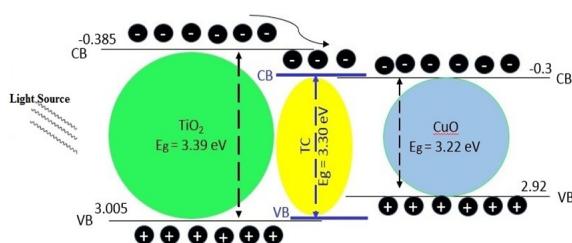
قطر متوسط حفرات نانو ذرات تیتانیای خالص (شکل ۵-ب) و نانو ذرات کامپوزیتی (شکل ۵-د) به ترتیب $2/228$ نانومتر و $5/144$ نانومتر می‌باشد. طبق شکل ۵، سطح ویژه برای نمونه مزو متخلخل تیتانیای خالص برابر با $60/285 \text{ m}^2/\text{g}$ و کامپوزیت تیتانیا - اکسید مس $2/163 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد.



شکل ۵- (الف) ایزوترم جذب-واجذب نمونه TiO_2 (ب) منحنی توزیع اندازه حفرات نمونه TiO_2 (ج) ایزوترم جذب-واجذب نمونه TiO_2 - CuO (د) منحنی توزیع اندازه حفرات نمونه TiO_2 - CuO



شکل ۶- (الف) طیف جذب UV-Vis نانوذرات تیتانیا خالص (T) و (ب) کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم- اکسید مس (TC).



شکل ۷- شماتیکی از انرژی شکاف نواری نانوذرات سنتز شده و نانو کامپوزیت $\text{CuO}-\text{TiO}_2$.

۴-۵- بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات مزو متخلخل

شکل ۸ درصد تخریب آلاینده متیلن بلو در حضور نانوذرات T و TC در اثر تابش نور مرئی و فرابنفش به مدت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. ترکیبی از فاز آناتاز و روتایل که در آن نسبت آناتاز به روتایل بیشتر باشد فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری از خود نشان می‌دهد. حضور مقدار کمی فاز روتایل به دلیل انتقالات الکترونی بین فازهای بلوری که منجر به کاهش ترکیب الکترون- حفره می‌گردد، کارایی کاتالیست را بالا می‌برد [۲۶].

نمونه تیتانیا خالص (T) دارای لبه جذب ۳۶۵/۷ نانومتر با انرژی شکاف نواری ۳/۳۹ eV و نمونه مزو متخلخل تیتانیا- اکسید مس با طول موج لبه جذب ۳۷۵ نانومتر دارای انرژی شکاف نواری ۳/۳۰ eV می‌باشد که با توجه به رابطه‌ی ۳، انرژی شکاف نواری مربوط به نمونه‌ها محاسبه شده است.

طول موج لبه جذب بر حسب نانومتر، E_g انرژی شکاف نواری بر حسب الکترون‌ولت می‌باشد [۲۴].

شکل ۷ شماتیکی از انرژی شکاف نواری نانوذرات سنتز شده و نانو کامپوزیت مزو متخلخل TiO_2-CuO را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه‌های ۴ و ۵ محاسبه شده‌اند. انرژی نوار ظرفیت، X الکترون‌گاتیویته‌ی TiO_2 ($X=5/81$) انرژی شکاف نواری بر حسب الکترون‌ولت، E_{CB} انرژی نوار رسانش می‌باشد [۲۵].

$$E_g (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{edge} (\text{nm})} \quad (3)$$

$$E_{VB} = X - E_e + (0.5) E_g \quad (4)$$

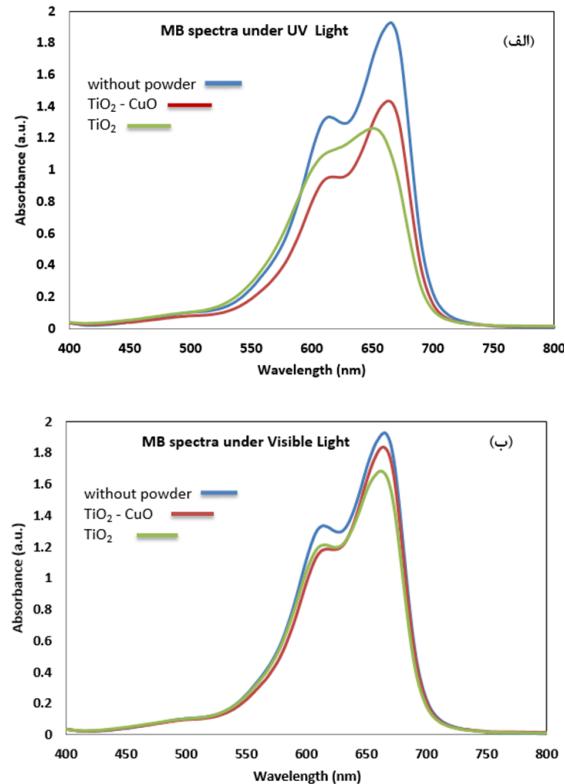
$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (5)$$



می باشد که منجر به کاهش انرژی شکاف نواری می گردد (مطابق شکل ۷). بنابراین تحت تابش نور UV انتظار می رود که درصد تجزیه شدن محلول متیلن بلو، برای نمونه تیتانیا بیشتر باشد. تحت تابش نور فرابنفش نمونه تیتانیای خالص ۴۱ درصد و کامپوزیتی ۲۵ درصد تخریب (شکل ۸-الف) نشان داده است. درصد تخریب آلایینده متیلن بلو و ثابت سرعت واکنش تحت نور مرئی و نور فرابنفش کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم - اکسید مس و تیتانیا بعد از گذشت ۶۰ دقیقه در جدول ۱ گزارش شده است. هر چند، نمونه کامپوزیتی دارای سطح ویژه بیشتر بوده و اندازه ذرات آن ریزتر می باشد اما به دلیل اینکه هر دو نمونه در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شده، که نمونه TiO_2 خالص براحتی بلوری شده اما نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ بطور کامل بلوری نشده، به همین دلیل علی رغم سطح ویژه بالاتر، درصد تخریب کمتری دارد.

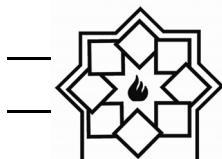
مساحت سطح مخصوص (سطح ویژه) فاکتور مهمی در به دست آوردن کارایی بیشتر خاصیت فتوکاتالیستی است، هرچه سطح ویژه بیشتر باشد در واقع اندازه ذرات کوچکتر می باشد، که این ریز بودن ذرات باعث کاهش ترکیب زوج الکترون - حفره می شود و در نتیجه اثر فتوکاتالیستی افزایش می یابد [۲۷].

همانطور که در جدول یک گزارش شده است، نمونه تیتانیای خالص تحت تابش نور مرئی درصد تخریب بالاتری نسبت به نمونه کامپوزیتی داشته است. تحت تابش نور مرئی نمونه تیتانیای خالص حدود ۱۲ درصد و کامپوزیتی حدود ۴ درصد تخریب (شکل ۸-ب) نشان داده است (جدول ۱).



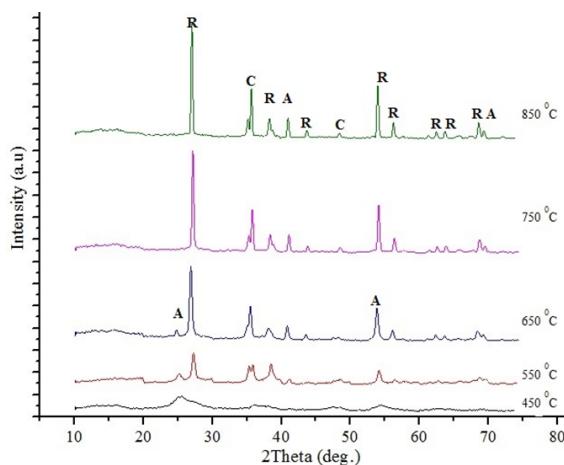
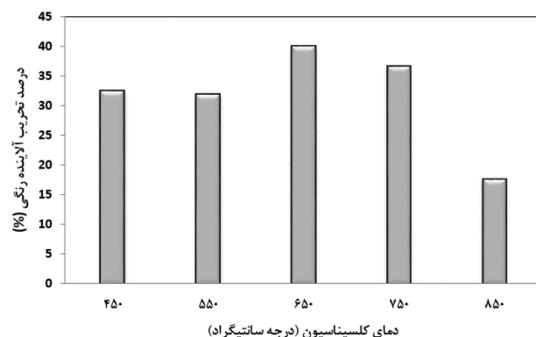
شکل ۸- تجزیه فتوکاتالیستی MB در حضور تیتانیا و کامپوزیت تیتانیا اکسید مس (الف) تحت تابش نور فرابنفش، (ب) تحت تابش نور مرئی.

در واقع در بحث و بررسی نتایج، با توجه به مطالعات انجام شده در تخریب فتوکاتالیستی، پارامترهای مختلفی چون مشخصات متالورژیکی (توزیع فاز، نوع فاز، اندازه دانه و ...) و مشخصات فوتونیک (اندازه انرژی شکاف نواری) موثر خواهند بود. درصد تخریب شدن محلول متیلن بلو بعد از یک ساعت تابش برای نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ نسبت به تیتانیا TiO_2 کمتر می باشد. هرچند ممکن است اندازه ذرات نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ نسبت به نمونه تیتانیا ریزتر و کمتر باشد که دلیل بر افزایش انرژی شکاف نواری می باشد، اما در نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ موقعیت قرار گیری باندهای طرفیت و هدایت طوری



جدول ۱ - مقایسه درصد تخریب آلاینده متیلن بلو در حضور تیتانیا و کامپوزیت تیتانیا اکسید مس تحت نور مرئی و فرابنفش.

انرژی شکاف نواری E_g (eV)	مرئی		فرابنفش		نمونه
	K(min) ⁻¹	% تخریب آلاینده	K(min) ⁻¹	% تخریب آلاینده	
۳/۳۰	۰/۰۰۰۷۸	۴/۶۲۳	۰/۰۰۴۸	۲۵/۴۵	TiO ₂ -CuO
۳/۳۹	۰/۰۰۲۲	۱۲/۸۳۱	۰/۰۰۸۸	۴۱/۳۵	TiO ₂

شکل ۹ - الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مزو متخلخل کامپوزیتی TiO₂-CuO کلسینه شده در دماهای مختلف به مدت 1h (A: آناتاز، R: روتایل، C: اکسید مس).شکل ۱۰ - تجزیه فتوکاتالیستی MB در حضور پودر مزو متخلخل کامپوزیتی TiO₂-CuO در دماهای مختلف تحت تابش نور فرابنفش.

۶-۴- بررسی دمای کلسیناسیون بر خواص ساختاری و فتوکاتالیستی نمونه TC

شکل ۹ الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه مزو متخلخل کامپوزیتی TC کلسینه شده در دماهای ۴۵۰-۵۵۰-۶۵۰- ۷۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۱ ساعت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود شدت پیک های مربوط به فازهای بلوری آناتاز و روتایل و همچنین اکسید مس افزایش یافته و پهنای پیک ها باریک تر شده است. افزایش شدت و نیز باریک شدن پیک های XRD در دمای بالا نشان دهنده بلوری شدن ذرات و رشد ذرات می باشد. بنابراین ساختار کامپوزیتی TC نظم بیشتری یافته است. با افزایش دما از شدت پیک های مربوط به فاز آناتاز کاسته شده و در مقابل پیک های مربوط به فاز روتایل شدت پیدا بیشتری یافته است. در واقع افزایش دما استحالت فازی آناتاز به روتایل را تسريع کرده است [۲۸].

طیف تجزیه فتوکاتالیستی MB در حضور پودر نانو کامپوزیتی CuO-TiO₂ تحت تابش نور فرابنفش در دماهای ۴۵۰-۵۵۰-۶۵۰-۷۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتی گراد در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



فاز دی اکسید تیتانیوم (آناتاز)، اکسید مس را نشان می‌دهد. با افزایش دما از شدت پیک‌های مربوط به فاز آناتاز کاسته شده و در مقابل پیک‌های مربوط به فاز روتایل شدت پیدا کرده‌اند، در واقع افزایش دما استحاله فازی آناتاز به روتایل را تسريع کرده است. طبق نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی ذرات به صورت کروی و محدوده اندازه ذرات $30-20$ نانومتر بوده، همچنین نتایج حاصل از آنالیز BET و FESEM نشان داد با اتصال تیتانیا با CuO به صورت کامپوزیت موجب کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح ویژه شده، که این عامل بر افزایش فعالیت فتوکاتالیستی بسیار موثر می‌باشد. اما همانطور که ذکر شد به دلیل اینکه فاکتور بلورینگی یکی از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار بر فرآیند فتوکاتالیستی بوده، احتمالاً نمونه TiO_2 - CuO بطور کامل بلوری نشده، علیرغم سطح ویژه بالاتر، درصد تخریب کمتری داشته است.

سطح ویژه برای نمونه مزو متخلخل تیتانیای خالص برابر با $m^2/g = 60/285m^2/g$ و کامپوزیت تیتانیا-اکسید مس $m^2/g = 163/2$ می‌باشد. نمونه تیتانیا خالص (T) دارای انرژی شکاف نواری $eV = 3/39$ و نمونه مزو متخلخل تیتانیا-اکسید مس دارای انرژی شکاف نواری $eV = 3/30$ در دمای 350 درجه سانتیگراد می‌باشد. بهترین شرایط فتوکاتالیستی مربوط به نمونه TC کلسینه شده در دمای $650^\circ C$ و کمترین مقدار درصد تجزیه شدن مربوط به نمونه TC کلسینه شده در دمای $850^\circ C$ می‌باشد. علت این کاهش شدید در نمونه $850^\circ C$ -TC احتمالاً به خاطر افزایش بیش از حد رشد ذرات می‌باشد که منجر به کاهش شکاف نواری (E_g) گردیده [۳۰] و تحت تابش uv خاصیت تجزیه شدن خوبی ندارد. اما در نمونه $650^\circ C$ -TC شاید بخاطر بلوری شدن بیشتر ساختار در دو فاز آناتاز و روتایل بوده و همچنین ساختار بلوری CuO در این دما نسبت به دماهای دیگر بهتر بلوری گردیده است.

۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانو ذرات مزو متخلخل TiO_2 خالص و کامپوزیتی TiO_2 - CuO با روش سل ژل سترنز شد. نتایج حاصل از XRD مربوط به نمونه TiO_2 - CuO حضور دو



Journal of Alloys and Compounds, vol. 398, no. 1–2, pp. 200–202, 2005.

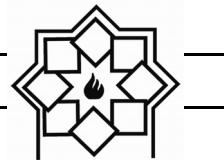
- [10] M.W. Xiao, L.S. Wang, X. Huang, Y.D. Wu, Z. Dang, "Synthesis and characterization of WO_3 / titanate nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, no. 1–2, 486–491, 2009.
- [11] X. Yu, Y. Guo, L. Xu, X. Yang, Y. Guo, "A novel preparation of mesoporous $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 316, no. 1–3, pp. 110–118, 2008.
- [12] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, "Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO_2 by A Modified Sol-Gel Method", *Angewandte Chemie*, vol. 34, pp. 2014–2017, 1995.
- [13] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Yoshikawa, "Catalysis of Nanocrystalline Mesoporous TiO_2 on Cyclohexene Epoxidation With H_2O_2 : Effects of Mesoporosity and Metal Oxide Additives", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 241, pp. 23–32, 2005.
- [14] N. Koshitani, S. Sakulkhaemaruethai, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, "Preparation of Mesoporous Titania Nanocrystals Using Alkylamine Surfactant Templates", *Ceramics International*, vol. 32, pp. 829–824, 2006.

[۱۵] ب. کوزه‌گر کالجی, "بررسی اثر افزودنی‌های Nb_2O_5 در رفتار فتوکاتالیستی پوشش‌های نانوساختار SnO_2 و TiO_2 -اکسید تیتانیم بر زیر لایه پرسلانی", پایان نامه دکتری, دانشگاه تربیت مدرس, (۱۳۹۰).

- [16] B.K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, S. Sanjabi, "Photocatalytic evaluation of a titania thin film on glazed porcelain substrates via A TiCl_4 precursor", *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, vol. 103, pp. 289–298,

مراجع

- [1] Q. Wan, T.H. Wang, and J.C. Zhao, "Enhanced photocatalytic activity of ZnO nano tetra pods," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 8, pp. 083105, 2005.
- [2] V. Parmon, A. Emeline, and N. Serpone, "Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis," *International Journal of Photoenergy*, Vol. 4, pp. 99–131, 2002.
- [3] H. Gnaser, B. Huber, and C. Ziegler, "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", American Scientific Publisher, Vol. 6, no.1, New York, (2004).
- [4] T.L. Thompson, and J.T. Yates, "Surface Science Studies of the Photo-activation of TiO_2 -New Photochemical Processes", *Chem. Rev.*, vol. 106, pp. 4428–4453, 2006.
- [5] C. Xiaobo and S.S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chem. Rev.* Vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007.
- [6] O. Carp, C.L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide" *Progress Solid State, Chem.* Vol. 32, pp. 33–177, 2004.
- [7] S.C. Pillai, P. Periyat, R. George, D.E. McCormack, M.K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, and S.J. Hinder, "Synthesis of high temperature stable anatase TiO_2 photocatalyst", *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 1605–1611, 2007.
- [8] J.H. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, Z. Jiang, "Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO_2 nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, no. 5, pp. 729–736, 2008.
- [9] H.M. Yang, R. Shi, K. Zhang, Y. Hu, A. Tang, X. Li, "Synthesis of WO_3/TiO_2 nanocomposites via sol-gel method.



- [25] C. Yu, G. Li, S. Kumar, H. Kawasaki, and R. Jin, "Stable $Au_{25}(SR)_{18}/TiO_2$ Composite Nanostructure with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 17, pp. 2847–2852, 2013.
- [26] م. ادیانی، "بررسی تاثیر آلایش عناصر آهن، گادولینیوم و فسفر بر روی خواص فیزیکی، شیمیابی و فتوکاتالیستی نانو ذرات تیتانیا"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۹۲.
- [27] L. Ge, M. Xu, M. Sun, and H. Fang, "Low-temperature synthesis of photocatalytic TiO_2 thin film from aqueous anatase precursor sols," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 47–53, 2006.
- [28] P.I. Gouma, M.J. Mills, "Anatase-to-rutile transformation in titania powders. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 3, pp. 619-622, 2001.
- [29] K.N.P. Kumar, D.J. Fray, J. Nair, F. Mizukami and T. Okubo, "Enhanced anatase-to-rutile phase transformation without exaggerated particle growth in nanostructured titania–tin oxide composites. *Scripta materialia*, vol. 57, no. 8, pp. 771-774, 2007.
- [30] S.K. Kulkarni, *Nanotechnology: principles and practices*. Springer, 2105.
- 2011.
- [17] H. Jun, D. Li, J.G. Lu, R. Wu; "Effects on Electronic Properties of Molecule Adsorption on CuO Surfaces and Nanowires"; *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 17120–17126, 2010.
- [18] J.Y. Park, T.H. Kwon, S.W. Koh, and Y.C. Kang; "Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of copper oxide thin films"; *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 32, No.4, pp. 1331-1335, 2011.
- [19] J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng and J. Zhao "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity." *Chemistry of Materials*, vol. 15. pp. 2280-2286, 2003.
- [20] J. Xiao, T. Peng, R. Li, Z. Peng and C. Yan, "Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles." *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 4, pp. 1161-1170, 2006.
- [21] W. Zhou, Q. Liu, Z. Zhu and J. Zhang, "Preparation and properties of vanadium-doped TiO_2 photocatalysts." *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 3, pp. 035301, 2010.
- [22] T.X. Liu, X.Z. Li, and F.b. Li. "Enhanced photocatalytic activity of Ce^{3+} - TiO_2 hydrosols in aqueous and gaseous phases." *Chemical engineering journal*, vol. 157, no. 2, pp. 475-482, 2010.
- [23] Q. Wan, T.H. Wang, and J.C. Zhao, "Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 8, 2005.
- [24] Y. Hiroshi, H. Shiqeo, and Y. Shoji. "Photocatalytic activities of microcrystalline TiO_2 incorporated in sheet silicates of clay" *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 12, pp. 4833-4837, 1989.

تأثیر مقدار TiO_2 بر میکروساختار، رفتار خوردگی و رفتار سایشی پوشش $Ni-P-W-TiO_2$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سجاد صادقی^۱، هادی ابراهیمی فر^{۲*}^۱ کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته^۲ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران^{*}H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۷ اردیبهشت ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۴ مهر ۱۳۹۹

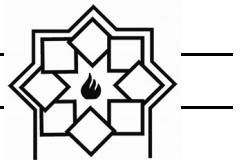
کلیدواژه:

پوشش‌های نیکل-فسفر (Ni-P) به دلیل سختی بالا، مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی و شیمیابی بسیار بالا کاربرد گسترده‌ای در صنعت دارد. به منظور افزایش مقاومت به سایش این پوشش‌ها می‌توان از ذرات اکسیدی مانند TiO_2 استفاده کرد. در این تحقیق، پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ با استفاده از روش آبکاری الکتریکی بر روی زیر لایه فولادی AISI 304L با استفاده از روش آبکاری الکتریکی رسوب داده شد آبکاری الکتریکی در غلاظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ گرم بر لیتر از TiO_2 انجام شد و تاثیر غلاظت‌های TiO_2 بر میکروساختار، رفتار خوردگی و رفتار سایشی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی پوشش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت پذیرفت. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیابی (EIS) در محلول آبی $NaCl$ ۳/۵٪ استفاده شد. برای بررسی مقاومت به سایش نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش از آزمون پین روی دیسک استفاده شد. همچنین میکروسختی نمونه توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. بررسی میکروساختار پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ نشان داد که بهترین غلاظت TiO_2 جهت رسوب دهنده‌ی برابر 20 g/L می‌باشد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیابی نیز با تصاویر میکروسکوپی مطابقت داشت و نتایج نشان داد پوشش ایجاد شده در غلاظت 20 g/L TiO_2 با پیشریزین مقاومت به خوردگی را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش دار داشت. همچنین نتایج آزمون سایش نشان داد که افزایش غلاظت TiO_2 تا مقدار 20 g/L باعث افزایش میکروسختی و مقاومت سایشی می‌شود.

مزایایی نظیر دمای کاری پایین، هزینه پایین و ایجاد پوشش‌های با خواص مختلف با تغییر شرایط الکتروشیمیابی می‌باشد. ذرات سخت ثانویه باعث تقویت در خواص مکانیکی،

آبکاری الکتریکی ذرات سخت ثانویه در زمینه فلزی دارای

۱ - مقدمه



$P-TiO_2$ را روی فولاد ساده کربنی ایجاد شد. آن‌ها در تحقیق‌شان تاثیر مقدار اکسید تیتانیوم را بر مقاومت به خوردگی پوشش مورد مطالعه قرار دادند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که پوششی حاوی فاز اکسیدی مقاومت به خوردگی بسیار بیشتری نسبت به حالت بدون فاز اکسیدی دارد [۵]

پاردیگ^۱ [۱] در تحقیقات خود تأثیر هم‌زمان سورفکتانت و مقدار TiO_2 را روی میکروسختی بررسی کرد. نتایج پژوهش آنها نشان داد برای حالتهایی که مقدار سورفکتانت کم می‌باشد مقدار میکروسختی بیشترین مقدار است. همچنین آن‌ها نشان دادند افزایش مقدار سورفکتانت بیش از حد سبب تردی زمینه فلزی و افزایش تخلخل در پوشش شده و موجب کاهش سختی می‌شود.

در تحقیق حاضر پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ روی فولاد زنگ نزن فریتی AISI 304L به روش آبکاری الکتریکی رسوب داده شد. پس از آن تاثیر مقدار ذرات سرامیکی TiO_2 روی مقدار نشست ذرات در پوشش، میکروساختار، رفتار خوردگی و رفتار سایشی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و جهت تعیین فازها از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. جهت بررسی رفتار سایشی این پوشش‌ها، آزمون سایش به روش پین بر روی دیسک انجام شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن آستانتیتی AISI 304L به عنوان زیر لایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد در

تریبولوژیکی، ضد خوردگی و ضد اکسیداسیون پوشش می‌شوند. ایجاد کامپوزیت‌های پایه فلزی با استفاده از ذرات نانو و میکرو به لحاظ تریبولوژیکی برای تولید پوشش‌های جدید با خواص کنترل شده و تقویت شده مورد توجه قرار گرفته است. اخیراً پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-TiO_2$ مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند و به طور موققیت‌آمیزی برای کاربردهای مقاومت در برابر سایش و خوردگی استفاده می‌شوند [۱].

پوشش‌های کامپوزیتی توسط رسوب ذرات بی اثر در یک زمینه فلزی از یک محلول الکتروولیت و یا حمام الکتروولس تولید می‌شوند. رسوب‌دهی ذرات در زمینه‌ی فلزی به دلیل خواص مکانیکی عالی مثل مقاومت سایشی، مقاومت به خوردگی و خود روانکارکاری از اهمیت بالایی برخوردارند. همچنین پوشش‌های نانو کامپوزیتی زمینه‌ی فلزی، خواص مغناطیسی، مکانیکی و

نوری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند [۲].

به طور کلی کاربیدها مانند کاربید سیلیسیم و کاربید تنگستن در جایی که مقاومت به سایش و سختی بالا نیاز است بکار می‌رود. اکسیدهایی مثل Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 و غیره برای مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا و همچنین سختی و بهبود مقاومت به سایش در زمینه نیکل به کار می‌روند [۳]. خصوصیات پوشش‌های کامپوزیتی بستگی به فازهای زمینه و مقدار و توزیع ذرات رسوبی دارد. این خصوصیت به پارامترهای فرآیند شامل خصوصیات ذرات (شکل، سایز، غلظت و بار سطحی ذرات)، ترکیب شیمیایی الکتروولیت (غلظت الکتروولیت، افزودنی‌ها، نوع سورفکتانت و غلظت آن) و جریان اعمالی (جریان مستقیم، جریان پالسی و دانسیته جریان) بستگی دارد [۴].

طی تحقیق سونگ^۲ و همکارانشان پوشش $Ni-P$ و $Ni-$

^۱ pardiag

^۲ Laizhou Song



قطب مثبت متصل شد. نمونه‌ها در غلظت‌های ۲۰، ۱۰ و 30 g/L TiO_2 آبکاری شدند. بعد از انجام آبکاری نمونه‌ها توسط آب دو بار تقطیر شسته شدند و با استفاده از جریان هوای گرم خشک شدند. ترکیب حمام آبکاری در جدول ۲ آورده شده است.

جهت بررسی و آنالیز میکروساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV 2300 مجهز به آنالیز EDS استفاده شد. در بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط دستگاه SEM از ولتاژ ۲۰ KV استفاده شد.

به منظور انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکترود کاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع که همه پتانسیل‌های اندازه‌گیری شده در این تحقیق نسبت به آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید. همه آزمایش‌ها در محلول کلرید سدیم $3/5\text{ M}$ درصد در دمای محیط انجام شد. کنترل پتانسیل و اندازه‌گیری جریان با بهره‌گیری از یک دستگاه پتانسیواستات Auto Lab مدل N ۳۰۲ صورت گرفت.

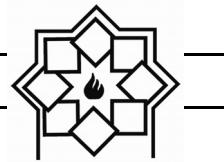
برای انجام آزمون‌های خوردگی بر روی نمونه‌ها، سطحی معادل 1 cm^2 از نمونه‌ها در معرض محلول کلرید سدیم $3/5\text{ M}$ درصد قرار داده شد.

آماده و نمونه‌ها به طور کامل با آب مقطر شسته و با استون خشک شد. همچنین، قبل از انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی به منظور برقراری شرایط پتانسیل تعادلی نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در محلول غوطه‌ور شدند. در آزمون پلاریزاسیون پتانسیوبدینامیک پتانسیل خوردگی با

جدول ۱ نشان داده شده است

ابتدا ورق فولادی زنگ نزن AISI 304L با استفاده از دستگاه واير کات در ابعاد $3\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ برش داده شد. یک سیم مفتولی به قطر $7/8\text{ mm}$ به یک طرف نمونه اتصال داده شد و محل اتصال با استفاده از چسب حرارتی عایق‌بندی شد. در مرحله‌ی بعد نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سمباده SiC با شماره ۶۰، ۱۲۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ پولیش شدند. به منظور چربی‌گیری ابتدا نمونه‌ها در محلول آب و صابون طبق استاندارد B322 در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت التراسونیک چربی‌گیری شدند و سپس در محلول استون قرار داده شدند.

برای فعال‌سازی سطح، نمونه‌ها در محلول حاوی 10 mg/L درصد اسید فسفریک به مدت ۲ دقیقه با جریان اندی 80 mA.cm^{-2} الکتروپولیش شدند. سطح نمونه‌ها بعد از خارج کردن از محلول الکتروپولیش بلافالصله به منظور پوشش‌دهی در حمام آبکاری قرار داده شد. برای آماده‌سازی حمام ابتدا نمک‌های فلزی در آب ریخته شد و با کمک همزن مغناطیسی حل شد. بعد به ترتیب سدیم سیترات، سدیم هیپوفسفیت، اسید بوریک و اسید فسفریک به حمام اضافه شد. اکسید تیتانیوم با اندازه دانه متوسط $1-5\text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر در آخر به حمام اضافه شد. بعد از آن محلول به مدت ۶ ساعت به منظور پایدار شدن به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. برای تنظیم pH از محلول حاوی سدیم هیدرو اکسید و اسید سولفوریک استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در 100 mL محلول آبکاری انجام شد. برای پوشش‌دهی از صفحه‌ی نیکلی به ابعاد $2\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ به عنوان آند استفاده شد که به



جدول ۱- آنالیز شیمیایی فولاد زنگ نزن AISI 304L بر اساس آنالیز کوانتمتری

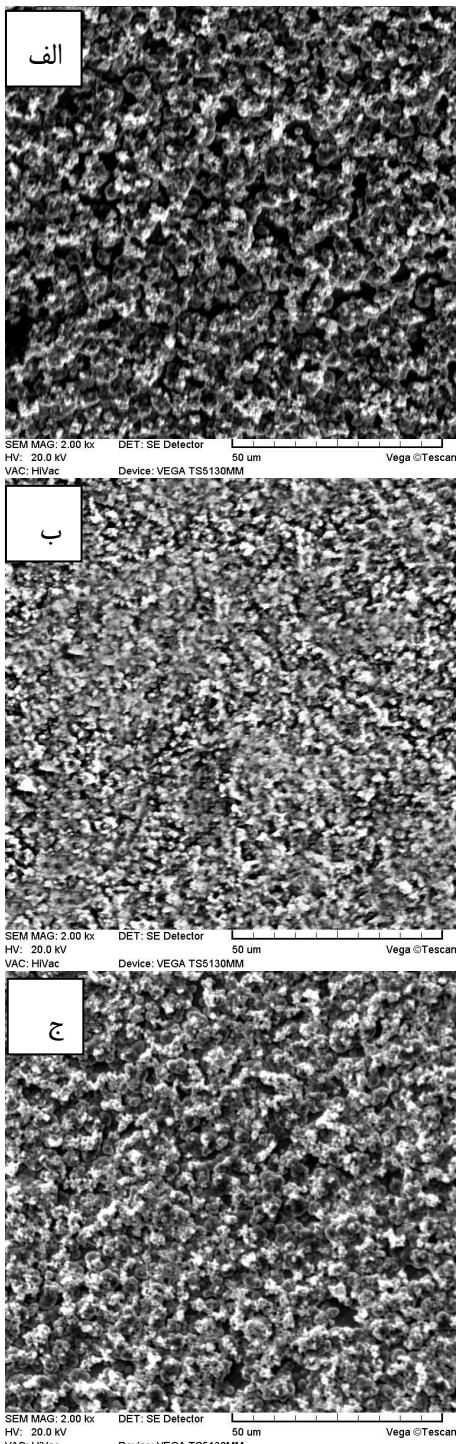
Element	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
Concentration (wt. %)	0.031	2.00	0.85	0.04	0.04	19.7	10.8	Bal.

جدول ۲- ترکیب و شرایط حمام جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$

Powders		Electrode Position parameters/materials	
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	180 g/L	Current density	$DC=20\text{ mA.cm}^{-2}$
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20 g/L	pH	2
Na_2WO_4	20 g/L	Plating time	45 min
$TiO_2 (<1\mu m)$	10, 20, 30 g/L	Plating temperature	$60\pm5\text{ }^{\circ}\text{C}$
H_3BO_3	30 g/L	Cathode	AISI 304L stainless steel
H_3PO_4	50 g/L	Anode	Nickel plate
$Na_3C_6H_5O_7$	40 g/L		
$NaPO_2H_2 \cdot H_2O$	30 g/L		

با قطر حدود ۲ سانتی متر قرار داده شد. دیسک مورد استفاده از جنس فولاد کربنی ۵۲۱۰۰ با سختی ۶۴ راکول C و شاعع حدود ۵۰ میلی متر بود. قبل از انجام آزمایش سایش، آزمایش باربیدری با نیروی اعمالی ۲ نیوتن آغاز و در طی هر ۵۰ متر، ۲ نیوتن افزایش داده شد. این آزمایش تا مرحله‌ای ادامه یافت که کاهش جرم شدید در نمونه‌ها مشاهده شود. آزمایش سایش تحت بار اعمالی ۵ نیوتن و سرعت 0.03 m/s بر ثانیه و مسافت ۱۲۰ متر انجام شد. پوشش در نیروی ۱۰ نیوتن کنده شد. مقدار کاهش وزن نمونه‌ها با ترازویی با دقت چهار رقم اعشار وزن شدند و نتایج ضریب اصطکاک نیز با استفاده از نرم افزار CDT125 محاسبه شد. به منظور بررسی مکانیزم‌های سایش، مسیر سایش با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

نرخ روش mVs^{-1} در جهت‌های آندی و کاتدی انجام شد. اندازه گیری‌های EIS در پتانسیل خوردگی، E_{corr} ، و در محدوده فرکانس $10^5\text{ Hz}/10^1$ با دامنه تحریک ۵ mV برای هر یک از نمونه‌ها رسم شدند. از نرم افزارهای Nova و Zview در تست‌های امپدانس استفاده شد. میکروسختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج FM700 FUTHER-TECH CORP (Japan) انجام شد. آزمایش ریز سختی سنجی از کلیه نمونه‌ها در بار ۵۰ گرم و زمان توقف ۱۰ ثانیه انجام شد. نتایج میکروسختی میانگین ۳ بار اندازه گیری است. به منظور بررسی مقاومت به سایش پوشش‌های ایجاد شده آزمایش سایش به روش پین روی دیسک طبق استاندارد ASTM G99 استفاده شد. پین استفاده شده نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش داده شده بود. از نمونه‌های با سطح $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ استفاده شد و این نمونه‌ها داخل نمونه گیر



شکل ۱- تصاویر SEM مریبوط به مورفولوژی سطح پوشش TiO_2 ۲۰ g/L در غلظت (الف)، (ب)، (ج) TiO_2 ۳۰ g/L و ۲۰ g/L

۳- نتایج و بحث

۱-۳- تأثیر مقدار TiO_2 بر مورفولوژی و توکیب پوشش Ni-P-W-TiO_2

یکی از عواملی که تأثیرگذار در درصد نشست فاز اکسیدی در پوشش، غلظت آن در محلول آبکاری است [۶]. برای بررسی تأثیر غلظت اکسید تیتانیوم در حمام بر روی میکرو TiO_2 ساختار پوشش، از غلظت‌های متفاوت ۲۰، ۱۰ و ۳۰ g/L برای پوشش دهی استفاده شد. شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 را در غلظت‌های متفاوت ۳۰، ۲۰ و ۱۰ g/L نشان می‌دهد. جدول ۱ آنالیز شیمیایی پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 رسوب داده شده تحت غلظت‌های متفاوت ۳۰، ۲۰ و ۱۰ g/L را نشان می‌دهد. خصامت تمامی پوشش‌های ایجاد شده در حمام حاوی ۳۰ TiO_2 g/L حدوداً برابر با ۱۳ TiO_2 g/L و ۱۰ TiO_2 g/L میکرومتر بود. نمونه پوشش داده شده در ۱۰ g/L سطحی تقریباً یکنواخت و یکدست را نشان می‌دهد (شکل ۱-الف). بر روی سطح این پوشش تعدادی حفره مشاهده می‌شود. در آنالیز شیمیایی این پوشش مقدار تیتانیوم رسوب کرده ۶/۳۴ g/L مقدار تنگستن ۰/۱۴ درصد می‌باشد. پوشش ایجاد شده در ۲۰ g/L TiO_2 (شکل ۱-ب) یکدست و یکنواخت بوده و هیچ گونه حفره‌ای در سطح این پوشش‌ها دیده نمی‌شود.

مقدار تیتانیوم رسوب کرده در این پوشش برابر ۷/۴۶ درصد و مقدار تنگستن ۲/۰۸ درصد وزنی است که بیشتر از مقدار تیتانیوم و تنگستن رسوب کرده نسبت به رسوب ایجاد شده در ۱۰ g/L TiO_2 است. سطح پوشش ایجاد شده در ۳۰ g/L TiO_2 تقریباً یکدست و یکنواخت بوده ولی تعدادی حفره روی سطح این پوشش دیده می‌شود (شکل ۱-ج).



افزایش مقدار نشست ذرات سرامیکی TiO_2 را می‌توان با استفاده از مدل گالگلیمی توجیح کرد. این مدل که شامل جذب در دو مرحله است، ابتدا یون‌های فلزی نیکل و تنگستن محلول ذرات سرامیکی TiO_2 را احاطه کرده 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. در اینجا، ذرات فاز ثانویه توسط نیروهای واندروالس جذب شده‌اند و یک جذب ضعیف رخ می‌دهد [۷]. در مرحله بعد که مرحله جذب قوی است، این ذرات به وسیله میدان الکتریکی اعمالی به طور قوی و با نیروهای کولنی به سطح کاتد می‌چسبند و جزئی از پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-تنگستن در حال رشد می‌شوند.

با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 درون الکتروولیت مقدار جذب یونی زیاد می‌شود و درنتیجه منجر به رسوب بیشتر ذرات سرامیکی TiO_2 درون پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ می‌شود. این مکانیزم به این صورت است که افزایش مقدار جذب یونی باعث افزایش مقدار رسیدن این ذرات خنثی به سطح کاتد می‌شود که تعداد ذرات در دسترس برای شرکت کردن در پوشش تولیدی را افزایش می‌دهد [۸-۱۰].

مقدار غلظت اکسید تیتانیم رسوب کرده در این پوشش نسبت به پوشش ایجاد شده در $L/g=20$ TiO_2 بیشتر بوده ولی مقدار تنگستن آن بسیار کمتر است.

بیشترین مقدار ذرات TiO_2 درون پوشش زمانی است که غلظت ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری 30 گرم بر لیتر باشد که این مقدار بیشینه $7/94$ درصد وزنی می‌باشد (جدول ۳).

افزایش غلظت ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری سرعت جذب‌شان را افزایش می‌دهد و بنابراین درصد بالاتری از ذرات درون پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ قرار می‌گیرد. با افزایش مقدار غلظت ذرات اکسید تیتانیم در حمام یون‌های فسفات و تنگستن بیشتری ذرات سرامیکی TiO_2 را احاطه کرده و همزمان با افزایش رسوب ذرات سرامیکی TiO_2 در پوشش مقدار فسفر و تنگستن افزایش می‌یابد. با کاهش نشست ذرات سرامیکی TiO_2 مقدار نشست فسفر و تنگستن نیز کاهش می‌یابد. مقدار فسفر و تنگستن رسوب کرده در حمام حاوی $L/g=30$ TiO_2 کاهش یافت. این موضوع به دلیل اگلومره شدن ذرات سرامیکی TiO_2 در رسوب و برخورد زیاد ذرات در حمام در اثر غلظت زیاد ذرات TiO_2 در حمام است. در غلظت زیاد ذرات TiO_2 در حمام یون‌های فسفات و تنگستن قادر به حرکت نبوده و از جذب این ذرات در کاتد جلوگیری خواهد شد.

جدول ۳- آنالیز شیمیایی پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ رسوب داده شده تحت غلظت‌های مختلف اکسید تیتانیوم

TiO_2 (g/L)	Ni (wt.%)	P (wt.%)	W (wt.%)	Ti (wt.%)	O (wt.%)	Fe (wt.%)	Cr (wt.%)
۱۰	۸۳,۴۶	۵,۱۸	۰,۱۴	۶,۳۴	۴,۸۸	-	-
۲۰	۶۸,۹۷	۷,۲۸	۲,۰۸	۷,۴۶	۱۴,۲۱	-	-
۳۰	۷۵,۹۰	۶,۱۷	۰,۷	۷,۹۴	۹,۳۷	-	-



نیکل باعث به وجود آمدن تخلخل و حفره در پوشش می‌شوند. به هر حال با افزایش غلظت ذرات درون الکتروولیت، برداشت یون‌های مثبت هیدروژن از طرف کاتد سخت شده که منجر به پیدایش حباب‌های هیدروژن در سطح کاتد می‌شود. این حباب‌ها در کاتد گیر می‌کنند 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 الکتروولیت اثر هم زدن از مرکز تا حاشیه کم می‌شود همه‌ی این موارد باعث افزایش میزان تخلخل و عیوب در پوشش کامپوزیتی می‌شود [۱۳-۱۵].

۲-۳- تأثیر مقدار TiO_2 بر مقاومت به خوردگی $Ni-P-W-TiO_2$ پوششی

شکل ۲ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مربوط به رفتار خوردگی نمونه بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ ایجاد شده را در غلظت‌های متفاوت TiO_2 و g/L ۳۰، ۲۰، ۱۰ را در محلول کلرید سدیم $3/5\%$ را نشان می‌دهد.

پارامترهای خوردگی حاصل از این نمودارها توسط پلاریزاسیون خطی منحنی‌های تافل آندی و کاتدی در بازه $mV 100 \pm$ پتانسیل مدار باز بدست آمدند. مقاومت پلاریزاسیون نیز با استفاده از رابطه Stern-Geary بدست آمد:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

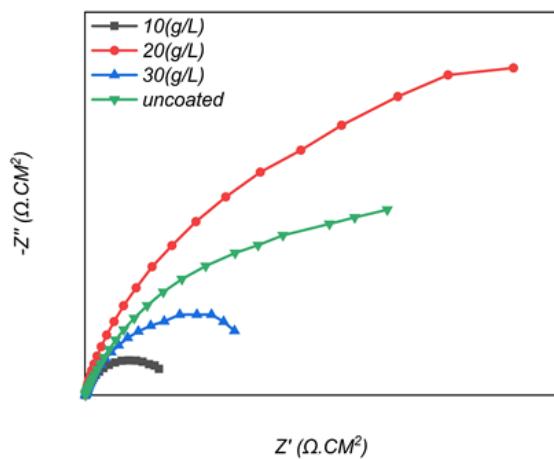
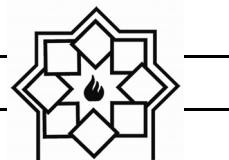
که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c به ترتیب شیب‌های تافل آندی و کاتدی و i_{corr} دانسیته جریان

در نتیجه درصد مشارکت ذرات سرامیکی TiO_2 در پوشش افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش بیش از حد غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 در حمام ($TiO_2 = 30 \text{ g.L}^{-1}$)، فاصله میانگین بین این ذرات کاهش می‌یابد و پدیده توده‌ای شدن یا آگلومراسیون رخ می‌دهد. توده‌ای شدن ذرات در الکتروولیت منجر به کاهش خاصیت ترشوندگی ذرات می‌شود در نتیجه تمایل ذرات به ته نشینی در اثر نیروی گرانش بیشتر شده و تمایل به تشکیل حفرات افزایش می‌یابد [۸]. دو دلیل برای آگلومره شده ذرات تقویت کننده بالاتر از مقدار بهینه و ایجاد حفره بیان شده است:

۱- افزایش غلظت ذرات تقویت کننده بیشتر از مقدار بهینه در محلول عاملی جهت جلوگیری از رسوب یکنواخت این ذرات در زمینه می‌شود چون برخورد الاستیک بین ذرات در محلول الکتروولیت وجود دارد و در مقادیر بالاتر از حالت اشباع، برخوردها افزایش می‌یابد، ذرات از فصل مشترک الکتروولیت و سطح پوشش دور شده و فرصت توزیع یکنواخت زمینه را ندارند.

۲- با وجود اینکه با افزایش مقدار ذرات در الکتروولیت مقدار ذراتی که به کاتد می‌رسند افزایش می‌یابد، اما قابلیت زمینه در حال رشد جهت رسوب دادن این ذرات در خود ثابت است بنابراین زمان بیشتری برای جذب این ذرات صرف می‌شود [۱۰، ۱۱]. از طرفی با افزایش غلظت ذرات، ذرات بیشتری به سطح کاتد می‌رسند اما رسوب یون‌های فلز به مقدار لازم روی سطح کاتد انجام نمی‌شود که باعث تولید حفره بر روی سطح می‌شود [۱۲].

پیوستن ذرات آگلومره شده بر روی سطح پوشش و پرنشدن کامل تخلخل بین آگلومره‌ها توسط یون‌های رسوب کرده

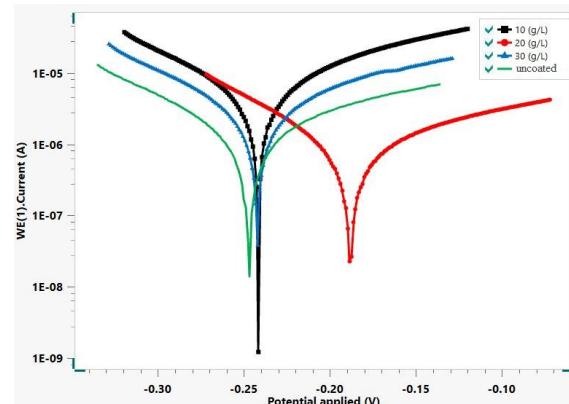


شکل ۳- نمودار نایکویست فولاد بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ در مقادیر متفاوت اکسید تیتانیوم

برای غلظت‌های بیشتر به دلیل آگلومره شدن ذرات اکسیدی حفراتی در پوشش ایجاد می‌شود که باعث کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود. بیشتر بودن مقاومت به خوردگی نمونه بدون پوشش نسبت به پوشش‌های ایجاد شده در غلظت‌های 10 g/L و 30 g/L اکسید تیتانیوم نیز به دلیل حضور حضور حفره‌ها و تخلخل‌ها در پوشش است. از سوی دیگر با کمتر شدن غلظت ذرات اکسیدی به میزان 10 g/L دانسیته جریان خوردگی تا میزان 0.25 μA.cm^{-2} افزایش می‌یابد که این را می‌توان به دلیل کمبود حضور ذرات اکسیدی در سطح پوشش نسبت داد.

حضور ذرات اکسیدی در سطح پوشش‌ها به دلیل ایجاد لایه محافظه در مقابل یون‌های خورنده، مقاومت خوردگی سطح را افزایش می‌دهد. همچنین رسوب ذرات اکسیدی در پوشش از گسترش حفره‌ها برای خوردگی جلوگیری می‌کند و سبب بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود [۱۶].

خوردگی است. برای محاسبه نرخ خوردگی از روش اکسترپولاسیون تا福ل به کمک نرم افزار Nova استفاده شد. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۲- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ در مقادیر متفاوت اکسید تیتانیوم در محلول $NaCl 5/3\%$ در محلول

شکل ۳ نمودار نایکویست نمونه بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ را نشان می‌دهد و نتایج حاصل از این منحنی در جدول ۳ آورده شده است. پوشش‌های ایجاد شده با محافظت از سطح در مقابل عوامل خورنده خارجی مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشند.

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد، پتانسیل خوردگی پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ فقط در مقدار خاصی از حضور اکسید تیتانیوم مقاومت به خوردگی مطلوبی دارد. با افزایش غلظت از 10 g/L به 20 g/L دانسیته جریان خوردگی کاهش و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر غلظت از 20 g/L به 30 g/L جریان خوردگی از 0.62 μA.cm^{-2} به 1.94 μA.cm^{-2} می‌رسد.

جدول ۴- اطلاعات به دست آمده از منحنی پلاریزاسیون پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO₂ در مقادیر متفاوت اکسید تیتانیوم

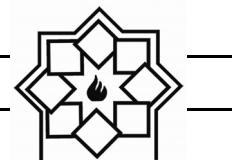
Sample	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E (V)	Corrosion rate (mm/year)	R _p ($\Omega.cm^2$)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)
Uncoated	1/48	-0/246	0/0172	17407	0/17	0/88
Coated-10 gr TiO ₂	4/25	-0/244	0/04945	4575/1	0/093	0/078
Coated-20 gr TiO ₂	0/62	-0/19	0/0073	29653	0/11	0/063
Coated-30 gr TiO ₂	1/94	-0/243	0/0226	9193/5	0/093	0/18

تیتانیوم در پوشش جریان خوردگی، مقاومت پلاریزاسیون افزایش و پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر پیش می‌رود. این موضوع می‌تواند به دلیل دو مکانیسم مختلف باشد. اول اینکه میکروپیل‌هایی بین ذرات سرامیکی TiO_2 و نیکل در اثر اختلاف پتانسیل استاندارد آن‌ها تشکیل می‌شود که این میکروپیل‌ها پلاریزاسیون آندی را تسهیل نموده و از خوردگی موضعی جلوگیری می‌نمایند [۱۸-۲۰]. دوم اینکه ذرات سرامیکی TiO_2 با قرارگیری در مکان‌های مرجحی، میکروساختار نیکل را اصلاح نموده و به عنوان موانع فیزیکی فعالی از دسترسی محیط خورنده به قطعه جلوگیری می‌کنند [۸]. فیلم اکسید تیتانیوم ساختاری سرامیکی دارد و رفتاری شبیه نیمه‌رسانا دارد. به طور کلی افروden ذرات رسانا یا نیمه‌رسانا به پوشش، مساحت سطوح کاتدی را افزایش داده و منجر به شیفت پیدا کردن پتانسیل به مقادیر مثبت‌تر می‌گردد [۲۱, ۲۲].

به منظور بررسی دقیق‌تر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ ، آزمون الکتروشیمیایی امپدانس مورد استفاده قرار گرفت. نمودارهای نایکوئیست نمونه بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ ایجاد شده را در غلظت‌های متفاوت ۱۰ و ۳۰ گرم بر لیتر از TiO_2 در

همچنین بزرگ‌تر بودن شبیب ناحیه آندی نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ۲۰ g/L اکسید تیتانیوم، نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در حمام با غلظت 10 و 30 g/L اکسید تیتانیوم بر وجود یک پوشش با ساختار فشرده‌تر و ضخامت بالاتر دارد [۱۷].

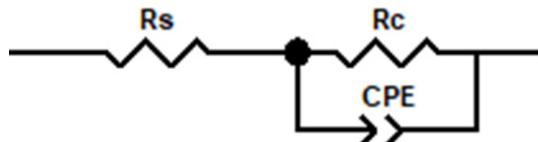
همانطور که از نتایج مشخص است دانسیته جریان خوردگی مربوط به پوشش ایجاد شده در حمام با غلظت 20 g/L اکسید تیتانیوم کمتر از بقیه نمونه‌های پوشش دار است. از آنجایی که دانسیته جریان خوردگی یک پارامتر مهم برای ارزیابی سینتیک یک واکنش خوردگی می‌باشد و با مقاومت به خوردگی رابطه معکوس دارد، می‌توان تیجه گیری کرد پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم، نسبت به بقیه پوشش‌های کامپوزیتی نیکل-فسفر-تنگستن مقدار ذرات سرامیکی TiO_2 بیشتری دارد که این موضوع بیانگر اثر مثبت ذرات اکسیدی بر روی مقاومت به خوردگی پوشش نیکل-فسفر-تنگستن می‌باشد. بهبود مقاومت به خوردگی در اثر افزودن ذرات سرامیکی TiO_2 می‌تواند ناشی از اینرسی شیمیایی یا به عبارتی توانایی مقاومت این ذرات در برابر اثرات شیمیایی بعضی از محیط‌ها باشد. با افزایش مقدار ذرات اکسید



مقاومت انتقال بار فولاد زیرلایه یا مقاومت پوشش است که مقاومت پوشش بیانگر توانایی پوشش در برابر نفوذ الکتروولیت از طریق سطح آن به فصل مشترک پوشش/زیرلایه می‌باشد [۲۳-۲۵]. عنصر فاز ثابت انحراف از رفتار دی الکتریک ایده آل را نشان می‌دهد و مرتبط با غیر همگنی و خشن بودن سطح است. امپدانس عنصر فاز ثابت از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$Z_{CPE} = 1/Y_0(j\omega)^n \quad (2)$$

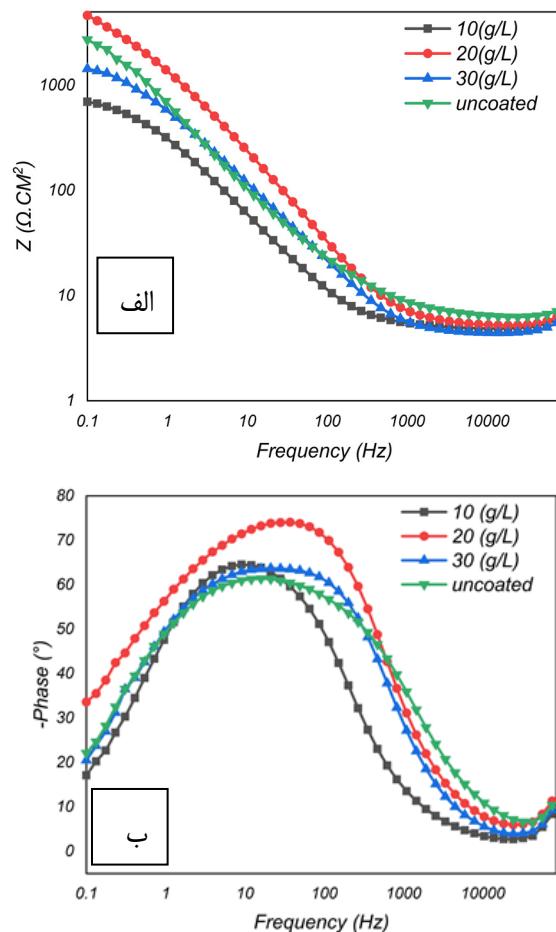
که در آن ω فرکانس زاویه‌ای بر حسب رadian بر ثانیه، Y_0 ادمیتانس و رابطه مستقیمی با سطح فعال خوردگی داشته و n نیز به زبری سطح نسبت داده می‌شود.



شکل ۵- مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده در غلظت های متفاوت اکسید تیتانیم

مقدار پارامتر n ($-1 < n < 1$) درجه انحراف از رفتار ایده‌آل را نشان می‌دهد. مقادیر -1 ، 0 و 1 به ترتیب بیانگر اندوکتانس، خازن و مقاومت خالص می‌باشند [۲۶، ۲۷]. وجود یک تک قله در نمودارهای زاویه فاز بر حسب فرکانس (شکل ۴-ب) مربوط به نمونه‌های بدون پوشش و پوشش دار بیانگر وجود یک ثابت زمانی است به عبارتی دیگر در این نمونه‌ها، به دلیل وجود ناپیوستگی در پوشش و به تبع آن تماس محیط خورنده با سطح زیرلایه یک سل الکتروشیمیایی فعال بر روی سطح پوشش تشکیل می‌گردد [۲۸]. نتایج حاصل از فیت کردن مدارهای معادل با استفاده

محلول کلرید سدیم $3/5\%$ در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین شکل ۴-الف و ۴-ب به ترتیب نمودارهای بد-بد-فاز را برای نمونه‌های مورد آزمایش نشان می‌دهد. همه منحنی ها در بازه فرکانسی $0/1$ Hz تا 100 KHz رسم شده‌اند.



شکل ۴- منحنی های (الف) بد، (ب) بد-فولاد ۳۰۴L بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده در غلظت های متفاوت 10 ، 20 و 30 g/L TiO_2 در محلول $3/5\%$ NaCl

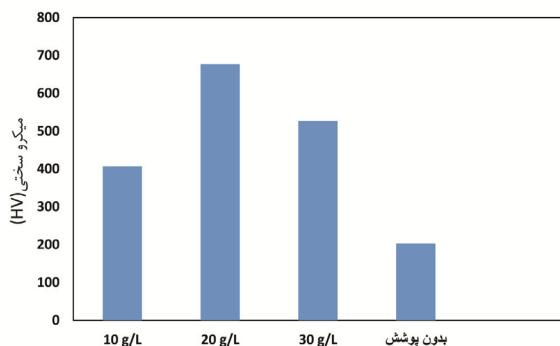
مدار معادل نشان داده شده در شکل ۵ بهترین نتایج فیت شده برای زیر لایه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش دار را نشان می‌دهد. در این مدارها، R_s مقاومت محلول،



نمودار مدول امپدانس بر حسب فرکانس (شکل ۴-الف) نیز می‌توان دریافت که مقدار امپدانس در فرکانس ۰/۱ Hz برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی L/g ۲۰ اکسید تیتانیوم نسبت به سایر نمونه‌ها بزرگتر است که این موضوع دلالت بر مقاومت خوردگی بهتر این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارد. علاوه بر این مقدار ادمیتانس عنصر $\Omega^{-1}cm^{-2}S^n$ فاز ثابت برای این پوشش برابر با $0/00017$ است که در مقایسه با سایر پوشش‌ها مقدار کمتری می‌باشد. در حقیقت افزایش ظرفیت عنصر فاز ثابت پوشش بیانگر جذب بیشتر الکتروولیت توسط پوشش به دلیل وجود تخلخل بیشتر در پوشش می‌باشد و منجر به کاهش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود [۳۲].

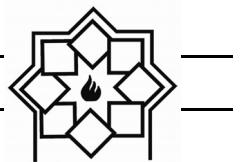
۳-۳- تأثیر مقدار TiO_2 بر مقاومت به سایش پوشش $Ni-P-W-TiO_2$

تأثیر مقدار TiO_2 بر روی میکروسختی پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶- تغییرات میکرو سختی بر حسب غلظت اکسید تیتانیوم موجود در محلول آبکاری برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده

از نرم افزار Zview در جدول ۵ آورده شده است. همانطور که مشخص است نتایج حاصل از امپدانس با نتایج پلاریزاسیون تاarel مطابقت خوبی دارد. شکل منحنی‌های نایکوئیست، نوع واکنش‌های الکتروشیمیایی را که بر روی سطح الکترود رخ می‌دهند توصیف می‌کند. شباهت شکل این منحنی برای نمونه‌های مختلف حاکی از یکسان بودن مکانیزم خوردگی آن‌ها است. بزرگ‌تر بودن شعاع منحنی نایکوئیست برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی L/g ۲۰ اکسید تیتانیوم، نسبت به بقیه پوشش‌های کامپوزیتی نیکل-فسفر-تنگستن بیانگر کمتر بودن حفره و تخلخل این پوشش است که نفوذ الکتروولیت به داخل پوشش را مختل می‌کند [۲۹]. در حقیقت با تشکیل میکروپیلهای مختصی در پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-تنگستن حاوی ذرات سرامیکی TiO_2 ، محیط خورنده ملزم به عبور از مسیر نیم دایره‌ای اطراف ذرات سرامیکی TiO_2 جهت رسیدن به زیر لایه شده و در نتیجه مسیر خوردگی طولانی می‌شود [۳۰]. علاوه بر این افزودن ذرات سرامیکی TiO_2 به زمینه نیکل-فسفر-تنگستن باعث کاهش اندازه دانه و افزایش سطح مرزدانه‌ها در کل ساختار می‌شود. افزایش مرز دانه با طولانی کردن مسیر خوردگی باعث کاهش سرعت خوردگی و افزایش مقاومت در برابر خوردگی می‌شود [۳۰]. این موضوع به دلیل عدم وجود عنصر القایی مقاومت پلاریزاسیون برابر با مجموع مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش می‌باشد [۳۱] بالاتر بودن مقاومت پلاریزاسیون برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی L/g ۲۰ اکسید تیتانیوم نسبت به سایر نمونه‌ها دلالت بر خواص حفاظتی بهتر این پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها دارد. با بررسی

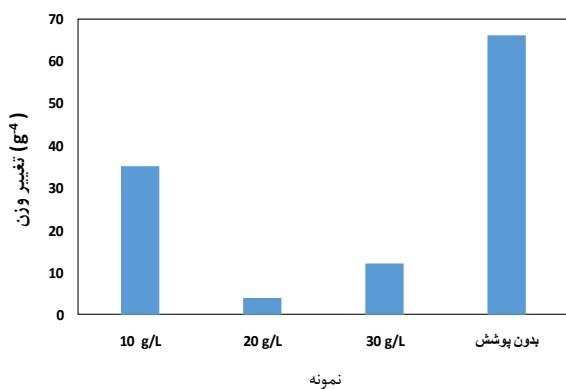


جدول ۵- پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده در غلظت های متفاوت اکسید تیتانیم

Sample	$R_s (\Omega \cdot cm^2)$	$R_c (\Omega \cdot cm^2)$	$Y_0\text{-CPEcoat} (\Omega^{-1} cm^{-2} S^n)$	n-coat
Ni-P-W-10 gr TiO_2	۴/۷۱	۷۶۸/۲	۰/۰۰۰۶۲	۰/۷۹
Ni-P-W-20gr TiO_2	۴/۹۲	۷۰۵۸	۰/۰۰۰۱۷	۰/۷۵
Ni-P-W-30 gr TiO_2	۴/۳۹	۱۹۲۸	۰/۰۰۰۳۷	۰/۷۳
uncoated	۶/۰۹	۳۴۶۶	۰/۰۰۰۲۱	۰/۷۴

حفرات بیشتر در پوشش سختی کمتری دارد.

شکل ۷ تغییرات کاهش وزن نمونه ها را بعد از آزمون سایش برای نمونه های پوشش داده شده در حمام های حاوی غلظت های ۲۰، ۱۰ و TiO_2 g/L ۳۰ و نمونه بدون پوشش نشان می دهد. کاهش وزن نمونه پوشش داده شده در غلظت TiO_2 g/L برابر با ۳۵ گرم می باشد و با افزایش غلظت تا TiO_2 g/L ۲۰ کاهش وزن روند نزولی دارد.



شکل ۷- تغییرات وزن نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده بر حسب غلظت اکسید تیتانیم موجود در محلول آبکاری بعد از آزمون سایش مربوط به نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده

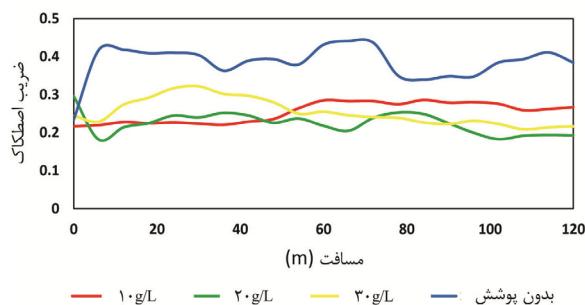
در غلظت TiO_2 g/L ۲۰ کمترین کاهش وزن (g) را از خود نشان داد و با افزایش غلظت ذرات اکسید تیتانیم، کاهش وزن

همانگونه که مشاهده می شود افزایش غلظت از L/g ۱۰ به L/g ۲۰ مقدار میکروسختی افزایش یافته و در غلظت L/g ۲۰ بیشینه مقدار سختی بدست آمد و سپس با افزایش غلظت تا مقدار L/g ۳۰ سختی کاهش می یابد. سختی و مقاومت به سایش پوشش کامپوزیتی نیکل، فسفر، تنگستن و اکسید تیتانیوم می تواند توسط دو عامل تحت تأثیر قرار گیرد، یکی ذرات اکسیدی و دیگری سختی پوشش زمینه، در پوشش زمینه عوامل زیادی در میزان سختی و مقاومت به سایش آنها دخیل هستند، مانند: اندازه دانه، ضخامت پوشش و نوع ترکیبات آن. ولی تأثیر برای ذرات اکسیدی بر روی سختی و مقاومت به سایش پوشش را می توان به دو نوع مکانیسم تقسیم کرد

- پراکندگی و مقدار حضور ذرات در پوشش و
- مقدار سختی و اندازه ذرات [۳۳، ۳۴]. در تمامی نمونه ها از یک نوع پودر اکسیدی استفاده شد. لذا تغییرات سختی و مقاومت به سایش نمونه ها بیشتر مربوط به درصد حضور ذرات اکسیدی در پوشش است. ذرات اکسیدی رسوب شده در پوشش ایجاد شده در حمام حاوی TiO_2 g/L ۳۰ اکسید تیتانیم بیشتر از پوشش ایجاد شده در حمام حاوی TiO_2 g/L ۲۰ اکسید تیتانیم است ولی این پوشش به دلیل داشتن تنگستن کمتر و



30 g/L اکسید تیتانیم یکی دیگر از پارامترهایی است که می‌تواند باعث مقاومت به سایش بخوبی باشد. پوشش‌های کامپوزیتی مشکل از ذرات سخت اکسیدی که به خوبی در یک ماتریس فلزی پراکنده می‌شوند دارای مقاومت سختی بالاتر و مقاومت در برابر سایش بیشتر می‌باشند [۳۶-۳۸].



شکل ۸- تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های 10 ، 20 و $30 \text{ TiO}_2 \text{ g/L}$

نمودار ضریب اصطکاک نمونه‌ها نشان می‌دهد، نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 10 g/L اکسید تیتانیوم در مسافت‌های کم ضریب اصطکاک کمی دارد اما با طی کردن تقریباً 60 متر ضریب اصطکاک آن زیاد می‌شود. این موضوع می‌تواند به دلیل کنده شدن برخی ناهمواری‌ها و اضافه شدن به چرخه سایش باشد که در سایر تحقیقات نیز مشاهده شده است [۳۸]. نمودار ضریب اصطکاک نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم پایین‌تر از بقیه نمونه‌ها است و دارای ضریب اصطکاک کمتری است. نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 30 g/L اکسید در مسافت‌های اولیه ضریب اصطکاک بالایی دارد و این را می‌توان به کنده شدن

نمونه‌ها، زیاد شد. ذرات TiO_2 حین سایش می‌توانند از سطح جدا گردیده و باعث کاهش سطح تماس بین پین با زمینه کامپوزیت پوشش شوند. در نتیجه با کاهش مقدار TiO_2 مقاومت به سایش پوشش کاهش می‌یابد. از طرفی با کاهش مقدار TiO_2 ، سختی کاهش یافته و این موضوع منجر به کاهش مقاومت به سایش می‌گردد. بیشترین کاهش وزن مربوط به زیرلایه فولادی 304 و کمترین کاهش وزن مربوط به نمونه پوشش داده شده در غلظت $20 \text{ TiO}_2 \text{ g/L}$ است. کاهش وزن کمتر نمونه پوشش داده شده در غلظت $20 \text{ TiO}_2 \text{ g/L}$ بعد از طی 120 متر سایش، ناشی از حضور فاز اکسیدی TiO_2 و مقدار بیشتر تنگستن در این پوشش نسبت به بقیه پوشش‌ها است.

یکی از عواملی که بر روی مقاومت به سایش تاثیر می‌گذارد ضریب اصطکاک است [۳۵]. شکل ۸ تاثیر غلظت TiO_2 بر ضریب اصطکاک نمونه‌های پوشش داده شده در مسافت 120 متر تحت نیروی 5 نیوتن را نشان می‌دهد. ضریب متوسط اصطکاک برای زیر لایه بدون پوشش و پوشش‌های کامپوزیتی TiO_2 - Ni-P-W-TiO_2 ایجاد شده در غلظت‌های 10 و 20 g/L به ترتیب برابر 0.21 ، 0.23 ، 0.25 و 0.28 بود. بیشترین ضریب اصطکاک مربوط به زیر لایه فولاد 304 است و نمونه‌های پوشش کامپوزیتی دارای ضریب اصطکاک بسیار کمتری نسبت به زیر لایه فولاد 304 می‌باشند. پوشش کامپوزیتی- Ni-P-W-TiO_2 ایجاد شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیم کمترین ضریب اصطکاک را از خود نشان داد. به عبارتی با افزایش مقدار ذرات TiO_2 خود روانکاری جامد افزایش یافته و ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد [۳۶-۳۸]. توزیع یکنواخت تر اکسید تیتانیوم در زمینه نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم نسبت نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی



افزایش خواهد یافت. بنای این هرچه این ذرات ریزتر و توزیع آنها یکنواخت‌تر باشند به دلیل افزایش مساحت سطح آنها، فصل مشترک‌های بین فازی افزایش یافته و از تحرک مرزدانه‌ها می‌کاهند و باعث افزایش مقاومت در برابر سایش می‌شوند [۳۹]. نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی TiO_2 g/L ۲۰ دارای بیشترین مقاومت در برابر سایش نسبت به سایر نمونه‌ها بود. نتایج تحقیق گدھری نشان داد با افزایش غلظت ذرات در داخل الکتروولیت، میزان درصد ذرات رسوب کرده در پوشش افزایش یافته که این امر موجب افزایش سختی این پوشش‌ها شده است. ولی در غلظت‌های بالای ذرات TiO_2 ، به دلیل آگلومره شدن، شبیب افزایش سختی کاهش پیدا کرده است [۴۰].

عامل دیگر که باعث افزایش مقاومت در برابر سایش پوشش‌های زمینه نیکلی می‌شود حضور عناصری مانند تنگستن و فسفر می‌باشد.

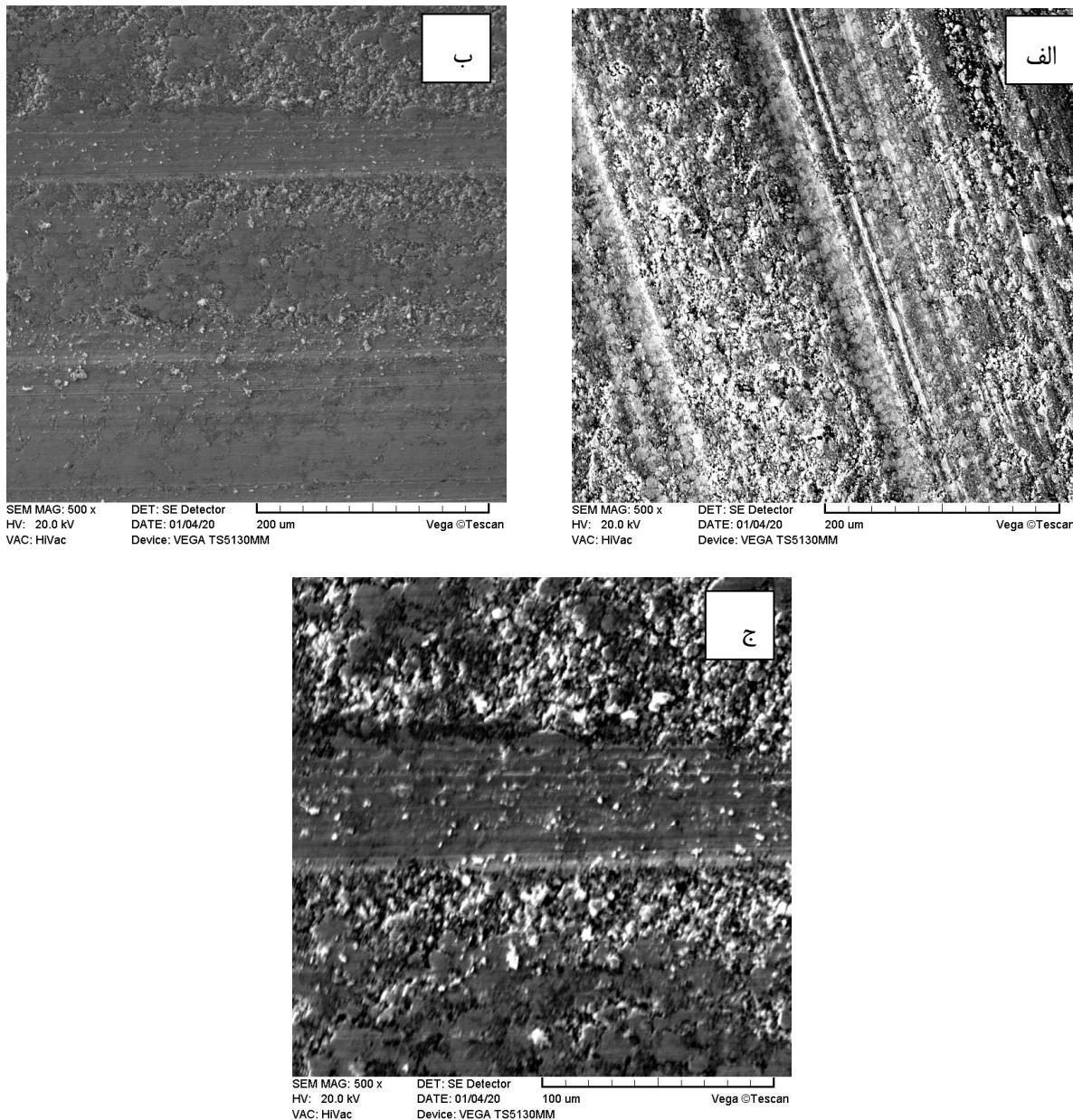
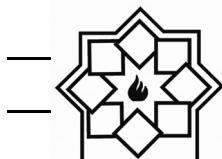
نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی TiO_2 g/L ۲۰ دارای بیشترین مقدار تنگستن و فسفر نسبت به بقیه نمونه‌های پوشش دار است. کریشناوین [۴۱] و همکارانش گزارش کردند که با اضافه کردن عناصر آلیاژی مانند، فسفر و بور به رسوب الکتریکی نیکل می‌توان خواصی مانند خوردگی، سختی و سایش را بهبود بخشد. یان [۴۲] و همکارانش نشان دادند که میکروساختی و مقاومت در برابر سایش پوشش‌های نیکل فسفر تا مقدار ۹ درصد وزنی فسفر در پوشش افزایش می‌یابد.

این افزایش به دلیل وجود کریستال‌های بسیار ریز Ni و ذرات سخت بین فلزی Ni_3P می‌باشد.

اکسیدهای سطحی و اضافه شدن به چرخه سایش دانست و با افزایش مسافت و حذف شدن آنها ضربی اصطکاک کم می‌شود. کمتر بودن مقدار تنگستن و فسفر در این نمونه نسبت به نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم منجر به کاهش سختی و بیشتر شدن ضربی اصطکاک این نمونه نسبت به نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم شد.

شکل ۹ تصویر SEM از سطح پوشش $Ni-P-W-TiO_2$ در غلظت‌های ۲۰ ، ۱۰ و ۳۰ g/L بعد از آزمون سایش را نشان می‌دهد. سطح سایش برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 10 g/L (شکل ۹-الف) دارای عمق بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها است. عمق مسیر سایش با افزایش غلظت از 10 g/L (شکل ۹-الف) به 20 g/L (شکل ۹-ب) کاهش یافت. مکانیزم سایش برای نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های 20 و 30 g/L خاشان است. با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 تا مقدار 20 g/L به دلیل افزایش ذرات TiO_2 ، توزیع یکنواخت‌تر ذرات سرامیکی، مقدار تنگستن بیشتر و نیز سختی بیشتر پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها، مقاومت در برابر سایش افزایش یافت.

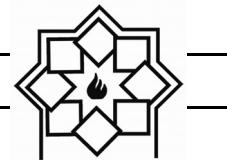
ذرات سخت، خواص تریبولوژیکی و سختی لایه‌های کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ را توسط مکانیزم سخت‌گردانی توزیعی بهبود می‌بخشد. ذرات سخت TiO_2 می‌توانند از تحرک مرزدانه‌های فلزی ممانعت کند. هرچه تعداد ذرات سخت بیشتر و توزیع آنها یکنواخت‌تر باشد تعداد بیشتری از نابجایی‌ها را قفل خواهد نمود و از سوی دیگر طبق اثر اوراوان تنش لازم جهت نابجایی قفل شده بین دو ذره



شکل ۹- تصویر SEM بعد از ازمون سایش از سطح پوشش TiO_2 ۱۰g/L (الف) ، (ب) TiO_2 ۳۰ g/L و (ج) TiO_2 ۲۰g/L

خطی است. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که کوچک بودن اندازه دانه در ساختار دلیل بالا بودن مقاومت به سایش پوشش می‌باشد. پالانیپا و همکارانش رفتار سایشی و سختی پوشش‌های Ni-

همچنین هو [۴۳] و همکارانش نشان دادند، با نشست هم زمان فسفر در رسوب الکتریکی نیکل، مقاومت به سایش در حد قابل قبولی بهبود می‌یابد و رابطه بین سختی و مقاومت به سایش برای تمام پوشش‌های نانو کریستال به صورت



میکروسختی افزایش یافت و بعد از آن کاهش یافت.
۵- پوشش ایجاد شده در حمام حاوی TiO_2 g/L 20 کمترین کاهش وزن نمونه و بیشترین به سایش را بعد از تست سایش از خود نشان داد. حضور بیشتر مقدار اکسید تیتانیم در پوشش و کاهش ضریب اصطکاک منجر به افزایش سختی و مقاومت در برابر سایش شد.

P و Ni-P-W را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج تحقیق آن ها نشان داد که پوشش‌های Ni-P-W سختی و مقاومت به سایش بالاتری نسبت به پوشش‌های Ni-P دارند. همچنانی نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد هرچقدر میزان فسفر و تنگستن موجود در پوشش زیادتر شود مقاومت به سایش و سختی بیشتر می‌شود [۴۴].

مراجع

- [1] B.G. Mellor, "Surface coatings for protection against wear", Cambridge Englan, 2007.
- [2] M. Staia, et al., "Wear performance and mechanism of electroless Ni-P coating", Surface and coatings Technology, Vol. 86, pp. 598-602, 1996.
- [3] I.U. Haq, K. Akhtar, T.I. Khan, A.A. Shah, "Electrodeposition of Ni-Fe₂O₃ nanocomposite coating on steel", Surface and Coatings Technology, Vol. 235, pp. 691-698, 2013.
- [4] S. Geng, et al., "Electroplated Ni-Fe₂O₃ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application", International journal of hydrogen energy, Vol. 37, pp. 10850-10856, 2012.
- [5] L. Song, Y. Wang, W. Lin, Q. Liu, "Primary investigation of corrosion resistance of Ni-P/TiO₂ composite film on sintered NdFeB permanent magnet", Surface and Coatings Technology, Vol. 202, pp. 5146-5150, 2008.
- [6] S. Shibli, V. Dilimon, "Effect of phosphorous content and TiO₂-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 1694-1700, 2007.
- [7] E. Rudnik, L. Burzyńska, Ł. Dolasiński,

۴- نتیجه گیری

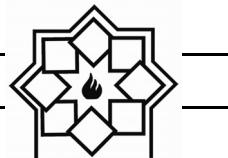
پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ بر روی زیر لایه AISI 304L به روش آبکاری الکتریکی ایجاد شد و تاثیر ذرات سرامیکی TiO_2 در غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ g/L TiO_2 بر میکروساختار، رفتار خوردگی و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

- ۱- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 g.L⁻¹ ۲۰ در الکتروولیت میزان نشست ذرات سرامیکی، فسفر و تنگستن در پوشش افزایش و سپس کاهش یافت.
- ۲- پوشش ایجاد شده در غلظت TiO_2 g/L ۲۰ سطحی یکنواخت، بدون ترک و حفره را از خود نشان داد.
- ۳- پوشش ایجاد شده در حمام حاوی TiO_2 g/L 20 کمترین دانسیته جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داد. علاوه بر این کاهش ظرفیت پوشش با افزایش غلظت ذرات اکسید تیتانیم در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بیانگر کاهش تخلخل و منافذ پوشش به دلیل وجود ذرات اکسید تیتانیم است که در نتیجه این امر نفوذ الکتروولیت به داخل پوشش کمتر بوده و مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می‌یابد.
- ۴- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 g.L⁻¹ ۲۰



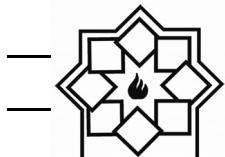
2008.

- [15] A.K. Pradhan, S. Das, "Pulse-reverse electrodeposition of Cu–SiC nanocomposite coating: effect of concentration of SiC in the electrolyte", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 590, pp. 294-302, 2014.
- [16] S. Sadreddini, A. Afshar, "Corrosion resistance enhancement of Ni-P-nano SiO₂ composite coatings on aluminum", *Applied surface science*, Vol. 303, pp. 125-130, 2014.
- [17] H. Duan, C. Yan, F. Wang, "Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 3785-3793, 2007.
- [18] A.A. Aal, "Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 474, pp. 181-187, 2008.
- [19] Y. Wang, et al., "Preparation and property of sol-enhanced Ni–B–TiO₂ nano-composite coatings", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 617, pp. 472-478, 2014.
- [20] M.H. Fini, A. Amadeh, "Improvement of wear and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy by applying Ni–SiC nanocomposite coating via pulse electrodeposition", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, pp. 2914-2922, 2013.
- [21] J.L. Stojak, J.B. Talbot, "Effect of particles on polarization during electrocode position using a rotating cylinder electrode", *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 31, pp. 559-564, 2001.
- [22] A. Sadeghi, R. Khosroshahi, Z. Sadeghian, "Morphological, mechanical, M. Misiak, "Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 7414-7420, 2010.
- [8] P. Baghery, M. Farzam, A. Mousavi, M. Hosseini, "Ni–TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 3804-3810, 2010.
- [9] H. Güll, et al., "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, pp. 4260-4267, 2012.
- [10] Y. Wang, et al., "Preparation of Ni–W–SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 79-84, 2015.
- [11] K. Holmberg, A. Matthews, "Coatings Tribology, Properties, Techniques and Applications", *Tribology Series*, 1994.
- [12] H.K. Lee, H.Y. Lee, 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, pp. 4711-4717, 2007.
- [13] M. Alizadeh, et al., "Structural characterization of electro-codedeposited Ni–Al₂O₃–SiC nanocomposite coatings", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 611, pp. 161-166, 2014.
- [14] L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo, "A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition", *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol. 3, pp. 356-408,

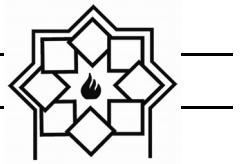


coating for sintered NdFeB magnet", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 482, pp. 339-344, 2009.

- [30] A. Stankiewicz, J. Masalski, B. Szczygiel, "Impedance spectroscopy studies of electroless Ni-P matrix, Ni-W-P, Ni-P-ZrO₂, and Ni-W-P-ZrO₂ coatings exposed to 3.5% NaCl solution", Materials and Corrosion, Vol. 64, pp. 908-913, 2013.
- [31] A. Bai, P.Y. Chuang, C.C. Hu, "The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media", Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, pp. 93-100, 2003.
- [32] M.J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, "A study on the corrosion inhibition properties of silane-modified Fe₂O₃ nanoparticle on mild steel and its effect on the anticorrosion properties of the polyurethane coating", Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 12, pp. 277-292, 2015.
- [33] M.R. Ahmadi, et al., "Precipitate strengthening of non-spherical precipitates extended in <100> or {100} direction in fcc crystals", Materials Science and Engineering: A, Vol. 590, pp. 262-266, 2014.
- [34] U. Lagerpusch, E. Nembach, "Superposition of solid solution and oxide dispersion strengthening in the system CuAu-SiO₂", Scripta materialia, Vol. 42, 2000.
- [35] M. Neale, M. Gee, "A guide to wear problems and testing for industry", William Andrew, 2001.
- [36] A. Lelevic, "Ni-P coatings electroplating-A review, Part II: Ni-P composites", arXiv preprint arXiv: 1807.04692, Vol., pp. 2018.
- corrosion and hydrogen permeation characteristics of Ni-nano-TiO₂ composite coating compared to Ni electrodeposited on low carbon steel", Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 5, pp. 186-192, 2011.
- [23] C. Hsu, C. Lin, K. Huang, K. Ou, "Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti, Cr) N coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 231, pp. 380-384, 2013.
- [24] M. G. Fontana, "Corrosion Engineering" 3rd Edition, McGraw-Hill Book Company, 2005.
- [25] M. Srivastava, V.E. Selvi, V.W. Grips, K. Rajam, "Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, pp. 3051-3060, 2006.
- [26] A.C. Ciubotariu, L. Benea, M.L. Varsanyi, V. Dragan, "Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nano composite coatings", Electrochimica Acta, Vol. 53, pp. 4557-4563, 2008.
- [27] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings", Materials Letters, Vol. 61, pp. 67-70, 2007.
- [28] Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, "High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys", Electrochimica Acta, Vol. 53, pp. 2135-2143, 2008.
- [29] Q. Li, et al., "Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite



- [37] B. Bozzini, C. Martini, P. Cavallotti, E. Lanzoni, "Relationships among crystallographic structure, mechanical properties and tribological behaviour of electroless Ni-P (9%)/B4C films", Wear, Vol. 225, pp. 806-813, 1999.
- [38] S. Alirezaei, et al., "Effect of alumina content on wear behaviour of Ni–P–Al₂O₃ (α) electroless composite coatings", Surface engineering, Vol. 21, pp. 60-66, 2005.
- [39] H. Gül, et al., "Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings", Wear, Vol. 267, pp. 976-990, 2009.
- [40] P. Gadhari, P. Sahoo, "Optimization of coating process parameters to improve microhardness of Ni-P-TiO₂ composite coatings", Materials Today: Proceedings, Vol. 2, pp. 2367-2374, 2015.
- [41] K. Krishnaveni, T.S. Narayanan, S. Seshadri, "Electrodeposited Ni-B coatings: Formation and evaluation of hardness and wear resistance", Materials Chemistry and Physics, Vol. 99, pp. 300-308, 2006.
- [42] M. Yan, H. Ying, T. Ma, "Improved microhardness and wear resistance of the as- deposited electroless Ni-P coating", Surface and Coatings Technology, Vol. 202, pp. 5909-5913, 2008.
- [43] K.H. Hou, M.C. Jeng, M.-D. Ger, "A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated", Wear, Vol. 262, pp. 833-844, 2007.
- [44] M. Palaniappa, S. Seshadri, "Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings", Wear, Vol. 265, pp. 735-740, 2008.



ستنتز، شناسایی و بررسی خواص نوری و فوتوكاتالیستی نانو اکسیدهای روی در سه مورفولوژی مختلف میله‌ای، کروی و صفحه‌ای

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نسیبه ملاحسنی

گروه شیمی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

*nmolahasani@gmail.com

چکیده:

در تحقیق حاضر ستنتز نانو ذرات اکسید روی فلزی در سه شکل مختلف (کروی، میله‌ای و صفحه‌ای) به روش هیدرورتمال صورت گرفت. محصولات نهایی توسط روش‌های پراش پرتوX (XRD)، میکروسکوپ الکترونی رویشی (FESEM-EDX) و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) مورد شناسایی قرار گرفتند. خواص فوتوكاتالیستی این ذرات بوسیله تخریب رنگدانه کنگورد تحت تابش اشعه فرابنفش بررسی شد. نانوذرات اکسید روی میله‌ای بهترین بازده تخریب را در $pH=1$ با میزان تخریب نوری (PD) ۹۷ در طی دو ساعت و در حضور اشعه فرابنفش نشان دادند. گاف انرژی نانو ذرات ستنتز شده با روش تاواک (Tauc) محاسبه گردید و ارتباط مقادیر بدست آمده با فعالیت فوتوكاتالیستی ذرات بررسی شد. نتایج نشان داد که بازده واکنش‌های تخریب رنگ بیشتر وابسته به شکل و اندازه ذرات است و ارتباط کمتری به مقادیر گاف انرژی دارد. مطالعات سنتیکی نشان داد که واکنش‌های فوتوكاتالیستی نانوذرات از مکانیسم درجه یک تبعیت می‌کند.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۱۵ تير ۱۳۹۹

پذيرش: ۱۹ مهر ۱۳۹۹

کليدواژه:

نمودار تاواک، گاف انرژی، اکسید روی، کنگورد، فوتوكاتالیست.

هستند. یکی از ویژگی‌های اصلی نیمه هادی‌ها توانایی تشکیل جفت‌های الکترون- حفره با جذب نور UV-Vis است. از انرژی این حامل‌های بار می‌توان در واکنش‌های مختلفی مانند واکنش‌های فوتوكاتالیستی استفاده کرد. گونه‌های آلی و معدنی با الکترون‌های نشر شده از این حامل‌های بار قابل کاهش می‌باشند. حفره‌های تشکیل شده

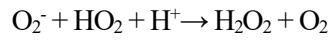
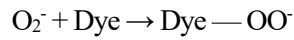
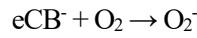
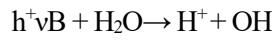
۱- مقدمه

امروزه محققان در حال تهیه مواد کم هزینه و با کارایی بالا برای توسعه فوتوكاتالیست‌ها هستند. نیمه هادی‌ها مانند نانوساختارهای ZnO به دلیل خصوصیات منحصر به فردی که دارند از کاندیداهای مناسبی برای کاربردهای کاتالیستی



پایین در مورفولوژی‌های مختلف است. نانو اکسید روی به دلیل مساحت گسترده‌تر سطح و قابلیت تعليق در محلول، برای کاربردهای فتوکاتالیستی مناسب است. خاصیت کاتالیزوری این ماده با اندازه، شکل کریستال و مورفولوژی ذره می‌تواند تحت تأثیر قرار گیرد [۱۵-۱۹]. در این مقاله، نانو اکسید روی با استفاده از روش هیدروترمال و استفاده از سه سورفتانت مختلف در سه مورفولوژی متفاوت (میله‌ای، کروی و صفحه‌ای) سنتز شده است. کنگورد (CR) به عنوان الگوی یک رنگ آزو برای بررسی خصوصیات فتوکاتالیستی اکسیدهای روی مورد استفاده قرار گرفت. کنگورد به دلیل ساختار پیچیده آروماتیک، در برابر تخریب مقاوم است، بنابراین یافتن راههایی برای حذف آن از پساب‌ها بسیار مهم است [۲۰]. رنگ CR یکی از مهمترین آلاینده‌ها در آب صنایع نساجی است. دلیل این امر ساختار پایدار آن است که به راحتی تخریب نمی‌شود. در این مطالعه همچنین محاسبات گاف انرژی ذرات سنتز شده به روش تاک انجام گرفت و سپس ارتباط مقادیر محاسبه شده و خواص فتوکاتالیستی ذرات بررسی گردید تا مشخص شود که آیا ارتباطی بین این دو وجود دارد یا اینکه خواص فتوکاتالیستی تحت تأثیر مورفولوژی تغییر می‌نماید. در روش تاک برای تعیین گاف نوری از محاسبه ثابت جذب α با استفاده از طیف عبوری ذرات استفاده می‌شود (معادله ۱). در این معادله d طول مسیر و T مقدار عبور را نشان می‌دهد. مقدار T با استفاده از جذب و از طریق معادله ۲ محاسبه می‌شود. از آنجا که اکسید روی یک نیمه رسانا با گاف گسترده است گاف انرژی اپتیکی از معادله τ_{aunce} (معادله ۳) بدست می‌آید. در این معادله β یک ثابت می‌باشد. n می‌تواند

همچنین می‌توانند با گرفتن الکترون از سطح مواد، ترکیبات را اکسید کنند. کاتالیزورهای ناهمگن دارای راندمان بالای در تبدیل آلاینده‌های آلی و معدنی به CO_2 و آب هستند [۱-۳]. از بین بردن رنگ‌ها به روش‌های سنتی معمولاً پرهزینه و ناکارآمد است و فقط آلدگی را به مکان‌های دیگر منتقل می‌کند. کاهش این آلاینده‌ها با روش‌های سنتی کامل نیست زیرا حلالیت زیاد رنگ‌ها در آب و مقاومت آن‌ها در برابر حذف، باعث کاهش بازده می‌شود [۴-۶]. بنابراین، برای رفع نیازهای آینده محیط زیست، توسعه فتوکاتالیست‌های مؤثر، غیر سمی، سازگار با محیط زیست و پایدار ضروری است. اکسید روی با شکاف باند وسیع ($\frac{3}{3}7$ الکترون ولت) قدرت تجزیه بسیاری از ترکیبات آلی را دارد [۷، ۸]. توانایی اکسید کنندگی ZnO به دلیل تولید، تحرک و جداسازی جفت‌های الکترون - حفره، تقایص نقطه‌ای متعدد مانند جاهای خالی اکسیژن، تولید یون‌های هیدروکسیل و فعالیت نوری تحت اشعه‌های ماوراء بنفش و مرئی است [۹-۱۳]. مکانیسم واکنش‌های فتوکاتالیستی اکسید روی در زیر نشان داده شده است [۱۴].



یکی دیگر از مزایای اکسید روی، توانایی سنتز در دماهای



اعداد ۰/۵، ۲، ۳ را دارا باشد که به ترتیب نشان دهنده انتقال غیر مستقیم، مستقیم، من نوع غیر مستقیم و من نوع مستقیم است. اگر منحنیⁿ ($\alpha h\nu$) را در مقابل انرژی فوتون ($h\nu$) برای مقادیر مختلف n رسم کنیم و سپس نمودار حاصل را تا محور($h\nu$) برونویابی کنیم گاف انرژی ذرات بدست می‌آید. بهترین گاف باید بیشترین توافق را با مقدار تجربی داشته باشد [۲۱].

$$\alpha = 1/d \ln (1/T) \quad (1)$$

$$T = 10^{-A} \quad (2)$$

$$(\alpha h\nu)^n = \beta (h\nu - E_g) \quad (3)$$

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

مواد مورد استفاده در آزمایشات از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. لیست مواد مورد استفاده شامل کلرید روی شش آبه ($ZnCl_2 \cdot 6H_2O$)، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ($CH_3COO \cdot Zn$), اسید کلریدریک ($CTAB$)، روی استات (SDS)، تری اتانول آمین (HCl)، کنگورد، هیدروکسید پتاسیم (KOH)، هیدروکسید سدیم ($NaOH$)، آب دیونایز و اتانول مطلق می‌باشد.

همچنین جهت شناسایی مواد سنتز شده از دستگاه پراش Philips پرتو ایکس (XRD diffractometer) مدل w1800 با تیوب (Cu ، $\lambda = 0.154 nm$) از نوع Philips الکترونی رویشی گسیل میدانی (FESEM) از نوع XL30 اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی (UV-Visible spectrophotometer) از نوع

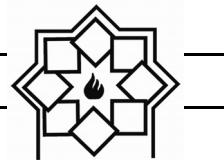
Varian Cary 100 UV-Vis و لامپ ۸W استفاده گردید.

۲-۲- تهیه نانو اکسیدهای روی میله‌ای، کروی و صفحه‌ای به روش هیدروترمال

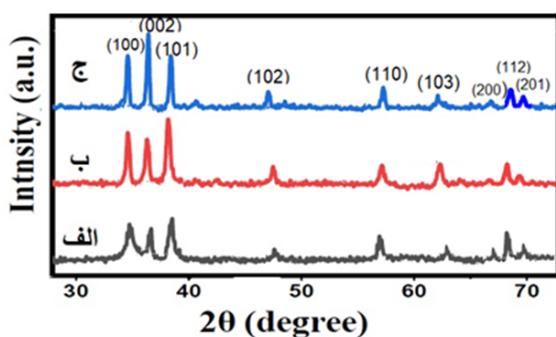
ابتدا ۰/۰۰۰۵ مول نمک کلرید روی شش آبه و ۰/۰۰۱ مول هیدروکسید پتاسیم هر کدام جداگانه در آب م قطر بوسیله هم زدن در دمای اتاق حل شده و پس از افزایش آن‌ها به یکدیگر رسوب سفید آهکی بلا فاصله تشکیل گردید. سپس ۰/۰۰۰۲۵ مول سورفکتانت به مخلوط واکنش در حال هم خوردن روی هم زن مغناطیسی اضافه گردید. برای سنتز نانو اکسید میله‌ای ($ZnO-R$) از سورفکتانت ستیل تری (ZnO-Sp) متیل آمونیوم بروماید، برای نانو اکسید کروی (ZnO-Sh) تری اتانول آمین و نانو اکسید صفحه‌ای (ZnO-Sd) سدیم دو دسیل سولفات استفاده گردید. محیط در این مرحله بین ۸-۹ بوده و پس از ادامه هم خوردن مخلوط واکنش به مدت ۵ دقیقه، این مخلوط به اتوکلاو ۱۵ میلی لیتری که مابقی حجم آن با آب م قطر پر شد انتقال یافت و به مدت ۵ ساعت در آون با حرارت $120^{\circ}C$ قرار داده شد. پس از سپری شدن زمان مورد نظر اتوکلاو به صورت طبیعی در دمای اتاق سرد شد و محصول واکنش (جامد سفید رنگ) می‌باشد و با آب دیونایز و اتانول جهت حذف ناخالصی‌های صاف و مواد واکنش نداده شستشو داده شد. سپس به احتمالی و مواد واکنش نداده شستشو داده شد. با مدت ۵ ساعت در آون در دمای $50^{\circ}C$ خشک گردید. با کمک میکروسکوپ رویشی الکترونی شکل ذرات تشخیص داده شد.

۳-۲- روش انجام آزمایشات فوتوكاتالیستی

در این آزمایشات میزان اثر فوتوكاتالیستی نانو ذرات سنتز



می دهد (سیستم کریستالی هگزاگونالی، کارت JCPDS با شماره ۱۴۵۱-۳۶). الگوهای پراش نشان می دهد که پیک هایی در ۲۰های ۳۱، ۳۴، ۳۵، ۴۷، ۵۶، ۶۷، ۶۸، ۶۹، ۷۰، ۷۲ وجود دارند که با صفحات [۱۰۰]، [۰۰۲]، [۱۰۱]، [۰۰۴]، [۱۰۲]، [۱۱۰]، [۱۰۳]، [۲۰۰]، [۱۱۲]، [۲۰۱]، [۰۰۴] او [۲۰۲] در ساختار هگزاگونال مطابقت دارند [۲۳].



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (الف) ZnO-R
ZnO-Sh(ج) ZnO-Sp(ب)

اختلاف شدت پیکها در شکل نشان می دهد که ذرات ZnO ساخته شده توسط TEA، از تبلور و خلوص بالاتری برخوردار هستند. نمونه های سنتز شده با SDS در مقایسه با سایر نمونه ها به طور معنی داری در جهت صفحه [۰۰۲] افزایش رشد و درجهات [۱۰۰] و [۱۰۱] کاهش را نشان می دهند که به دلیل تمایل بلور به رشد در صفحات مختلف است [۲۴]. در هیچ یک از الگوهای پراش، قله های نشان دهنده ناخالصی ها مانند سورفاکتانت ها یا سایر اکسیدهای روی دیده نمی شود، بنابراین می توان نتیجه گرفت که اکسید روی تهیه شده از خلوص بالایی برخوردار است. با استفاده از داده های XRD و با استفاده از پهنه ای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع (FWHM_i) اندازه بلورهای اکسید روی با

شده در تخریب رنگدانه کنگورد مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایشات، جذب ۱۰۰ میلی لیتر محلول کنگورد ۱۰ ppm در حضور ۰/۰۵ گرم از اکسیدهای روی سنتز شده، در pH=۸ تحت تابش لامپ فرابنفش در طی ۲ ساعت در فواصل زمانی مشخص (۱۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. فاصله لامپ از سطح محلول ۱۰ سانتی متر است. در عین حال حباب های حاصل از پمپ هوا نیز از طریق لوله باریکی به درون محلول که توسط همزن مغناطیسی بهم می خورد، وارد گردید. بعد از نمونه برداری، سریعاً جاذب به وسیله سانتریفیوژ بمدت سه دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه جدا شده و با استفاده از دستگاه طیف سنجی فرابنفش - مرئی میزان حذف فتوکاتالیستی رنگ کنگورد در ناحیه ۲۰۰-۸۰۰ nm بررسی شد و کاهش جذب در طول موج ماکزیمم رنگدانه، λ = 496 nm دنبال شد. درصد تخریب رنگدانه در هر یک از نمونه های گرفته شده بواسیله فرمول زیر محاسبه می گردد:

$$\%PD = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

که در آن C₀ جذب نمونه ۱۰ ppm در لحظه صفر است و C_t جذب نمونه گرفته شده در بازه های زمانی مشخص است [۲۲].

۳- نتایج و بحث

۱-۳- شناسایی ساختار ذرات بواسیله بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

در شکل ۱ (الف - ج) الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید روی تهیه شده قابل مشاهده است. تمام پیک های موجود در این الگو، ساختار هگزاگونال با تبلور بالا را نشان



۲ (الف-ج) نشان داده شده است. شکل ۲ - الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانو ذرات اکسید روی ZnO-R را نشان می‌دهد. بر طبق این شکل، مورفولوژی ذرات میله‌ای و حدود اندازه ذرات را می‌توان 38 nm * نانومتر گزارش نمود. شکل ۲ - ب، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ZnO-Sp را نشان می‌دهد. این تصویر حاکی از مورفولوژی کروی و یکنواختی نسبی اندازه ذرات بوده و اندازه ذرات برای این نمونه حدود 60 nm می‌باشد. برای نمونه ZnO-Sh بر اساس تصاویر بدست آمده مورفولوژی صفحه‌ای و اندازه ذرات حدود 200 nm می‌باشد. با توجه به تفاوت مشاهده شده در مورفولوژی‌های بدست آمده، نقش کلیدی سورفاکتانت‌ها در کنترل شکل ذرات و جهت‌گیری کریستال آن‌ها به خوبی استنباط می‌گردد. در فرآیندهای سنتز نانوپودرهای، استفاده از سورفاکتانت‌ها برای کنترل رشد ذرات به طور فزاینده‌ای معمول است. وجود این ترکیبات نه تنها بر هسته زایی و رشد ذرات بلکه بر انعقاد و لخته شدن ذرات نیز تأثیر می‌گذارد. روش‌های مبنی بر سورفاکتانت شامل کیلیت سازی کاتیون‌های فلزی پیش‌ماده توسط سورفاکتانت‌ها در یک محیط آبی است. CTAB یک سورفاکتانت کاتیونی است و یک کاتیون چهار وجهی (CTA^+) را در محلول آبی تولید می‌کند.

اثر جاذبه متقابل الکترواستاتیک بین CTA^+ و قطعه‌های روی منجر به تشکیل اکسید روی میله‌ای (ZnO-R) می‌شود.

استفاده از فرمول Debye Scherer (معادله ۵) محاسبه گردید (جدول ۱) [۲۵]:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (5)$$

در معادله ۵، $K = 0.94$ مقدار ثابت، $\lambda = 1/5406 \text{ Å}$ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه پراش برآگ و β پهنه‌ای کامل درشت ماکزیمم است. محاسبه اندازه نشان می‌دهد که اندازه کریستالی بسته به نوع سورفاکتانت و شکل اکسید روی از 23 nm به 68 nm افزایش می‌یابد (جدول ۱). پارامترهای شبکه برای ذرات سنتز شده از معادله ۶ محاسبه گردید:

$$1/d_{hkl}^2 = [4(h^2 + hk + k^2)/3a^2] + [l^2/c^2] \quad (6)$$

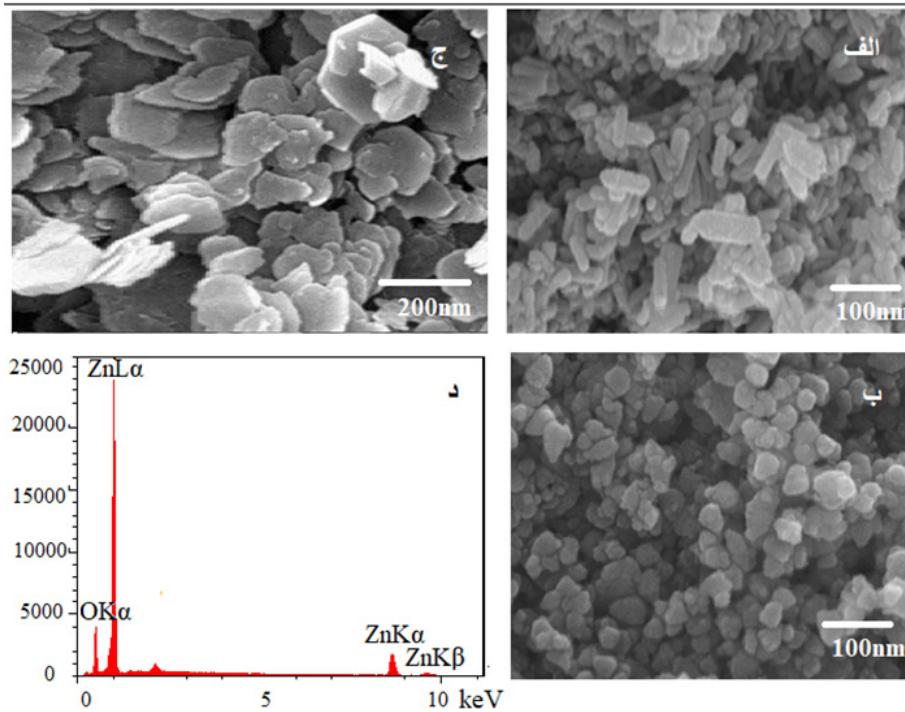
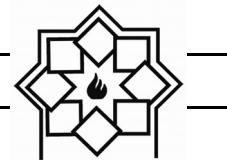
که در اینجا h , k و l شاخص‌های میلر و a و c ثابت‌های شبکه هستند [۲۶]. مقادیر بدست آمده در جدول ۱ مشاهده می‌شود. محاسبات برای صفحه 101 از نانو اکسید میله‌ای و کروی و 002 نانو اکسید صفحه‌ای انجام شده است.

۲-۳- تعیین مورفولوژی ذرات بواسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

مورفولوژی نانو ذرات اکسید روی سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات در شکل

جدول ۱- نتایج محاسبات سایز ذرات و پارامترهای شبکه

ZnO-Sh	ZnO-Sp	ZnO-R	نمونه
0.2362	0.2755	0.2018	FWHM _i
38	68	23	سایز(نانومتر)
$3/2114$	$3/2406$	$3/2361$	$a (\text{\AA})$
0.2856	0.2348	$5/1972$	$c (\text{\AA})$



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) ZnO-Sp (ب) ZnO-R (ج) ZnO-Sh (د) آنالیز EDX نمونه ZnO-R

برای اکسیدهای روی سنتز شده (جدول ۲)، وجود روی و اکسیژن را در نسبت‌های استوکیومتری در نمونه‌ها تأیید کرد. بدلیل مشابهت نمودارهای EDX، نمودار مربوط به آنالیز EDX اکسید روی میله‌ای در شکل ۲ د آورده شده است.

TEA به عنوان یک سورفاکtant غیر یونی، با تعامل ضعیف واندرالسی نانو اکسید روی به شکل کروی (ZnO-Sp) را بوجود می‌آورد. از طرف دیگر، SDS به عنوان یک سورفاکtant آبیونی بر تولید نانو ذرات تأثیر گذاشته و ساختار آن‌ها را صفحه مانند می‌کند [۳۰-۳۷]. نتایج آنالیز عنصری EDX

جدول ۲- نتایج EDX بدست آمده برای نانو ذرات اکسید روی

Weight %	Atomic %	Elements	نمونه
۸۹/۵۶	۶۷/۸۶	Zn	اکسید روی میله‌ای ZnO-R
۱۰/۴۴	۳۲/۱۴	O	
۸۹/۶۸	۶۷/۵۶	Zn	اکسید روی کروی ZnO-Sp
۱۰/۳۲	۳۲/۴۴	O	
۸۹/۱۲	۶۷/۳۲	Zn	اکسید روی صفحه‌ای ZnO-Sh
۱۰/۸۸	۳۲/۶۸	O	

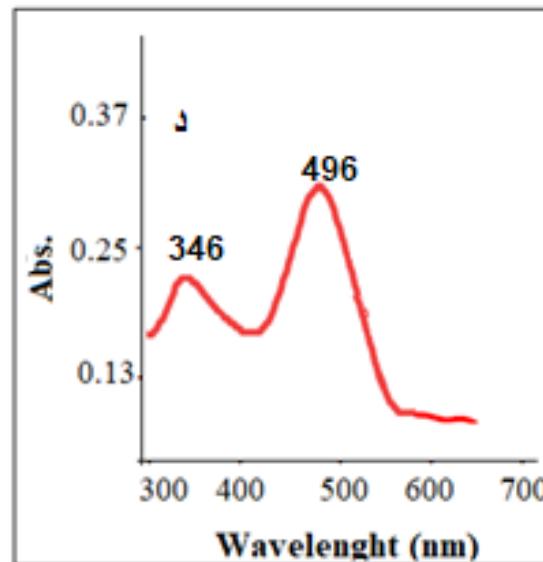
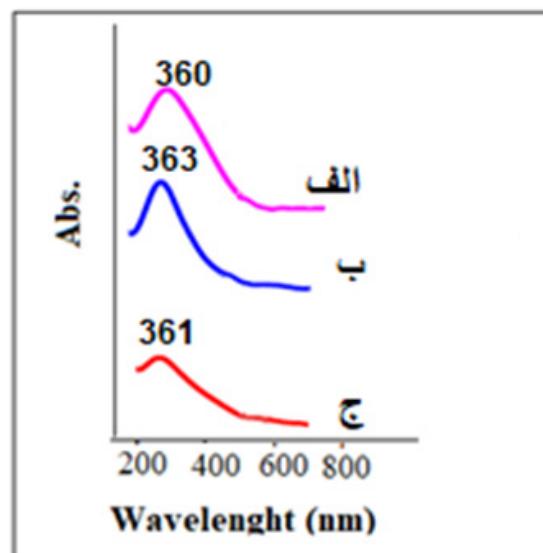


قله‌های جذب مشاهده شده برای اکسید روی میله‌ای، کروی و صفحه‌ای بترتیب در ۳۶۰، ۳۶۳ و ۳۶۱ نانومتر است که با اکسید روی بالک (۳۷۳ نانومتر) متفاوت است. در همه موارد، شیف آبی در طول موج جذبی مشاهده می‌شود که به وضوح خاصیت کوانتموی نانوذرات را نشان می‌دهد [۳۱]. همچنین، هیچ پیکی در طیف‌ها به جز پیک‌های مشخصه وجود ندارد، که نشان می‌دهد نانو ذرات اکسید روی از خلوص بالایی برخوردار هستند. شکل ۳-۳ د طیف جذبی کنگورد را نشان می‌دهد. با توجه به وابستگی خواص نوری اکسید روی به گاف انرژی گستردگی آن، از معادله تاوک tauc (معادله ۳) جهت محاسبات استفاده گردید.

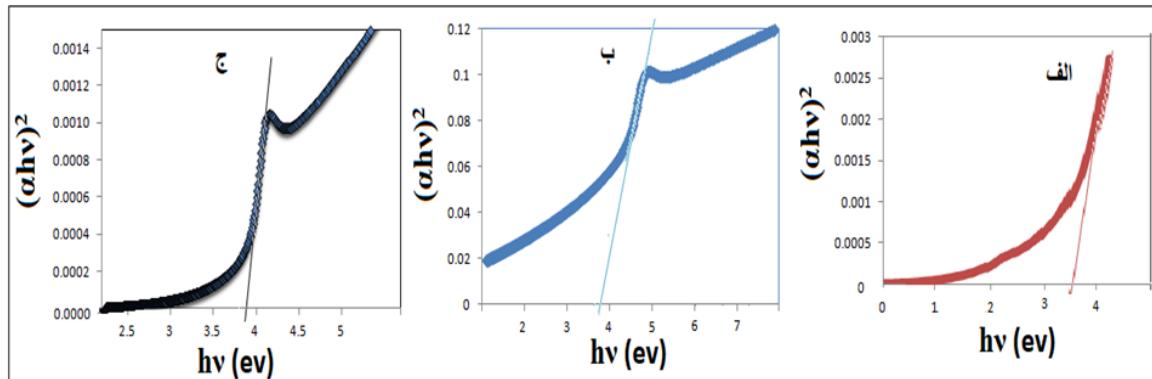
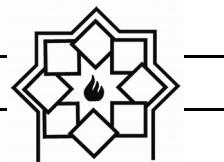
محاسبات برای مقدار $n=2$ (انتقال مستقیم) انجام گرفته و نمودارهای $(\alpha h\nu)^n$ بر حسب $h\nu$ رسم گردید. با برونیابی این نمودارها مقادیر گاف انرژی محاسبه گردید. مقدار تجربی برای اکسید روی برابر با $3/37 \text{ eV}$ می‌باشد. طبق نمودارهای رسم شده به روش تاک، مقادیر بدست آمده برای گاف انرژی نانو اکسید روی میله‌ای $3/7 \text{ eV}$ است که نسبت به حالت بالک بدليل اثرات کوانتموی افزایش نشان می‌دهد (شکل ۴). همچنین بر اساس نتایج بدست آمده مقدار گاف نانو اکسید روی کروی نیز $3/7 \text{ eV}$ است که نسبت به نانوذرات میله‌ای تغییری نشان نمی‌دهد. نمودار تاوک مربوط به نانو اکسید روی صفحه‌ای نشان می‌دهد که، گاف انرژی برای این کاتالیست $3/8 \text{ eV}$ می‌باشد و نسبت به دو کاتالیست دیگر افزایش یافته است [۳۲-۳۴]. با کوچکتر شدن ابعاد ذرات نیمه‌هادی، تعداد اتم‌های قرار گرفته در سطح، افزایش یافته و سبب افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود. با این کار، دسترسی به سایتها فعال بیشتر شده و نرخ انتقال حاملین

۳-۳- مطالعه طیف‌های فرابنفش - مرئی کاتالیست‌های سنتز شده و محاسبات گاف انرژی

طیف جذبی نانو اکسیدهای روی سنتز شده در شکل ۳ (الف - ج) نشان داده شده است.



شکل ۳- طیف جذبی UV-Vis (الف) ZnO-Sp (ب) ZnO-R (ج) ZnO-Sh (د) طیف جذبی کنگورد.



شکل ۴- نمودارهای محاسبات گاف انرژی (الف) ZnO-R، (ب) ZnO-Sp، (ج) ZnO-Sh

۱۰ ppm مقدار آزمایشات کاتالیستی تخریب رنگ با اندازه‌گیری تغییرات میزان جذب نمونه‌ها توسط اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج ماکریم یعنی ۴۹۶ نانومتر تعیین شد. همچنین در بررسی‌های انجام گرفته اثر هر یک از دو فاکتور اشعه ماوراء بنفش و کاتالیزور برای تجزیه و تحلیل رفتار فتوکاتالیستی نانوساختارها بصورت جداگانه نیز مطاله گردید. درصد تخریب رنگدانه در تمام آزمایشات با استفاده از معادله ۴ محاسبه شد.

۳-۵- تأثیر pH بر فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات

برای بررسی تأثیر pH اولیه بر توانایی تجزیه نوری کنگورد از اکسید روی میله‌ای به عنوان یک کاتالیزور منتخب در آزمایشات فتوکاتالیستی در pH های مختلف (۶-۱۰) استفاده گردید. برای جلوگیری از تجمع رنگدانه از انتخاب pH اسیدی اجتناب شد. با توجه به اینکه pH محلول اولیه ۸ می‌باشد بالافرازیش قطره محلول NaOH و HCl به ظرف اصلی آزمایش تنظیم pH صورت پذیرفت. سایر شرایط مانند غلظت CR، دما، مقدار کاتالیزورها در طول

بار افزایش می‌یابد و همین امر باعث افزایش گاف انرژی در برخی نمونه نسبت به حالت بالک می‌شود. همچنین به نظر می‌رسد در نمونه اکسید روی صفحه‌ای به دلیل وسعت سطح نمونه و افزایش تعداد حاملین بار، افزایش مقدار گاف نسبت به سایر نمونه‌ها رخ داده است [۳۵].

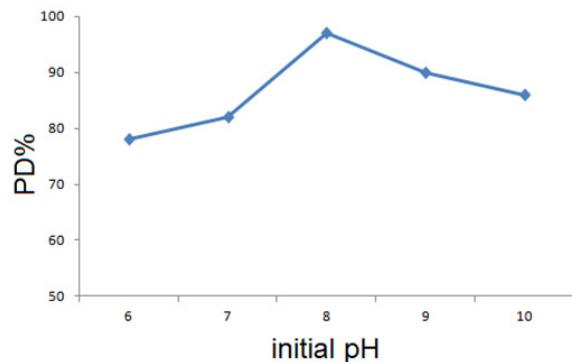
۴-۳- بررسی‌های خواص فتوکاتالیستی نانوذرات

خواص فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده با استفاده از کنگورد بعنوان یک رنگ دی آزو، تحت تابش اشعه ماوراء بنفش ($\lambda = 254 \text{ nm}$ - 15 W) مورد مطالعه قرار گرفت. فاصله لامپ از سطح محلول ۱۰ سانتی متر است. آزمایشات فتوکاتالیستی بوسیله ۱۰۰ میلی لیتر محلول کنگورد (ppm) ۱۰ پس از افزودن ۰.۵ گرم از ZnO-، ZnO-Sp، ZnO-R و کاتالیزورهای اکسید روی (Sh) تحت همزدن انجام شد. طیف UV-Vis از CR را می‌توان در شکل ۳- د مشاهده کرد. این طیف دارای دو قله در ۴۹۶ و ۳۴۶ نانومتر است که λ_{max} ماکریم در ۴۹۶ نانومتر واقع شده است. شدت جذب در λ_{max} برای محلول



از قرار گرفتن در معرض اشعه ماوراء بینفشن و در فواصل زمانی تعیین شده با استفاده از طیف سنج فرابینفشن - مرئی اندازه گیری شد. شکل ۶ (الف تا ۵) درصد تخریب کنگورد (محور Y) را به عنوان تابعی از زمان (محور X) در طول موج ۴۹۶ نانومتر برای سه کاتالیست سنتز شده نشان می‌دهد. همانطور که شکل نشان می‌دهد، بدون وجود کاتالیزور و اشعه ماوراء بینفشن، تخریب CR به مقدار کمی انجام شده و میزان تخریب بیش از ۹ درصد در طی دو ساعت نمی‌باشد. نتایج همچنین نشان داد که بالاترین درصد تخریب برای اکسید روی میله‌ای، کروی و صفحه‌ای به ترتیب برابر با ۹۷/۵۷، ۹۳/۶ و ۴۸ در طی دو ساعت است. مقایسه این نتایج نشان می‌دهد که نانورودهای اکسید روی (در حضور اشعه ماوراء بینفشن) در مقایسه با نانوکره‌های اکسید روی دارای خواص فوتوكاتالیستی کمی بهتری هستند و اکسید روی صفحه‌ای بازده کمی در تخریب رنگدانه از خود نشان می‌دهد. علت این نتیجه اینست که بخشی از حذف رنگ توسط کاتالیزورها به دلیل جذب سطحی رنگ صورت می‌گیرد و بخش اعظمی از آن با خاصیت فوتوكاتالیستی رخ می‌دهد. بنابراین سطح گسترده نانو اکسید روی صفحه‌ای در ابتدای آزمایش از رنگ اشباع شده و فعالیت فوتوكاتالیستی آن به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. شکل ۶-۱ نتایج حاصل از تخریب رنگ توسط کاتالیزورها در صورت عدم وجود اشعه ماوراء بینفشن را نشان می‌دهد. همانطور که از نتایج به دست می‌آید، درصد حذف رنگ برای کاتالیزور میله‌ای و کاتالیزور کروی در غیاب نور به حدود ۵۰٪ و برای کاتالیزور صفحه‌ای تا ۱۳٪ می‌رسد.

آزمایش ثابت نگه داشته شدند. شکل ۵ نشان می‌دهد که مقادیر pH بر میزان تخریب CR تأثیر گذاشته است.

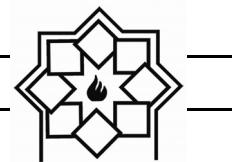


شکل ۵- اثر تغییر pH اولیه در درصد تخریب کنگورد توسط اکسید روی میله‌ای

همانطور که مشاهده می‌شود وقتی pH از ۶ به ۸ افزایش یافته، PD٪ از ۷۸ به ۹۷ افزایش می‌یابد و در pH=۱۰ به ۸۳ درصد کاهش یافته است. بنابراین بهترین درصد تخریب در pH = ۸ بدست امد که به عنوان pH انجام آزمایشات تعیین گردید. در واقع تغییر بازده تخریب کنگورد در pH های مختلف را می‌توان با تغییر بار سطح نیمه‌هادی به دلیل pH نقطه ایزوکتریک (pH=۹) توضیح داد. کنگورد به عنوان یک رنگ آبیونی به راحتی بر روی سطح نیمه‌هادی در pH کمتری از نقطه صفر (zpc) جذب می‌شود و در pH>zpc دفع می‌گردد. بنابراین فعالیت فوتوكاتالیستی کنگورد در pH<zpc به حداقل مقدار می‌رسد [۳۶، ۳۷].

۶-۳- بررسی اثرات شکل و گاف انژوی کاتالیست ها بر تخریب نوری کنگورد

کارایی فوتوكاتالیستی اکسید روی میله‌ای، کروی و صفحه‌ای بر روی نمونه محلول کنگورد در pH = ۸ و در معرض اشعه ماوراء بینفشن بررسی شد. جذب محلول بلافالسله قبل



مقادیر گاف انرژی است.

۷-۳ مطالعه سینتیک واکنشهای فتوکاتالیستی انجام شده

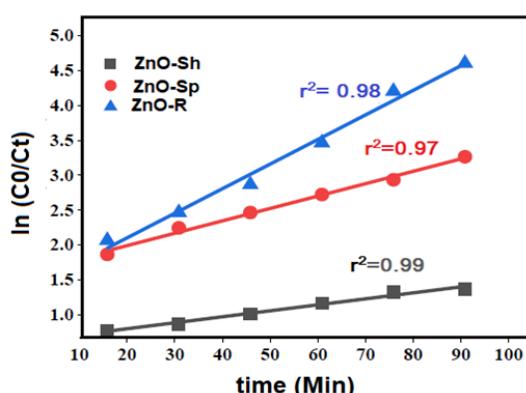
مدل لانگمویر- هانشل وود (معادله ۷) برای بررسی سینتیک واکنشهای فتوکاتالیستی انجام شده بین نانو ذرات و کنگورد استفاده گردید [۴۱]:

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{kKCt}{1+KCt} \quad (7)$$

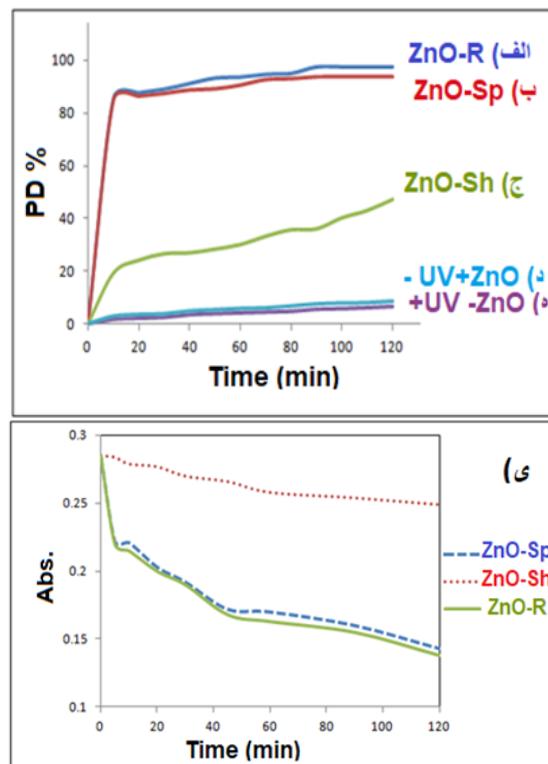
در این معادله، C و K به ترتیب سرعت اکسید شدن، غلظت، زمان واکنش، ثابت سرعت و ضریب واکنش است. وقتی که غلظت اولیه (C_0) کوچک باشد می‌توان معادله را بصورت یک معادله درجه یک ساده کرد (معادله ۸).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad (8)$$

در اینجا k_{app} ثابت سرعت واکنش، C_0 غلظت اولیه کنگورد و C_t غلظت کنگورد در زمان t است. با رسم نمودار $\ln(C_0/C_t)$ بر حسب زمان تابش، خطوطی با میانگین $r^2=0.98$ بوجود می‌آید که نشان می‌دهد تخریب رنگدانه بوسیله کاتالیست‌های سنتز شده از مدل لانگمویر و سینتیک درجه یک تبعیت می‌کند (شکل ۷).



شکل ۷- نمودار سینتیک تخریب رنگدانه توسط نانو ذرات سنتز شده



شکل ۶- نمودار تخریب نوری کنگورد بوسیله (الف) ZnO-R در حضور اشعه UV (ب) ZnO-Sp در حضور اشعه UV (ج) ZnO-Sh در حضور اشعه UV (د) ZnO-R در غیاب اشعه UV (ه) اشعه UV در غیاب کاتالیست (ی) نمودار جذب محلول PPM10 کنگورد توسط کاتالیست‌ها در غیاب اشعه UV

این نتایج نشان دهنده تأثیر جذب سطحی در حذف رنگ است. با این حال، همانطور که در این مطالعه مشاهده می‌شود، خصوصیات فتوکاتالیستی اکسید روی می‌تواند تحت تأثیر مورفولوژی آن قرار بگیرد [۴۰-۳۸]. با مقایسه نتایج بدست آمده در این بخش با مقادیر محاسبه گاف انرژی مشخص می‌شود که بهترین بازده تخریب رنگدانه برای اکسید روی میله‌ای با ۳/۷ گاف میله‌ای دارد. بازده اکسید روی میله‌ای با مقایسه با باند گپ مقایسه با بازده ۳۷٪ ذرات صفحه‌ای که باند گپ بزرگتری دارند، نشان دهنده وابسته نبودن PD% به



مراجع

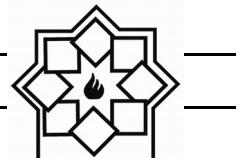
- [1] N.S. Lewis, "Research opportunities to advance solar energy utilization", *Science*, Vol. 351, pp. 1920 –1921, 2016.
- [2] A. Eslami, S. Nasseri, B. Yadollahi, A. Mesdaghinia, F. Vaezi, "Kinetics and Photo-degradation Study of Aqueous Methyl tert-Butyl Ether Using Zinc Oxide: The Effect of Particle Size", *Journal Chemical and Technology Biotechnology*, Vol. 83, pp. 1447-1453, 2008.
- [3] N. Laouedj, A. Bekka, "ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red and Benzopurpurine 4B in Aqueous Solution", *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, Vol. 2, pp. 2- 9, 2011.
- [4] C.I. Pearce, J.R. loyd, J.T. Guthrie, "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review", *Dyes and Pigments*, Vol. 58, pp. 179-196, 2003.
- [5] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresour Technology*, Vol. 77, pp. 247–255, 2001.
- [6] Y.H. Leung, A.M. Ching, "Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis", *Materials Horizons - Royal Society of Chemistry*, Vol. 1, pp. 400-406, 2014.
- [7] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, "Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films", *Chemistry of Materials*, Vol. 14(6), pp. 2812-6, 2002.
- [8] A. Ravanbakhsh, F. Rashchi, M. Heydarzadeh Sohi, R. Khayyam Nekouei, M. Mortazavi Samarin, "Synthesis and characterization of

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، سنتر نانوذرات اکسید روی در شکل‌های کروی، میله‌ای وصفحه‌ای برای اهداف فوتوکاتالیستی انجام شد. انالیزهای انجام شده با FESEM-EDAX و UV-Vis XRD نشان‌دهنده اندازه نانومتر، شکل و خواص نوری مناسب برای استفاده در این زمینه است. درصد تخریب کنگورد در معرض اشعه مأموراء بنفش توسط نانو اکسید روی میله‌ای ۹۷/۵۷ درصد، نانو اکسید کروی ۹۳/۶۸ درصد و نانو اکسید روی صفحه‌ای ۴۸ درصد بدست آمد که بیشترین مقدار برای اکسید روی میله‌ای در $pH=8$ است. نتایج حاصل از حذف رنگ و مقایسه آن‌ها با مقادیر گاف انرژی نشان می‌دهد که در حضور کاتالیزور و نور مأموراء بنفش، بیشترین تخریب را ذرات میله‌ای اکسید روی با گاف انرژی ۳/۷ و کمترین درصد تخریب را ذرات صفحه‌ای با گاف ۳/۸ ب نشان می‌دهند بنابراین به نظر می‌رسد بازده واکنش‌های فوتوکاتالیستی انجام شده به مقادیر گاف انرژی وابسته نبوده و تنها به شکل ذرات بستگی دارد. بررسی‌های سینیتیکی تبعیت واکش‌ها از سینیتیک درجه یک طبق مدل لانگمویر-هانشل وود را تایید می‌کند. همچنین با توجه به سایر نتایج بدست آمده می‌توان دریافت که pH/PD به بستگی دارد.

۵- قدردانی

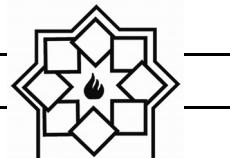
نویسنده به دلیل تشویق و حمایت‌های مالی واحد تهران شرق از این پروژه داخلی، از معاونت پژوهشی و ریاست دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرقی و همچنین پرسنل محترم آزمایشگاه تشکر می‌نماید.



- of congo red by solvothermally synthesized CuInSe₂-ZnO nanocomposites", Royal Society of Chemistry Advances, Vol. 4, pp. 21757-21764, 2014.
- [16] Y. Li, W. Xie, X. Hu, G. Shen, X. Zhou, Y. Xiang, "Comparison of Dye Photodegradation and its Coupling with Light-to-Electricity Conversion over TiO₂ and ZnO", Langmuir, Vol. 26(1), pp. 591-597, 2010.
- [17] P.E. de Jongh, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, "Charge Carrier Dynamics in Illuminated, Particulate ZnO Electrodes", The Journal of Physical Chemistry, Vol. B.104 (32), pp. 7686-7693, 2000.
- [18] Y. Cui, C.M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using nanowire blocks", Science, Vol. 29, pp. 851-853, 2001.
- [19] P. Sukanta, M. Sourav, M. Jayanta, M. Ratul, "Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles using Moringa Oleifera Leaf Extract: Investigation of Photocatalytic and Antibacterial Activity", International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 14, pp. 111-119, 2018 .
- [20] R. Ramakrishnan, S. Kalaivani, J. Amala, J. Infant, T. Sivakumar, "Photocatalytic activity of multielement doped TiO₂ in the degradation of congo red", Applied Surface Science, Surf. Sci., Vol. 258, pp. 2515–2521, 2012.
- [21] G.A. Abdub, B.D. Francis, C. Hendrik, "Effect of Mn doping on the structural and optical properties of sol-gel derived ZnO nanoparticles", Central European Journal of Physics, Vol. 10, pp. 478-484, 2011.
- [22] S. Aghabeygi, Z. Sharifi, N. Molahasani, "enhanced photocatalytic property of nano ZrO₂@SnO₂ NPs for photodegradation of an azo dye", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 12, pp. 1-8, 2017.
- [23] S. Aghdasi, M. Shokri, "Photocatalytic porous zinc oxide nano-flakes film in alkaline media", Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, Vol. 51, pp. 32-42, 2018.
- [9] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M.S. Chiha, "Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives", Chemical Engineering Journal, Vol. 158, pp. 550-555, 2010.
- [10] V. Kandavelu, H. Kastien, K.R. Thampi, "Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 48(2), pp. 101-111, 2004.
- [11] A. Abdel Aal, S.A. Mahmoud, A.K. Aboul-Gheit, "Sol-Gel and Thermally Evaporated Nanostructured Thin ZnO Films for Photocatalytic Degradation of Trichlorophenol", Nanoscale Research Letters, Vol. 4(7), pp. 627-634, 2009.
- [12] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, "Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts", Journal of Environmental Science and Health, Vol. 34(9), pp. 1829-38, 1999.
- [13] I. Udom, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, A.F. Hepp, D.Y. Goswami, "one dimentional ZnO nanostructures", Materials Science in Semiconductor Processing, Process, Vol. 16, pp. 2070-2083, 2013.
- [14] N. Smirnova, Y. Gnatyuk, A. Eremenko, G. Kolbasov, V. Vorobetz, I. Kolbasova, O. Linyucheva, "Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ films modified with silver and gold nanoparticles", International Journal of Photoenergy, Vol. 1, pp. 1205-8, 2006.
- [15] M. Bagheri, A.R. Mahjoub, B. Mehri, "Enhanced photocatalytic degradation



- 7271, 2008.
- [31] M.K. Debanath, S. Karmakar, "Biogenic ZnO nanoparticles: a study of blueshift of optical band gap and photocatalytic degradation of reactive yellow 186 dye under direct sunlight", Material Letters, Vol. 111, pp. 116–119, 2013.
- [32] Z. Sun, et al. "Multifunctional fibrous silica composite with high optical sensing performance and effective removal ability toward Hg^{2+} ions", journal of Materials Chemistry, Vol. 3, pp. 3201–3210, 2015.
- [33] L. Wu, Y. Liu, L. Zhang, L. Zhao, "A green-chemical synthetic route to fabricate a lamellar-structured $Co/Co(OH)_2$ nanocomposite exhibiting a high removal ability for organic dye", Dalton Trans, Vol. 43, pp. 5593–5400, 2014.
- [34] J. Hu, X. Wang, L. Liu, L. Wu, "A facile and general fabrication method for organic silica hollow spheres and their excellent adsorption properties for heavy metal ions", journal of Materials Chemistry, Vol. A. 2, pp. 19771–19777, 2014.
- [35] R.M. Mohamed, D.L. McKinney, W.M. Sigmund, "mechanical Properties and Photocatalytic Reactions of Zinc Oxide Nanoparticles in the Cement Environment", Materials Science and Engineering: Reports, Vol. 73, pp. 1–13, 2012.
- [36] B. Swarnalatha, Y. Anjaneyulu, "Studies on the heterogeneous photocatalytic oxidation of 2, 6-dinitrophenol in aqueous TiO_2 suspension", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 223, pp. 161–167, 2004.
- [37] C.E. Bonanca, G.M. Do Nascimento, M.L. De Souza, M.L.A. Temperini, P. Corio, "Photodegradation of Congo red in aqueous solution on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 ", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 69, pp. 3–7, 2006.
- degradation of ciprofloxacin in the presence of synthesized ZnO nanocatalyst: The effect of operational parameters", Iranian Journal of catalysis, Vol. 6, pp. 481-487, 2016.
- [24] E.M.P. Steinmiller, K.S. Choi, "Anodic Construction of Lamellar Structured ZnO Films Using Basic Media via Interfacial Surfactant Templating", Langmuir, Vol. 23, pp. 12710–12715, 2007.
- [25] K. Zare, N. Molahasani, N. Farhadyar, M.S. Sadjadi, "Enhanced Blue Green Emission of ZnO Nanorods Grown by Hydrothermal Method", Journal of Nano Research, Vol. 21, pp. 43-49, 2013 .
- [26] A.S. Hassanien, A.A. Akld, A.H. Sáaedi, "Synthesis, crystallography, microstructure, crystal defects, and morphology of $Bi_xZn_{1-x}O$ nanoparticles prepared by sol–gel technique", Crystal Engineering Compounds, Vol. 20, pp. 1716-1730, 2018.
- [27] H. Usui, "The effect of surfactants on the morphology and optical properties of precipitated wurtzite ZnO", Matterial Letters, Vol. 63, pp. 1489-1492, 2009.
- [28] S. Lv, C. Wang, T. Zhou, S. Jing, Y. Wu, C. Zhao, "In situ synthesis of ZnO nanostructures on a zinc substrate assisted with mixed cationic/anionic surfactants", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 477, pp. 364-369, 2009.
- [29] Y. Ni, G. Wu, X. Zhang, X. Cao, G. Hu, A. Tao, Z. Yang, X. Wei, "Hydrothermal preparation, characterization and property research of flowerlike ZnO nanocrystals built up by nanoflakes", Materials Research Bulletin, Vol. 43, pp. 2919-2928, 2008.
- [30] U.M. Maiti, S. Nandy, S. Karan, B. Mallik, "Chattopadhyay, K.K.; Enhanced optical and field emission properties of CTAB-assisted hydro-thermal grown ZnO nanorods", Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 7266-



- [38] J. Talat- Mehrabada, M. Partovib, F. Arjomandi Rada, R. Khalilnezhad, "Nitrogen doped TiO₂ for efficient visible light photocatalytic dye degradation", Iranian Journal of Catalysis, Vol. 9(3), pp. 233-239, 2019.
- [39] H.R. Pouretedal, M. Fallahgar, F. Sotoudeh Pourhasan, M. Nasiri, "Taguchi optimization of photodegradation of yellow water of trinitrotoluene production catalyzed by nanoparticles TiO₂/N under visible light", Iranian Journal of Catalysis, Vol. 7, pp.317-326, 2017.
- [40] F. Soori, A. Nezamzadeh-Ejhieh, "Photodegradation and antibacterial properties of zeolite cerium oxide nanocomposite", journal of molecular liquids, Vol. 255, pp. 250–256, 2018.
- [41] D. Ramírez-Ortega, A.M. Meléndez, P. Acevedo-Peña, I. González, R. Arroyo, "Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity", Electrochimica Acta, Vol. 140, pp. 541-549, 2014

بررسی تأثیر دمای بازپخت روی چگالی اپتیکی، توپوگرافی و خواص ساختاری سطح لایه‌های اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ولی دلوچی^{۱*}، نسیم رحیمی^۱، سحر رضایی^۲، علیرضا سوری^۳^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر.^۲ گروه فیزیک، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.^۳ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر.

Dalouji@yahoo.com*

چکیده:

لایه‌های مختلف اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی با فرکانس رادیویی در دمای اتفاق بر روی لایه‌های شیشه‌ای ساخته شدند. لایه‌ها در یک کوره الکتریکی با حضور گاز آرگون در سه دمای مختلف ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی بازپخت شدند. مقدار چگالی اپتیکی اکسید روی نسبت به اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم بیشتر است. مقادیر اندازه عرضی نانو ذرات برای لایه‌های اکسید روی با افزایش دمای بازپخت، افزایش یافته‌ند. لایه‌های اکسید روی بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد دارای کمترین مقدار اندازه عرضی نانو ذرات در حدود ۲۲/۵۹ نانومتر هستند. لایه‌های اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم و بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد دارای بیشترین مقدار اندازه عرضی نانو ذرات در حدود ۳۴/۴۱ نانومتر هستند. تعییرات ارتفاع سطح رویش شده لایه‌ها نشان دادند که لایه اکسید روی در دمای اتفاق دارای یک جهش تند ۲۵ نانومتر می‌باشد. همچنین لایه اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد دارای فراز و نشیب کمتری نسبت به بقیه دمای دارا می‌باشد و ارتفاع حول ۶ نانومتر است. با افزایش دمای بازپخت مقادیر ابعاد فرآنتالی لایه اکسید روی کاهش می‌یابد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ خرداد ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۵ بهمن ۱۳۹۹

کلیدواژه:

ابعاد فرآنتال، خواص ساختاری، اندازه عرضی نانو ذرات، توپوگرافی، سطح لایه‌ها، چگالی اپتیکی، منطقه تحمل.

یکی از پرکاربردترین مطالعات ساختاری لایه‌های نازک مواد، تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) است. اکسید روی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) است. اکسید روی (ZnO) یک نیمه هادی از نوع n با شکاف باند گستردگی

۱- مقدمه

امروزه نانو مواد نقش مهمی در شاخه‌های مختلف علوم مانند مواد، مهندسی و صنعت، پژوهشی ایفا می‌کنند [۱، ۲].



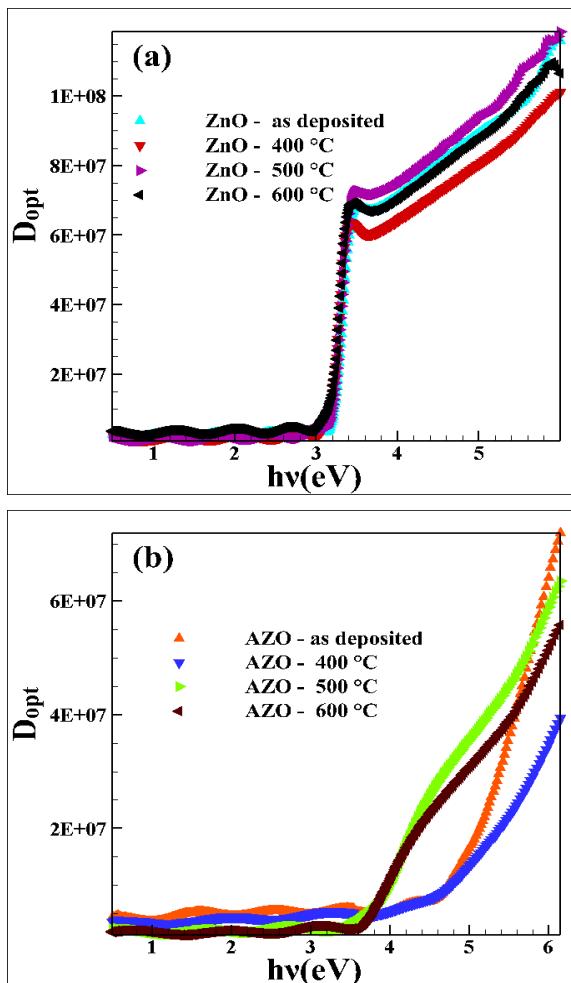
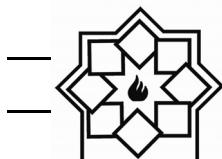
آلومینیوم با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی با فرکانس رادیویی در دمای اتاق با خلوص ۹۹ درصد بر روی لایه های شیشه ای ساخته شدند. گاز کندوپاش آرگون و اکسیژن با نسبت ۳۰ درصد بود و در حین کار با به کارگیری دو پمپ دور و توربینی ثابت ماند. فشار پایه محفظه کندوپاش 6×10^{-3} میلی بار و فشار کاری در حدود 2×10^{-5} میلی بار در نظر گرفته شده بود. لایه ها در مدت زمان یکسان ۷۵ دقیقه و توان ۱۲۵ وات انباشت شدند. برای از بین بردن هرگونه ناخالصی احتمالی، بسترهای توسط آب مقطر تمیز شدند. سپس، به مدت ۱۰ دقیقه در تمیز کننده اوالتراسونیک، اتانول و استون قرار داده شدند تا هرگونه اکسید احتمالی از بین برود. ضخامت لایه های رسوب داده شده (اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم با ۹۰ درصد روی و ۱۰ درصد آلومینیوم در خلوص ۹۹ درصد) در حدود 230 نانومتر بود که در هنگام رسوب توسط مانیتور شیشه ای دستگاه اندازه گیری شد. لایه ها در یک کوره الکتریکی با حضور گاز آرگون در سه درجه حرارت مختلف 400 ، 500 و 600 درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت با سرعت 10 درجه سانتی گراد در دقیقه بازپخت شدند و اثرات پازپخت در خواص مختلف لایه ها مورد بررسی قرار گرفت. توپوگرافی سطح لایه ها و زبری RMS لایه ها توسط دستگاه Veeco-Autoprobe در حالت غیر تماسی تعیین شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی در ابعاد $1 \times 1 \mu\text{m}$ بدست آمدند. اندازه گیری های مربوط به ضرایب جذب با استفاده از یک دستگاه اسپکتروسکوپی UV-siv استفاده شد.

چگالی اپتیکی D_{opt} لایه های اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم را می توان از رابطه زیر بدست

برابر با 373 ولت است [۳] و به شکل پودری سفید رنگ و غیر محلول در آب است. نانو ذرات اکسید روی در بسیاری از زمینه ها کاربردهای گسترده ای دارند از جمله در روکش ها [۴] و سنسورهای گازی [۵]، سلول خورشیدی سنتز شده (DSSC) [۶]، تخریب فتوکاتالیستی آلینده ها (TCO) [۷]، دیودهای نوری (LED) [۸] مورد استفاده قرار می گیرند. لایه های اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم (AZO) و اکسید روی به دلیل انتقال نوری زیاد، مقاومت نسبتاً کم، عدم سمیت و هزینه کم مواد، سازگاری با فیزیولوژی بدن انسان برای ساخت برخی آنزیم ها مورد استفاده قرار می گیرد [۹]. امروزه، لایه های اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم بر روی بسترهای قابل انعطاف [۱۰-۱۲] توجه بیشتری را به خود جلب کرده اند زیرا می توانند به دلیل مزیت های ویژه از جمله سبک بودن، عدم شکستگی، حجم کم، نیازهای در حال گسترش دستگاه های مدرن فوتولکتریک را برآورده کنند. لایه های نازک اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم (AZO) با تبخیر حرارتی [۱۳، ۱۴]، رسوب شیمیایی بخار شیمیایی (PECVD) [۱۵]، تبخیر شیمیایی تقویت شده با پلاسمای (PECVD) [۱۶]، سل - ژل [۱۷، ۱۸]، اتصال حرارتی [۱۹-۲۱] رسوب لیزر پالسی (PLD) [۲۲] و کندوپاش مغناطیسی [۲۸-۲۳] وغیره تهییه می شوند. در این کار تاثیر دمای بازپخت بر روی توپوگرافی سطح لایه ها و ابعاد فراکتال و همچنین چگالی اپتیکی لایه های اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- فعالیت های تجربی

لایه های مختلف اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با



شکل ۱- نمودار چگالی اپتیکی بر حسب انرژی برای لایه های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومنیوم در دمای اتاق ، ۴۰۰ ، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

نانو ذرات روی سطح لایه ها در دماهای بازپخت ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد برای دو لایه اکسید روی (ZnO) و اکسید روی تزریق شده با آلومنیوم (AZO) را نشان می دهد. با تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی می توان اندازه عرضی نانو ذرات روی سطح نمونه را تخمین زد. مقادیر اندازه عرضی نانو ذرات بازپخت شده در دمای اتاق و در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد برای لایه های اکسید

: [۳۰-۳۹] آورد

$$D_{opt} = \alpha t$$

t ضخامت لایه است و α ضریب جذب که از رابطه لا مبرت بدست می آید مطابق قانون لا مبرت جذب یک نمونه به طور مستقیم به ضخامت (طول مسیر) متناسب است [۳۱]:

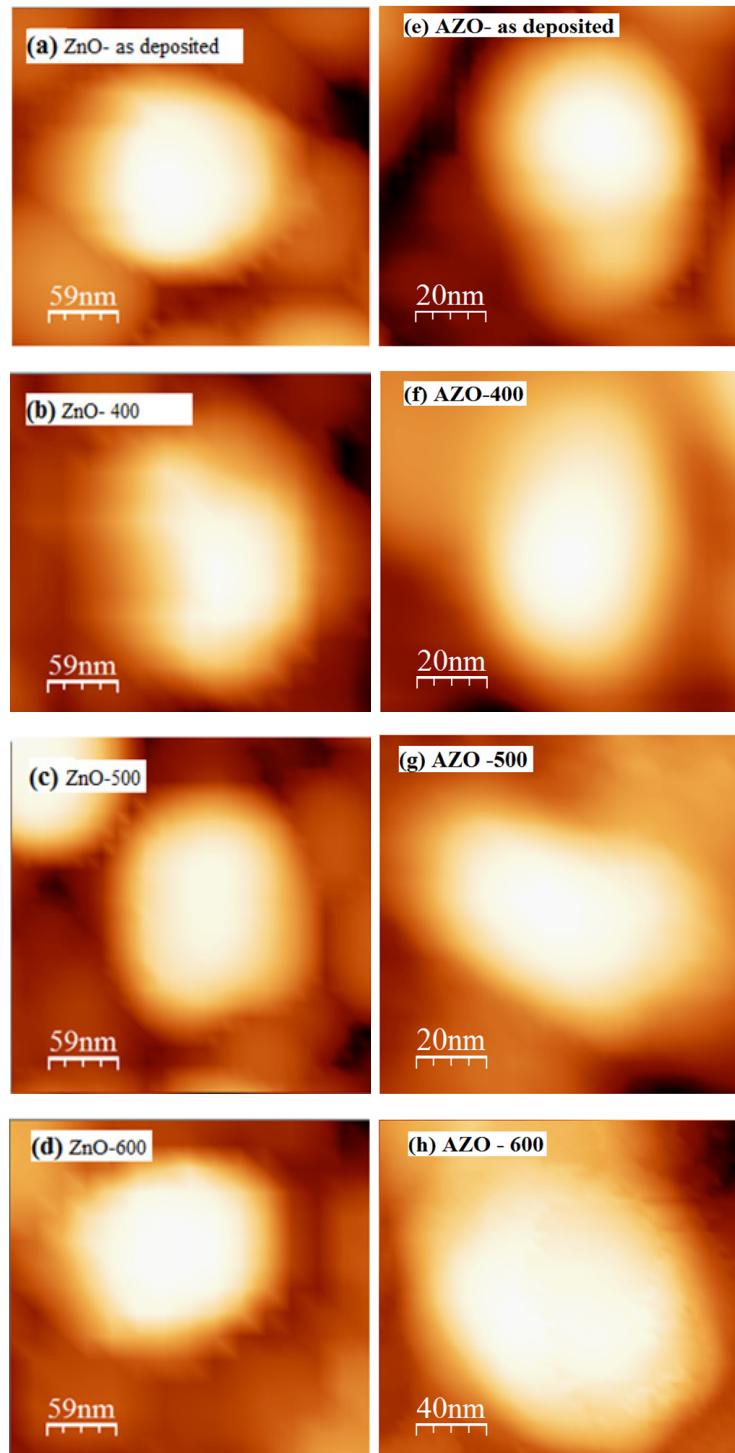
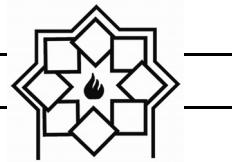
$$\alpha = 2.303 A/t$$

A جذب کنندگی لایه ها است.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ چگالی اپتیکی نسبت به انرژی (الکترون ولت) را در دماهای مختلف (دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد) برای لایه اکسید روی (ZnO) و اکسید روی (AZO) نشان می دهد. چگالی اپتیکی برای لایه اکسید روی بین یک تا سه الکترون ولت ثابت است و بعد از سه الکترون ولت با شبیه تندری افزایش می یابد سپس بعد از $3/5$ الکترون ولت با شبیه یکنواخت ملایم تری افزایش می یابد. نمودارهای چگالی اپتیکی لایه اکسید روی برای همه دماها دارای افت و خیزهای یکسانی می باشد. لایه اکسید روی تزریق شده با آلومنیوم (AZO) در دمای سنتز و ۴۰۰ درجه سانتی گراد تا $3/5$ الکترون ولت و در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد تا $4/5$ الکترون ولت به صورت متناوب و بعد از آن با شبیه ملایم تری افزایش می یابد. با لایه نشانی آلومنیوم بر روی اکسید روی، چگالی اپتیکی دارای شبیه تندری نمی باشد. در این کار ضخامت ثابت است. چگالی اپتیکی اکسید روی نسبت به اکسید روی تزریق شده با آلومنیوم دارای حداکثر مقدار است.

شکل ۲ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)



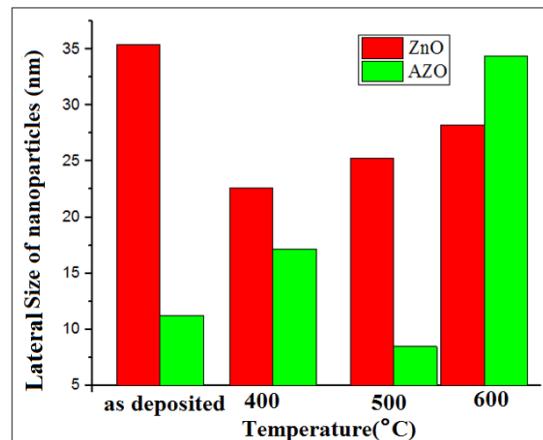
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نانو ذرات روی سطح لایه‌های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.



تغییرات چندانی نداشته است اما در ۶۰۰ درجه سانتی گراد جهش بزرگی داشته است. نانو ذرات تقریباً شکل کروی دارند و با افزایش دما از حالت کروی خارج می‌شوند. همچنین می‌توان مشاهده کرد که تغییرات عرضی نانو ذرات اکسید روی با شبیب کم در حال تغییر می‌باشد اما تغییرات عرضی اندازه نانو ذرات اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم حالت تناوبی داشته و تقریباً می‌توان گفت که اندازه عرضی نانو ذرات اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم وابسته به تغییرات دما دارد و دارای افت و خیزهایی می‌باشد.

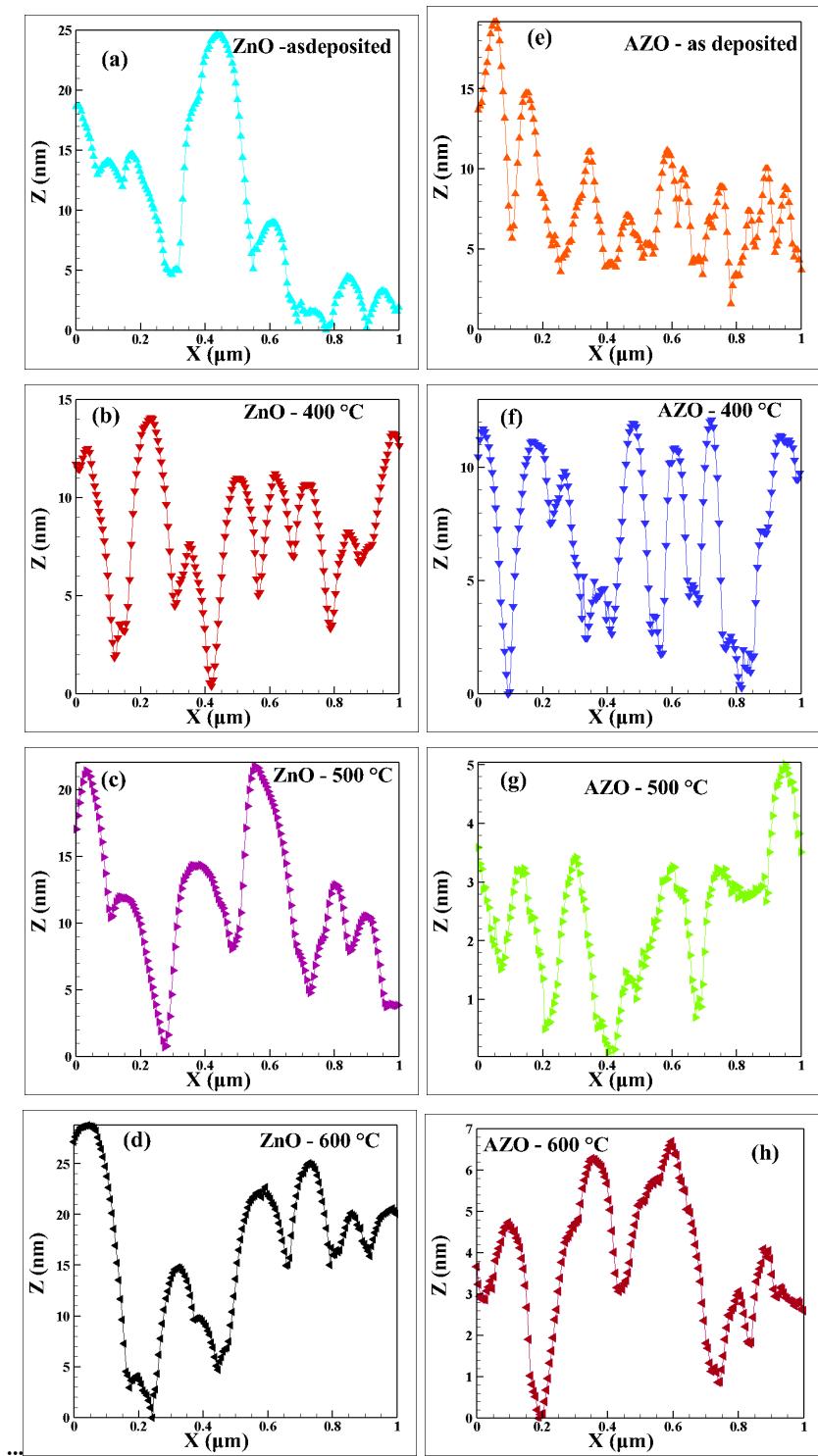
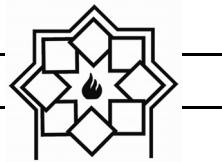
شکل ۴ تغییرات ارتفاع($Z(\text{nm})$) بر حسب($X(\mu\text{m})$) لایه های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه اندازه روی سطح را نشان می‌دهد. بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با لایه های توسط دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM در حدود 1×1 میکرومتر مربع است بنابراین حداکثر مقدار عددی روی محور X همان یک میکرومتر است. تغییرات ارتفاع سطح روی شده لایه های نشان می‌دهد که لایه اکسید روی در در دمای اتاق دارای یک جهش تند ۲۵ نانومتر می‌باشد و نشان می‌دهد که لایه در این حالت خیلی هموار هست و ثانیاً می‌تواند دارای یک تغییر فاز باشد، اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد یک تغییر فاز دارند. لایه اکسید روی در دمای ۴۰۰ درجه دارای فراز و نشیب کمتری می‌باشد و قله ها دارای شبیب ملایم تری نسبت به بقیه دمایها دارند. همچنین لایه اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد دارای فراز و نشیب کمتری نسبت به

روی به ترتیب $35/4$ ، $28/27$ ، $25/28$ ، $22/59$ نانومتر، همچنین برای لایه های اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای اتاق و ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد به ترتیب $11/14$ ، $8/47$ ، $34/41$ نانومتر است. نمودار تغییرات اندازه عرضی نانو ذرات روی سطح لایه ها در شکل ۳ برای هر دو لایه اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم نشان داده است که اندازه عرضی نانو ذرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به صورت تقریبی محاسبه شده است. برای اکسید روی بیشترین تغییرات عرضی نانو ذرات مربوط به دمای اتاق می‌باشد که در ۵۰۰ درجه سانتی گراد به حداقل مقدار می‌رسد و برای دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد تغییرات عرضی نسبت به ۵۰۰ درجه سانتی گراد به صورت افزایشی است.



شکل ۳- نمودار تغییرات اندازه عرضی نانو ذرات روی سطح لایه های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

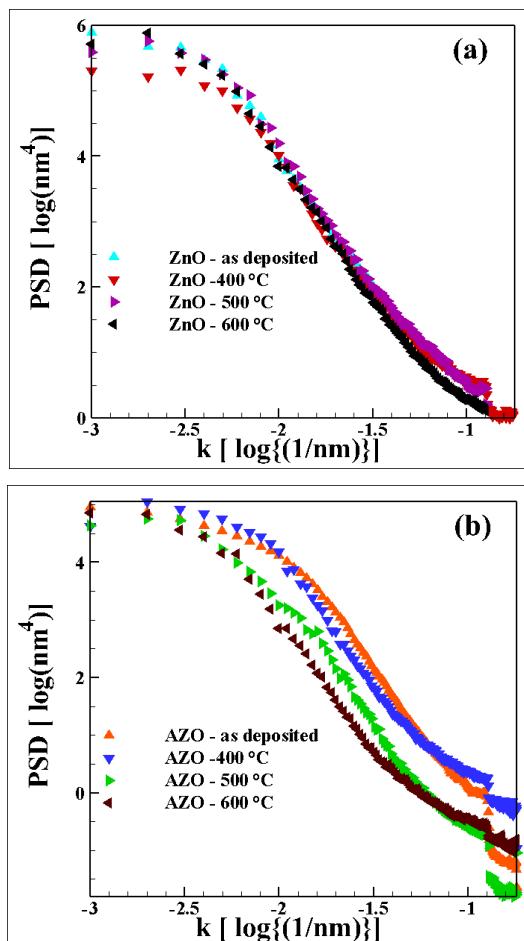
تغییرات عرضی نانو ذرات اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای بازپخت نسبت به ۵۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۴- تغییرات ارتفاع (Z) (nm) بر حسب X (μm) برای لایه های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.



سطح را در مقیاس های مختلف سطح تعیین می کند. برای لایه اکسید روی با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد، همچنین برای لایه اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم با افزایش دمای اتاق تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد و از ۵۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی گراد، شبیه عملکرد توان تراکم طیفی کاهش می یابد که این رفتار می تواند به دلیل افزایش اندازه عرضی نانوذرات باشد.



شکل ۵- نمودار تغییر توان تراکم طیفی بر حسب فرکانس برای لایه های اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

بقیه دماها می باشد و ارتفاع حول ۶ نانومتر است. از لحاظ ساختار نموداری دو ماده نزدیک به هم می باشند. نمودارهای تغییر توان تراکم طیفی لایه ها (PSD) بر حسب فرکانس هر نمونه، از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در ابعاد $1\mu \times 1\mu$ استخراج شده است. مشاهده می شود که تمام نقطه های PSD از یک منطقه با فرکانس بالا تشکیل شده است. مطابق تئوری مقیاس گذاری دینامیکی، برای سیستم با اندازه عرضی L ، رابطه $P(k)$ به صورت زیر داده می شود [۳۲] :

$$P(n)=2L/N[\sum_{i=1}^{N/2} (\text{FFT}(h(x_i)))^2]_y + [\sum_{i=1}^{N/2} (\text{FFT}(h(y_i)))^2]_x$$

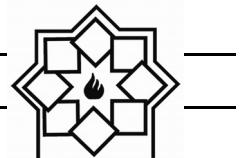
جایی که FFT تبدیل فوریه بین مکان های حقیقی و دو طرفه است:

$$P(k) \propto k^{-\beta}$$

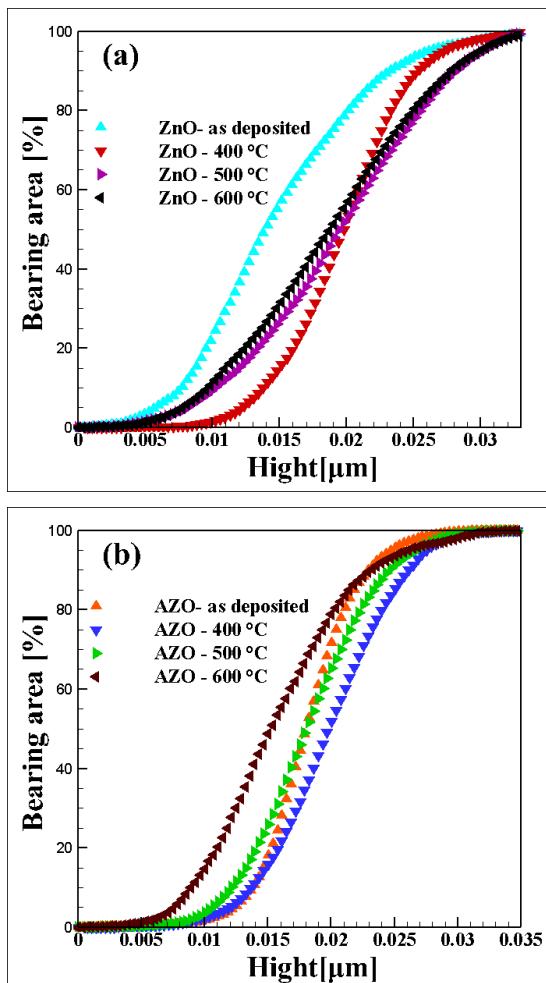
هر کجا β است، به عنوان شبیه نمودار log-log در PSD فرکانس بالا محاسبه می شود. ابعاد فراکتال D_f از حل β شبیه نمودار log-log بدست می آید [۳۳] :

$$D_f = 4 + \beta/2$$

شکل ۵ نمودار تغییر توان تراکم طیفی لایه ها بر حسب فرکانس برای لایه های اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلمینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. توان تراکم طیفی در کلیه لایه ها، تغییرات توان جریان معکوس را به ویژه در ناحیه فرکانس بالا نشان می دهد که وجود اجزای فراکتالی را در توپوگرافی های برجسته نمایان می کند. بنابراین، روش توان تراکم طیفی به اندازه مجموعه داده ها، فرکانس و دامنه خاص حساس است. این مقادیر نسبی بی نظمی های



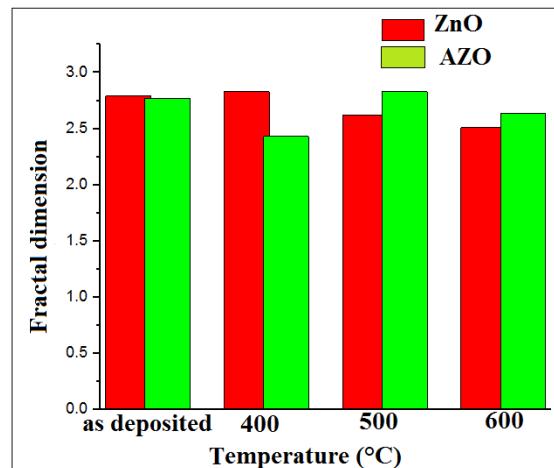
که فیلم رسوب شده اکسید روی در دمای اتاق و ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد میزان پوشش حفره کمتر از ده درصد و میزان تک لایه بالای ۹۵ درصد است، برای دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد حول ۹۵٪ است و میزان تک لایه از ۱۰۰ درصد فراتر رفته است که میزان ۹۰ درصد ایزوله (ما بین حفره و تک لایه) می باشد.



شکل ۷- منطقه تحمل نسبت به ارتفاع لایه های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

برای نانوذرات اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم نشان

با تزریق آلومینیوم بر لایه اکسید روی تغییری در توان تراکم طیقی ایجاد نمی شود و هر دو لایه یک روند را طی می کنند. مقادیر ابعاد فراکتال لایه های بازپخت شده در دماهای مختلف، در شکل ۶ نشان داده شده است. مشخص است که مقادیر ابعاد فراکتال به درجه حرارت بازپخت بستگی دارد. مقادیر ابعاد فراکتالی برای لایه های اکسید روی بازپخت شده در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد به ترتیب برابر با ۲/۷۹، ۲/۸۳، ۲/۶۲ و ۲/۵۱ نانومتر و برای لایه های اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم به ترتیب ۲/۷۷، ۲/۸۳، ۲/۴۳ و ۲/۶۴ نانومتر برآورد شده است، بنابراین با افزایش دمای بازپخت مقادیر ابعاد فراکتالی لایه های اکسید روی افزایش می یابد.



شکل ۶- ابعاد فراکتال لایه های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

شکل ۷ منطقه تحمل نسبت به ارتفاع را نشان می دهد در واقع نشان دهنده میزان خلا، پوششی صفر (حفره، انحنای پایین نمودار) و تک لایه (انحنای بالای نمودار) و ایزوله (ما بین حفره و تک لایه) لایه ها می باشد. مشخص شده است



پوشش حفره کمتر از ده درصد و میزان تک لایه حول ۹۰ است.

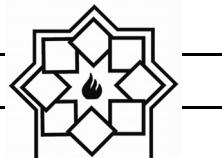
۵- مراجع

- [1] L. Dejam, S. M. Elahi, H. H. Nazari, H. Elahi, S. Solaymani, A. A. Ghaderi, "Structural and optical characterization of ZnO and AZO thin films: the influence of post-annealing", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol 27, PP. 685– 696, 2016.
- [2] S. Talu, M. Bramowicz, S. Kulesza, A. Shafeikhani, A. Ghaderi, F. Mashayekhi, S. Solaymani, "Microstructure and Tribological Properties of FeNPs@a-C:H Films by Micromorphology Analysis and Fractal Geometry", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 54, 33, PP. 8212-8218, 2015.
- [3] M. Matsumura, R. P. Camata, "Pulsed laser deposition and photoluminescence measurements of ZnO thin films on flexible polyimide substrates", Thin Solid Films, Vol 476, Issue 2, PP. 317-321, 2015.
- [4] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, "Effect of the thin Ga₂O₃ layer in ZnO/n-Ga₂O₃/p-Cu₂O heterojunction solar cells", Thin Solid Films, Vol. 549, PP. 65–69, 2013.
- [5] L. Chow, O. Lupon, G. Chai, H. Khallaf, L. K. Ono, B. Roldan Cuenya, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, V. Sontea, A. Schulte,

می دهد که لایه های رسوب شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد میزان پوشش حفره کمتر از ده درصد و میزان تک لایه حول ۹۰ % است که درصد آن از ارتفاع ایزوله است، همچنین برای دماهای دیگر میزان ایزوله بودن لایه ها بالای ۹۵ درصد است. لایه نشانی تاثیر چندانی برای میزان ایزوله بودن نداشته است در نتیجه هردو نمودار دارای نتایج نزدیک به هم و یکسانی می باشند.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله متوجه شدیم که نانو ذرات تقریباً شکل کروی دارند و با افزایش دما از حالت کروی خارج می شوند. چگالی اپتیکی برای لایه اکسید روی بین یک تا سه الکترون ولت ثابت است و بعد از سه الکترون ولت با شبیه تندي افزایش می یابد سپس بعد از ۳/۵ الکترون ولت با شبیه یکنواخت ملایم تری افزایش می یابد. در دماهای کمتر از ۴۰۰ درجه سانتی گراد تاثیر دمای بازپخت روی افزایش ابعاد فرکتال از تاثیر تزریق آلومینیوم بیشتر است. در دماهای بازپخت بیشتر ۴۰۰ درجه سانتی گراد تاثیر تزریق الومینیوم روی لایه های اکسید روی در افزایش ابعاد فرکتالی بیشتر از تاثیر افزایش دمای بازپخت روی ابعاد فرکتالی است. مقادیر افت و خیز ارتفاع Z نانوذرات بر حسب X برای لایه های اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم کمتر از لایه های اکسید روی می باشد. مشخص شده است که لایه های انباشت شده اکسید روی در دمای اتاق و بازپخت شده در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد میزان پوشش حفره کمتر از ده درصد و میزان تک لایه بالای ۹۵ درصد است. برای نانو ذرات اکسید روی تزریق شده با آلومینیوم نشان داده شد که لایه های انباشت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد میزان



- substrates for solar cell applications”, Thin Solid Films, Vol. 515, PP. 6094-6098, 2007.
- [11] Y. Lin, M. Chen, C. Kuo, W. Yen, “electrical and optical properties of ZnO: Al film prepared on polyether sulfone substrate by RF magnetron sputtering”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 337, PP. 52-56, 2009.
- [12] X. J. Wange, Q. S. Lei, W. XU, W. ZHOU, J. YU, “Preparation of ZnO: Al thin film on transparent TPT substrate at room temperature by RF magnetron sputtering technique”, Materials Letters. Vol. 63, PP. 1371-1373, 2009.
- [13] Y. Masuda, M. Yamagishi, W. S. Seo, K. Koumoto, “Photoluminescence from ZnO Nanoparticles Embedded in an Amorphous Matrix”, Cryst. Growth Des. 8, 5, PP. 1503–1508, 2008.
- [14] F. Lu, C. H. Xu, L. S. Wen, “Analysis on the process of ZAO films by DC magnetron reactive sputtering”, Science China Technological Sciences. Vol 54, PP. 28–32, 2011.
- [15] R. Baca, G. Juárez, H. Solache, J. Andraca, J. Martinez, A. Esparza, T. Kryshtab, R. Peña, “Luminescence and structural properties of ZnO thin films annealing in air”, Materials Science and Engineering. Vol 8, PP. 8–12, 2010.
- “Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response”, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 189, PP. 399 – 408, 2013.
- [6] L. Zhang, K. Jin, S. Li, L. Wang, Y. Zhang, X. Li, “Synthesis of Flower-Like ZnO Films and Their Photovoltaic Properties for Dye-Sensitized Solar Cells”, Journal of Electronic Materials, Vol. 44, PP. 244–251, 2015.
- [7] X. Jiang, F.L. Wong, M. K. Fung, S. T. Lee, “Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices”, Appl. Phys. Lett. Vol. 83, PP. 1875–1877, 2003.
- [8] H. Masui, S. Nakamura, S. P. Den Baars, U.K. Mishra, “Nonpolar and semi polar iii-nitride light-emitting diodes: achievements and challenges”, Electron Devices IEEE Trans, Vol. 57, PP. 88–100, 2018.
- [9] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, “TiO₂ thin films as protective material for transparent-conducting oxides used in Si thin film solar cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 90, Issue 17, PP. 2867-2880, 2006.
- [10] J. Lee, D. Lee, D. Lim, K. Yang, “Structural, electrical and optical properties of ZnO: Al films deposited on flexible organic



- sputtering”, *Nanoscale Res Lett.* Vol. 7, 294, 2012.
- [22] Kim, Y. Kim, G. Nam, D. Kim, M. Park, H. Kim, W. Lee, J. Y. Leem, J. S. Kim, J. S. Kim, J. S., “Effect of different sol concentrations on the properties of nanocrystalline ZnO thin films grown on FTO substrates by sol-gel spin-coating”, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 65, PP. 480–486, 2014.
- [23] Q. Zhu, X. Xu, M. Meng, F. Yang, J. Guo, “Coupling of polarization orientations of the ferroelectric layers in an oxide sandwich structure”, *Appl. Phys. Lett.* 116, 181602, 2020.
- [24] T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, “Variable Light Soaking Effect of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with Conduction Band Offset Control of Window/Cu(In,Ga)Se₂ Layers”, *MRS Online Proceedings Library*. 1012, 703, 2007.
- [25] D. S. Liu, C. C. Wu, C. T. Lee, “A Transparent and Conductive Film Prepared by RF Magnetron Cospattering System at Room Temperature”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, Number 7, 2005.
- [26] Lin, W. Fu, L. Jing, Y. C. Qu , Z. J. Li, “ Electrochemical deposition of nano-structured ZnO on the nanocrystal line TiO₂ film and its characterization”, *Sci. China Chem.* 53, PP. 1732–1736, 2010.
- [16] K. Sivakumar, S. M. Rossnagel, “Deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for optical applications using rf and dc magnetron sputter deposition”, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 28, 515, 2010.
- [17] E. Jimenez-Gonzalez, J. A. Soto Urueta, R. J. Suarez-Parra, “Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique”, *Journal of Crystal Growth*. Vol. 192, Issues 3–4, PP. 430-438, 1998.
- [18] M. Shakeri Shamsi, M. Ahmadi, M. Sabet, “Al Doped ZnO Thin Films; Preparation and Characterization”, *J. Nanostruct.* Vol. 8, No. 4, PP. 404-407, 2018.
- [19] R. Balu, “CdO thin films fabricated by a simplified spray technique using perfume atomizer with different molar concentrations of cadmium acetate for optoelectronic applications”, *International Journal of Chemical and Physical Sciences*. Vol. 3, No. 4, 2014 .
- [20] D. Mondelaers, G. Vanhooyland, H. Van den Rul. et al. “Chemical Solution Deposition of ZnO Thin Films by an Aqueous Solution Gel Precursor Route”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 26, PP. 523–526, 2003.
- [21] M. C. Jun, J. H. Koh, “Effects of NIR annealing on the characteristics of al-doped ZnO thin films prepared by RF



Vol. 6, 2, PP. 17-23, 2020.

- [27] Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, “Properties of ZnO: In film prepared by sputtering of facing ZnO: In and Zn targets”. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. Vol. 16, 1213, 1998 .
- [28] X. Qi, S. Y. Zhang, X. B. Mi, X. J. Liu, “Theoretical and experimental study of photo-modulated reflectivity detections for transparent film/opaque substrate structures”, *Applied Physics A*. Vol. A 89, PP. 537–542, 2007.
- [29] S. Hassanien, A. A. Akl, “Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films”, *Super lattices and Microstructures*. Vol. 89, PP. 153-169, 2016 .
- [30] Raftari, N. V. Budko, C. Vuik, “Self-consistent drift-diffusion-reaction model for the electron beam interaction with dielectric samples”, *Journal of Applied Physics*. Vol. 118, 204101, 2015.
- [31] V. Dalouji, S. Goudarzi, S. Solaymani, “The optical density and topography characterizations of MWCNTs on Ni-Cu/ a-C: H substrates with different copper percentage”, *Microscopy Research and Technique*, 2020.
- [32] N. Rahimi, V. Dalouji, A. Souri, “Studying the Optical Density, Topography, and Structural Properties of CZO and CAZO Thin Films at Different Annealing Temperatures”, *Advanced Ceramics Progress*.

بررسی مقاومت به رفتگی دما بالای پوشش‌های دو لایه SiC/ZrB₂ با ساختار تدریجی اعمال شده به روش پاشش پلاسمایی محافظت شده با گاز آرگون تحت شعله‌ی پروپان

نوع مقاله: علمی پژوهشی

شهلا ترابی^۱، ناصر احسانی^۲، ضیاء والفی^{۳*}^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران^۲ استاد، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران^۳ دانشیار، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

*valefi@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۷ اردیبهشت ۱۳۹۸

پذیرش: ۰۱ مهر ۱۳۹۹

کلیدواژه:

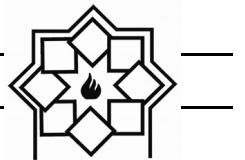
رخته‌دهی، ساختار تدریجی، دیبورید زیرکونیم، پاشش پلاسمایی، رفتگی

در این پژوهش پوشش دو لایه SiC/ZrB₂ به روش رخته‌دهی و پاشش پلاسمایی بر روی گرافیت اعمال شد و رفتار رفتگی آن در شرایط شعله‌ی پروپان مورد بررسی قرار گرفت. پوشش میانی SiC با استفاده از روش رخته‌دهی و در بسترهای از پودرهای Al₂O₃, C, Si در دمای ۱۶۰۰ °C و در اتمسفر گاز آرگون بر روی زیر لایه گرافیتی اعمال گردید. بررسی میکروسکوپی و فازی تشکیل پوشش تدریجی SiC با ضخامت تقریبی ۶۰۰ μm همراه با شبیه غلظتی عناصر Si و C در خصامت پوشش را تأیید می‌نماید. لایه دوم ZrB₂، به کمک فرآیند پاشش پلاسمایی تحت دوش محافظت گاز آرگون بر روی زیر لایه گرافیتی حاوی پوشش تدریجی SiC لا یعنی نشانی شد. مشخصه‌های ساختاری پوشش ZrB₂ با استفاده از SEM، مورد ارزیابی قرار گرفت. مطالعات انجام شده نشان داد که پیوندهای مکانیکی در فصل مشترک پوشش-زیر لایه به خوبی برقرار شده و هیچگونه ترک و ناپیوستگی در پوشش مشاهده نشد. نتایج آزمون رفتگی نشان داد که این پوشش مقاومت خوبی در برابر رفتگی ناشی از شعله‌ی پروپان دارد. نرخ رفتگی جرمی پوشش پس از آزمون رفتگی $g/cm^2 \cdot s^{-1} = 10^{39.3} \times 10^{-3}$ محسوبه شد.

۱ - مقدمه

پایین، مقاومت به خزش بالا، قابلیت هدایت جریان الکتریکی، ضریب انبساط حرارتی پایین، مقاومت در برابر شوک حرارتی و باعث استفاده از این مواد در بسیاری از

خواص قابل توجه مواد کربنی در دماهای بالا مانند دانسیته



سرامیکی دیگر با تحمل حرارت بالا به همراه SiC مطرح شده است.

با توجه به خواص منحصر به فرد سرامیک‌های فوق دمای بالا (UHTC) در مقابل رفتگی و اکسیداسیون تا دماهای بالاتر از ۲۰۰۰°C، در سال‌های اخیر مطالعاتی در زمینه استفاده از این سرامیک‌ها به عنوان پوشش‌های مقاوم در برابر اکسیداسیون بر روی مواد کربنی انجام شده است [۷-۵]. در بین سرامیک‌های فوق دما بالا، دی‌بورید زیرکونیوم (ZrB₂) یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای کاربردهای دمای بالا می‌باشد. (ZrB₂) دارای دمای ذوب بالا (۳۲۴۶°C)، هدایت حرارتی بالا ($58/2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) مقاومت به شوک حرارتی خوب، ضریب انبساط حرارتی پایین ($10^{-9} \times 5/8$)، حفظ استحکام در دماهای بالا، سختی بالا و پایداری شیمیایی در محیط‌های خورنده است و نسبت به دیگر سرامیک‌های فوق دما بالا دانسته‌ای پایین در حدود $6/1 \text{ g/cm}^3$ دارد [۸].

مشکل اصلی پوشش‌های سرامیکی، عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی آن‌ها با زیر لایه کربنی و ایجاد تنش‌های حرارتی می‌باشد که منجر به ایجاد ترک در فصل مشترک زیرلایه و پوشش می‌شود. برای کاهش تنش‌های حرارتی (ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی) و در نتیجه جلوگیری از ایجاد ترک می‌توان از پوشش‌های چندلایه و پوشش‌های تدریجی (FGM) استفاده کرد. به عبارت بهتر با ایجاد فصل مشترک تدریجی بین لایه محافظ و زیرلایه کربنی، مشکلات ناشی از تفاوت انبساط حرارتی تا حد زیادی کاهش می‌یابد و بدین ترتیب خواص دما بالا و مقاومت در برابر اکسیداسیون و شوک‌های حرارتی افزایش

کاربردهای دمای بالا شده است. از جمله می‌توان به استفاده از آن‌ها در هوایپیماها، فضایپیماهای مافوق صوت، المان‌های کوره، پره‌های توربین، نازل موشک و راکتها، دماغه شاتل‌های فضایی و ... اشاره نمود. اما با این وجود مشکل عمده قطعات کربنی اکسیداسیون شدید آن‌ها در دماهای بالاتر از ۴۰۰°C در اتمسفر اکسیدی است. جلوگیری از اکسیداسیون نیازمند ممانعت از رسیدن اکسیژن به قطعات کربنی است، از این رو جهت کاربرد در دماهای بالاتر از ۴۰۰°C، استفاده از پوشش‌هایی که قادر به ممانعت از اکسیداسیون زیرلایه‌های کربنی برای مدت زمانهای طولانی باشد، ضروری و الزامی است [۱، ۲].

یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حفاظت اکسیداسیون مواد کربنی، استفاده از پوشش‌های سرامیکی است. از میان سرامیک‌های مختلف کاربید سیلیسیم یک انتخاب مناسب می‌باشد که دارای مزایای زیادی جهت استفاده در دماهای بالا می‌باشد بهطوری که کاربیدسیلیسیم تا دمای ۲۷۰۰°C در اتمسفر خنثی‌پایدار است و در اتمسفر اکسیدی، لایه ای از SiO_2 بر روی سطح تشکیل شده و محافظت اکسیداسیون خودبه‌خودی ایجاد می‌کند که تا حد قابل توجهی از نفوذ اکسیژن به درون زیرلایه کربنی جلوگیری می‌کند. ضمن آنکه SiC تطابق فیزیکی، شیمیایی و ضریب انبساط حرارتی مناسبی با زیر لایه کربنی دارد. با این حال این لایه محافظ فقط تا زیر دمای ۱۶۰۰°C توانایی مقاومت در برابر اکسیداسیون را دارد و در دماهای بالاتر به SiO_2 گازی تبدیل و در نتیجه با خروج از لایه منجر به ایجاد تخلخل می‌شود [۳، ۴]. بدین ترتیب جهت جلوگیری از اکسیداسیون در دماهای بالاتر، ایده استفاده از ماده

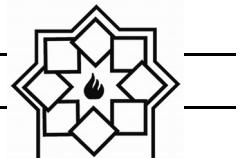


این روش از تماس ذرات مذاب در جت پلاسما با اتمسفر هوا ممانعت به عمل می‌آید تا از اکسیداسیون آن‌ها جلوگیری شود. به عنوان مثال Tului و همکارانش [۲۴] پوشش $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ (با نسبت وزنی $75\% \text{ ZrB}_2$ و $25\% \text{ SiC}$) را با استفاده پاشش پلاسمایی در یک اتمسفر کنترل شده بر روی گرافیت اعمال کردند و به بررسی خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها پرداختند. اگر چه تاکنون تحقیقاتی در زمینه تاثیر گاز محافظه آرگون بر خواص پوشش‌های فلزی و سرامیک انجام شده است اما در رابطه با ایجاد پوشش‌های سرامیکی فوق دمای بالا (UHTC) با استفاده از روش پاشش پلاسمایی تحت گاز محافظه آرگون و بهینه‌سازی پارامترهای پاشش به ویژه نرخ گاز محافظه پرداخته نشده است. به همین دلیل در این پژوهش برای کاهش هزینه‌های اعمال پوشش‌های دمای بالا به جای فرآیند LPPS و VPS از فرآیند پاشش پلاسمایی تحت دوش گاز محافظه استفاده شد.

هدف از انجام این پژوهش بھبود مقاومت به رفتگی گرافیت در دماهای بالاتر از 1800°C ، با اعمال پوشش‌های چند لایه $\text{ZrB}_2 / \text{SiC}$ است. بر این اساس ابتدا پوشش میانی SiC با ساختار تدریجی به روش رخنه‌دهی واکنشی مذاب (RMI) بر روی گرافیت اعمال شد. در مرحله دوم پوشش ثانویه ZrB_2 به روش پاشش پلاسمایی تحت دوش محافظه آرگون بر روی گرافیت دارای پوشش تدریجی SiC لایه نشانی شد. هدف از اعمال لایه دوم در این تحقیق ایجاد یک لایه حرارتی محافظه فشرده و پایدار بر روی سطح در حین آزمون رفتگی است تا بتواند از زیرلایه گرافیتی در برابر جریان گازهای داغ با سرعت بسیار بالا در حین آزمون رفتگی محافظت کند.

پیدا می‌کند [۹]. برای اعمال پوشش‌های تدریجی SiC و UHTC بر روی مواد کربنی از روش‌های مختلفی مانند پاشش پلاسمایی [۱۰، ۱۱]، رخنه‌دهی و پیرولیز (PIP) [۵]، روش‌های دوغایی [۱۲]، لایه نشانی الکتروفورتیک (CVD) [۱۳]، رسوب شیمیایی فاز بخار (EPD) [۱۴]، واکنش شیمیایی فاز بخار (CVR) [۱۵]، پوشش‌دهی با استفاده از الکترود تنگستن تحت گاز محافظه [۱۶]، رخنه‌دهی فاز مذاب (RMI) [۱۷] و ... استفاده می‌شود. اساس تمامی این روش‌ها ایجاد یک شیب با تغییر پیوسته خواص به واسطه تغییر در ترکیب شیمیایی، ریزساختار، چگالی و یا نظم اتمی می‌باشد [۲۱]. بسته به ترکیب و خواص مواد، شکل و ابعاد قطعه و پوشش FGM روش مناسب انتخاب می‌شود. به دلیل دمای بسیار بالای مواد (UHTC) و گاهی ضخامت بالای مورد نیاز این نوع مواد به دلیل کاربردهای خاص، روش‌های بربایه پاشش پلاسمایی از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند [۲۲].

در کنار مزایای متعدد روش پاشش پلاسمایی در ایجاد پوشش ترکیبات دیرگداز فلزی و سرامیکی با هزینه و نرخ پوشش‌دهی مناسب، مشکلاتی همچون اکسیداسیون ذرات که منجر به کاهش خواص پوشش می‌شود، مهم و قابل توجه هستند. به منظور حذف و کاهش اثر هوای اطراف و انجام فرآیند پاشش در محیط کنترل شده، فرآیندهایی نظیر پاشش پلاسمایی در خلا (LPPS) یا در فشار پایین (VPS) و پاشش پلاسمایی تحت گاز محافظه یا غلاف جامد (SSPS) توسعه یافته اند [۲۳]. با توجه به هزینه بسیار بالای روش‌های LPPS و VPS برای پوشش‌دهی قطعات از روش پاشش پلاسمایی محافظت شده استفاده می‌شود. در



۲- فعالیت‌های تجربی

تحقیق نوع و نرخ گاز محافظه‌کننده برای این پلاسما منظور شد. در جدول ۱ پارامترهای پلاسما اسپری برای پوشش‌های بیرونی ZrB₂ آورده شده است.

جدول ۱- پارامترهای فرآیند پاشش برای اعمال پوشش

ZrB₂ بیرونی

35 (l/min)	آرگون
14 (l/min)	هیدروژن
600 (A)	جریان
3 (l/min)	گاز حامل پودر
10 (g/min)	نرخ تزریق پودر
60 (mm)	فاصله پاشش
150 (l/min)	فشار گاز محافظه‌کننده خارجی
Ar	گاز محافظه‌کننده

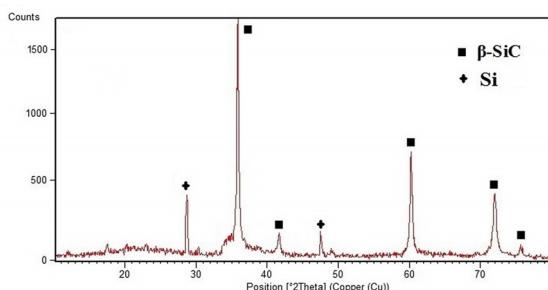
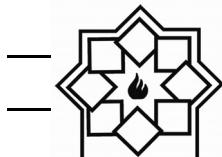
برای اعمال پوشش بیرونی، از پودر دیبورید زیرکونیوم با خلوص بیش از ۹۹٪ و اندازه ذرات کمتر از ۱۰ میکرومتر استفاده شد. قبل از فرایند پوشش‌دهی ابتدا پودر ZrB₂ با چسب PVA مخلوط و سپس حرارت داده شد. جرم حاصل آسیاب و سرنده شد تا پودری در محدوده ابعادی ۱۵۰-۳۵۰ میکرومتر که برای عملیات پاشش مناسب باشد، به دست آید.

جهت ارزیابی عملکرد پوشش در دمای بالا، آزمون رفتگی با استفاده از شعله پروپان در دمای حدود ۲۲۰۰°C به مدت ۶۰ ثانیه مورد استفاده قرار گرفت. دمای سطح نمونه در هین انجام آزمون به وسیله ترمومتر مادون قرمز اندازه‌گیری شد. در شکل ۱ تصویر مشعل پروپان در هین انجام آزمون رفتگی نشان داده شده است. وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون ثبت شد و درصد تغییر آن طبق معادله (۱) محاسبه شد:

در این تحقیق نمونه‌های گرافیتی با ابعاد ۲۵×۲۵ mm³ و دانسیته ۱/۸۲ g/cm³ به عنوان ZrB₂ زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله اول، پوشش SiC با ساختار تدریجی به عنوان لایه میانی بر سطح گرافیت به روش رخنه‌دهی واکنشی مذاب اعمال شد. به این صورت که ابتدا مخلوط پودری با ترکیب ۷۳ درصد وزنی سیلیسیم، ۱۷ درصد وزنی پودر گرافیت و ۱۰ درصد وزنی آلومینا آماده شد. به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت ذرات، مخلوط پودری در آسیاب جار میل در محفظه پلیمری به همراه گلوله‌های آلومینا به مدت ۲ ساعت با یکدیگر مخلوط شدند. سپس زیرلایه‌های گرافیتی پس از برش و سنباده زنی در این بستر پودری قرار گرفتند. سپس بوته حاوی نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی در محیط آرگون قرار گرفت. نمونه‌ها ابتدا تا دمای ۱۷۲۳ K با نرخ گرمایش ۱۰°C/min حرارت داده شده و به منظور یکنواخت شدن دمای محفظه و ذوب سیلیسیم به مدت ۱ ساعت در این دما باقی ماند. سپس به دمای ۱۸۷۳ K رسیده و برای پوشش دهی به مدت ۲ ساعت در این دما قرار گرفتند.

در مرحله دوم به منظور اعمال پوشش بیرونی ZrB₂، از دستگاه پاشش پلاسمای اتمسفری PlasmaTechnik A-3000 S مالک اشتراک با تفنگ F4 استفاده شد.

گاز آرگون به عنوان گاز پایه و اصلی و گاز هیدروژن به عنوان گاز ثانویه برای فرایند پاشش پلاسمایی انتخاب شد. حرکت قطعه کار و پاشش بصورت اتوماتیک انجام شد تا از یکنواختی و قابلیت تکرار مجدد برخوردار باشد. در این



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس از سطح پوشش میانی SiC

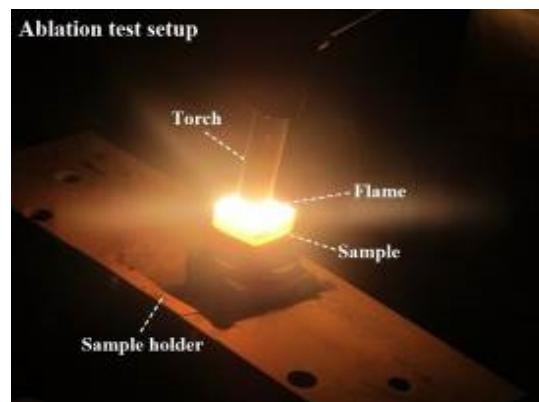
در شکل ۳ تصویر سطح مقطع و آنالیز توزیع عناصر از مقطع پوشش میانی SiC تولید شده به روش رخنه‌دهی نشان داده شده است. با توجه به این شکل میانگین ضخامت پوشش ایجاد شده در حدود $600 \mu\text{m}$ بوده و هیچگونه ترک نفوذی و حفرات بزرگ در فصل مشترک پوشش / زیرلایه مشاهده نمی‌شود همچنین تشکیل فصل مشترک تدریجی و ایجاد پوشش با ماهیت FG در این شکل به وضوح قابل مشاهده است. در پوشش تدریجی ایجاد شده، تغییرات ترکیب از ۱۰۰٪ کربن در زیرلایه تا ۱۰۰٪ کاربید سیلیسیم در سطح می‌باشد. این امر موجب تغییر ملایم ضریب انبساط حرارتی در قطعه می‌شود و در نتیجه از ایجاد ترک در فصل مشترک پوشش و زیرلایه در اثر شوک‌های حرارتی در حین سرد شدن از دماهای بالا تا حد زیادی جلوگیری می‌شود. در واقع مزیت اصلی روش رخنه‌دهی ماهیت ذاتی این روش در تولید شیب غلظتی و ایجاد پوشش تدریجی در سطح می‌باشد. در محاسبات انجام شده ثابت شده است که زاویه ترشوندگی بین سیلیسیم مذاب و کربن نزدیک به صفر است [۲۵] بنابراین کربن به راحتی توسط مذاب سیلیسیم ترک شده و به همین دلیل فاز مذاب از طریق حفرات و تخلخل‌های سطحی به داخل زیر لایه نفوذ می‌کند.

$$\Delta W \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

نرخ رفتگی جرمی (Rm) نیز با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد:

$$R_m = \frac{\Delta m}{t \cdot S} \quad (2)$$

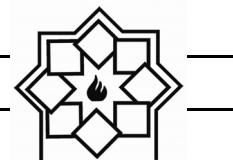
در این روابط، m_0 وزن نمونه قبل از آزمون رفتگی، m_1 وزن نمونه بعد از آزمون، Δm اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون رفتگی، t مدت زمان آزمون و S مساحت سطحی از نمونه که در معرض شعله قرار گرفته است، می‌باشد.



شکل ۱- دستگاه آزمون رفتگی شعله پروپان

۳- نتایج و بحث

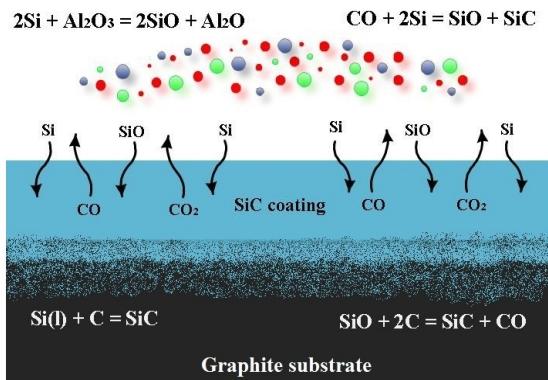
در شکل ۲ الگوی پراش اشعه X پوشش میانی تولید شده به روش رخنه‌دهی، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های متناظر با $\beta\text{-SiC}$ ، به عنوان فاز اصلی پوشش به همراه مقداری Si آزاد ظاهر شده اند. نتایج حاصل بیانگر این مطلب است که واکنش‌های شیمیایی در حین فرآیند پوشش دهی به خوبی انجام شده و مواد اولیه به کربیستال‌های SiC تبدیل شده‌اند. و این مطلب منطبق با پوشش‌های اعمال شده توسط سایر محققین می‌باشد.



تا زمانی که آلومینا در مخلوط پودری وجود داشته باشد، این فرآیند (یعنی انجام واکنش شیمیایی بین SiO و زیرلایه کربنی و تشکیل SiC) ادامه می‌یابد. اما پس از اتمام آلومینا، گاز CO از طریق واکنش بین Si و CO به طور مداوم تشکیل خواهد شد. این فرآیند نیز تا زمان اتمام پودر Si موجود در مخلوط پودری ادامه پیدا کرده (واکنش ۴) و در نهایت تنها محصول باقیمانده SiC خواهد بود (شکل ۴).

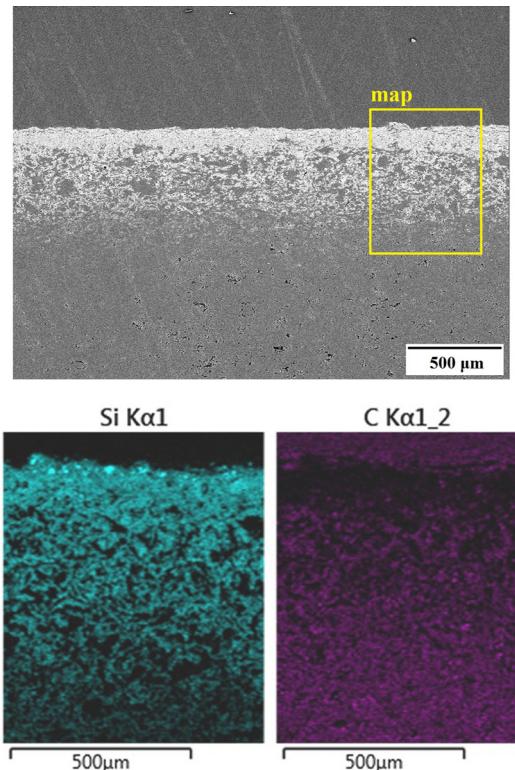


همچنین همانطور که گفته شد سیلیسیم مذاب می‌تواند از طریق تخلخل‌ها و حفرات و با استفاده از پدیده مویینگی به داخل زیرلایه نفوذ کند. سپس کربن زیرلایه در داخل مذاب سیلیسیم حل شده و در نهایت طبق واکنش ۵ کاربید سیلیسیم در مکان‌های مناسبی شروع به جوانه زنی (رسوب) می‌کند [۲۷]:



شکل ۴- تصویر شماتیک ایجاد پوشش SiC بر روی گرافیت به روش رخنه‌دهی واکنشی مذاب

در شکل ۵ مورفولوژی پوشش ZrB₂ ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی نشان داده شده است. این شکل آخرین



شکل ۳- آنالیز عنصری نقاط ۱ و ۲ در پوشش میانی SiC تولید شده به روش رخنه‌دهی

مذاب سیلیسیم در حین نفوذ به عمق زیرلایه به تدریج با کربن واکنش کرده و به این ترتیب پوشش تدریجی SiC بر روی گرافیت شکل می‌گیرد [۲۶].

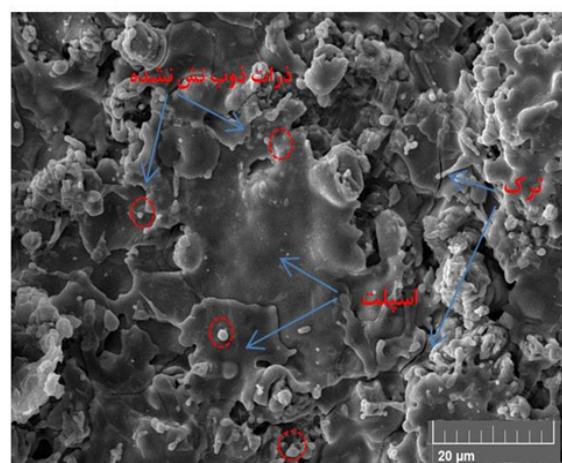
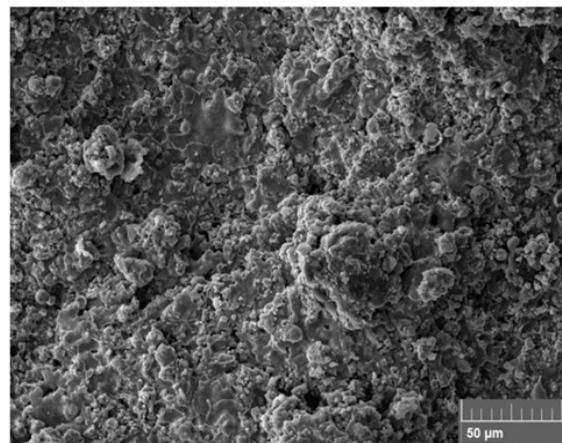
مکانیزم تشکیل پوشش SiC بر روی گرافیت به طور شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است. این شکل، Si موجود در بستر پودری می‌تواند توسط آلومینا اکسید شده و گاز SiO تولید کند. گاز SiO تولید شده به داخل حفرات و تخلخل‌های زیرلایه نفوذ کرده و در اثر انجام واکنش با کربن، به SiC تبدیل می‌شود. در اثر انجام این واکنش، گاز CO نیز تولید می‌شود که به تدریج از طریق حفرات موجود در زیرلایه از سیستم خارج خواهد شد [۹]:





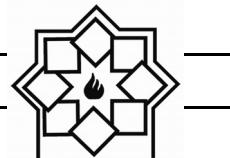
بررسند. در این شرایط به واسطهٔ نیروی ضربه‌ای، ذرات پس از برخورد به زیرلایه دچار تغییر شکل شده و با سرعتی بسیار بالا منجمد خواهند شد [۲۸، ۲۹]. مورفولوژی ذرات ذوب شده پس از پهن و منجمد شدن تحت عنوان اسپلت شناخته می‌شود. در واقع اسپلت‌ها محصول انجامداد مجدد ذراتی هستند که به واسطهٔ جذب حرارت کافی به صورت مذاب و یا در حالت خمیری به زیرلایه برخورد می‌کنند. حضور ذرات کاملاً ذوب شده، نیمه مذاب (خمیری) و ذوب نشده در شکل ۵ قابل رویت می‌باشد. یکی از ویژگی‌های پلاسمای وجود گرadiان دمایی از مرکز به سمت نواحی جانبی است، لذا پلاسما در راستای جهت‌های شعاعی و محوری دارای دماهای متفاوتی است. از سوی دیگر، ذرات پودری مورد استفاده از توزیع اندازه‌ی گستره‌های برخوردارند ($10\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$). بنابراین روشن است که ذرات تزریق شده به درون جت پلاسما، بسته به اندازه و خط سیری که در درون مشعل پلاسما طی می‌کنند حالت‌های مختلف ذوب، از ذوب کامل تا درجه‌های مختلف ذوب جزئی را تجربه خواهند کرد. از این‌رو، هر عاملی که سبب تغییر در میزان انرژی گرمایی منتقل شده به ذرات گردد و یا منجر به منحرف شدن ذرات به سمت نواحی بیرونی و سرد پلاسما شود، می‌تواند در میزان ذرات ذوب شده‌ی نهایی تغییر ایجاد کند. همچنین در شکل ۵ ذرات ذوب نشده با اندازه کمتر از ۲ میکرون مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که برخی از ذرات پودر با برخورد به جت پلاسما متلاشی می‌شوند و از نواحی مختلف جت پلاسما عبور می‌کنند. حال این ذرات کوچک متلاشی شده وابسته به اینکه از کدام ناحیه عبور کنند به صورت جامد، خمیری و ذوب نشده به سطح زیرلایه

لایه متجمد شده در فرآیند پاشش پلاسمایی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- تصویر الکترون‌های ثانویه از سطح پوشش ZrB2 تولید شده به روش پاشش پلاسمایی در دو بزرگنمایی مختلف

در فرآیند پاشش حرارتی، ذرات پودری پس از تزریق به درون جت پلاسما، بسته به اندازه ذرات، میزان آنتالپی پلاسما (که خود تابعی از ترکیب گاز مورد استفاده و توان مصرفی است) و مدت زمان قرارگیری ذرات در جت پلاسما، ممکن است به صورت کامل و یا جزئی ذوب شده و یا به حالتی مشابه با پیش‌ماده اولیه (به صورت جامد) به زیرلایه



همانطور که مشاهده می‌شود با توجه به این شکل می‌توان گفت پیوندگان مکانیکی در فصل مشترک پوشش زیرلایه به خوبی برقرار شده و هیچگونه ترک و ناپیوستگی در فصل مشترک پوشش‌ها مشاهده نمی‌شود.

نتایج حاصل از آزمون شعله شامل درصد تغییر وزن پس از آزمون شعله ($\Delta W\%$) و نرخ تغییرات جرمی (Rm) برای پوشش‌های تک لایه SiC و دو لایه SiC/ZrB₂ در جدول ۲ آرائه شده است. نتایج آزمون نشان می‌دهند که اعمال پوشش بیرونی ZrB₂ تأثیر چشمگیری در بهبود مقاومت به رفتگی نمونه‌ها داشته است. مطابق جدول ۲ پوشش تک لایه SiC نرخ فرسایش بسیار بالایی داشته است. اما با اعمال پوشش ZrB₂ درصد کاهش وزن و نرخ تغییرات جرمی کاهش یافته است.

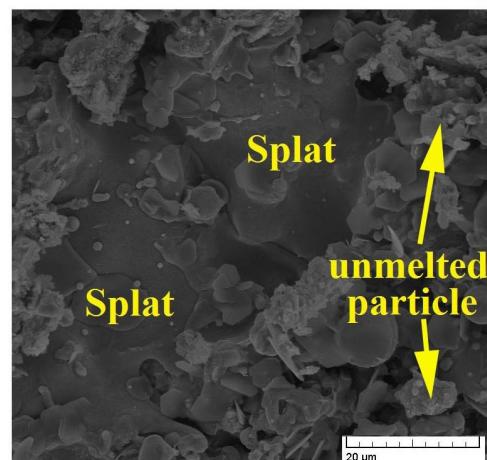
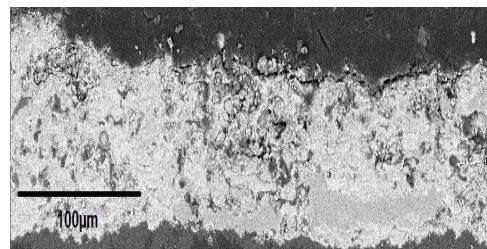
نرخ رفتگی منفی بیانگر افزایش وزن نمونه پس از آزمون رفتگی است که دلیل اصلی آن تشکیل فازهای اکسیدی ZrO₂ و SiO₂ در حین آزمون می‌باشد. از طرف دیگر مقدار اندک نرخ رفتگی به دست آمده بیانگر مقاومت خوب پوشش دو لایه SiC/ZrB₂ در محیط‌های رفتگی است. در شکل ۷ تصویر SEM و آنالیز EDS پوشش SiC پس از تست رفتگی نشان داده شده است.

جدول ۲- نتایج آزمون رفتگی پس از ۶۰ ثانیه در شرایط شعله پروپان

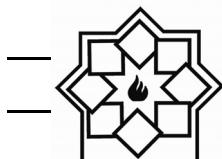
ZrB ₂ /SiC	SiC	پوشش
۰/۱۲	۲۴/۲۴	درصد تغییرات وزن ($\Delta W\%$)
۰/۰۳۹۳	۶/۶۴	نرخ فرسایش جرمی ($10^{-3} \times g.cm^{-2}.s^{-1}$)

می‌رسند. در بخش میانی اسپلت نشان داده شده در شکل ۵ ترک‌های درون اسپلتی مشاهده می‌شوند. مطالعات انجام گرفته نشان می‌دهند که در اثر سرمایش سریع و نیز به واسطهٔ تفاوت ضریب انبساط حرارتی ZrB₂ و زیرلایه، تنش‌های قابل توجهی در اسپلت ایجاد می‌گردد. [۲۸].

شکل ۶ تصاویر SEM از سطح مقطع گرافیت با پوشش ZrB₂ دو لایه SiC/ZrB₂ را نشان می‌دهد پوشش با ضخامت حدود ۱۰۰ μm بر روی گرافیت تدریجی اعمال شده است.

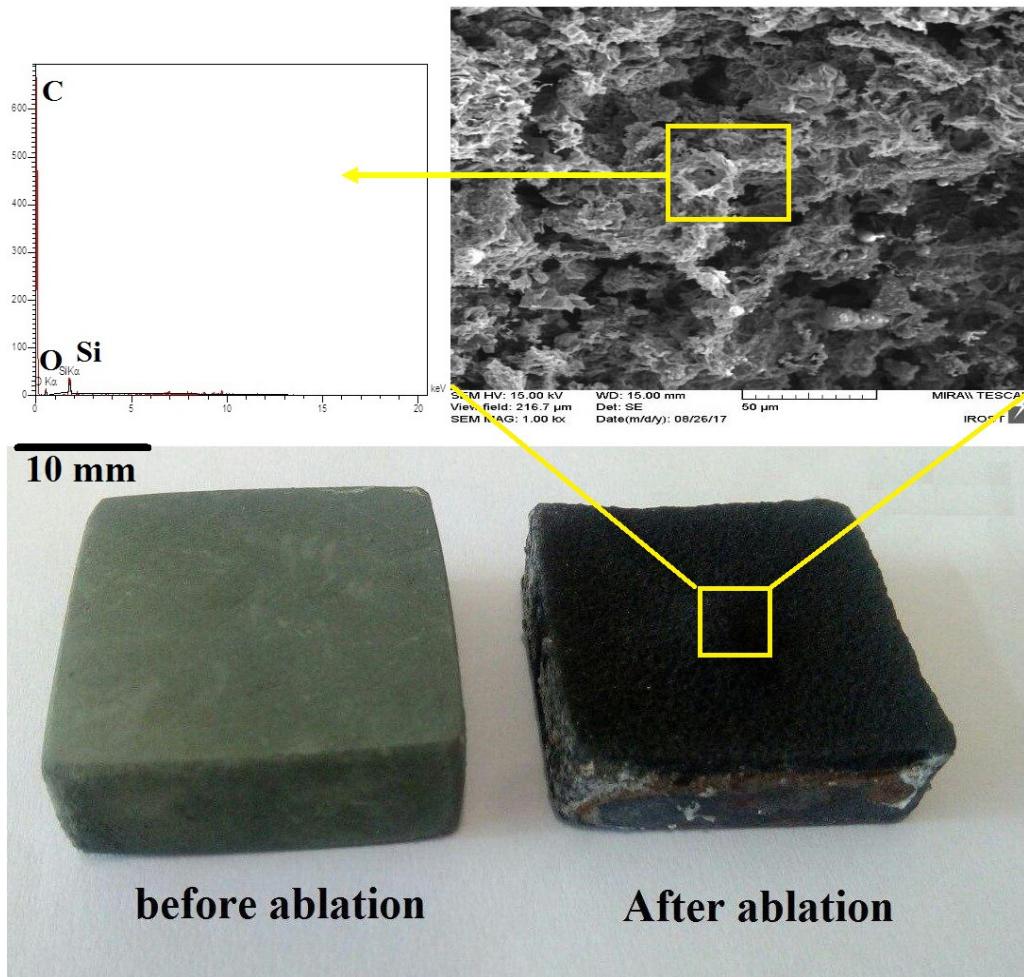


شکل ۶- تصویر الکترون‌های ثانویه از (الف) سطح مقطع و (ب) سطح پوشش ZrB₂ تولیدشده به روش پاشش پلاسمایی تحت اتمسفر گاز آرگون بر روی گرافیت دارای SiC پوشش

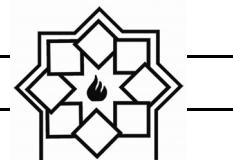


شعله طبق واکنش‌های ۶ و ۷ تبدیل به فاز شیشه‌ای SiO_2 می‌شود. تشکیل فاز SiO_2 می‌تواند تا حدودی باعث پرشدن عیوب سطحی و بسته شدن مسیرهای نفوذ اکسیژن به داخل نمونه شود اما در قسمت مرکزی نمونه که در معرض مستقیم شعله قرار دارد به دلیل فشار شعله، فاز شیشه‌ای به بیرون از این ناحیه رانده شده (شکل ۹) و بنابراین نقش حفاظتی خود را در این ناحیه از دست می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود، پوشش SiC تحت تأثیر شعله بروپان به طور کامل از بین رفته و زیر لایه گرافیتی بدون محافظت در معرض شعله قرار گرفته است. این مسئله نشان دهنده مقاومت اندک پوشش تک لایه SiC در برابر رفتگی است. مکانیزم رفتگی پوشش تک لایه SiC بطور شماتیک در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق این شکل در مراحل اولیه رفتگی، SiC در اثر دمای

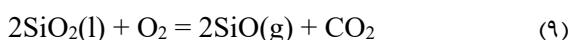


شکل ۷- تصویر ماکروسکوپی و تصویر SEM به همراه آنالیز EDS از پوشش تک لایه SiC بعد از آزمون رفتگی.



نمونه که حدود ۲۴۷۳ K اندازه گیری شده است، فاز شیشه SiO₂ طبق واکنش ۹ تمایل به تبخیر یا تجزیه دارد. در نتیجه پوشش نقش حفاظتی خود را از دست داده و نرخ فرسایش افزایش می‌باید.

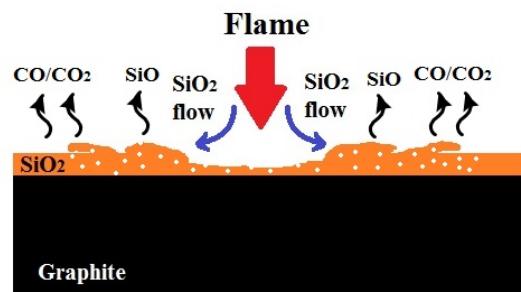
گازهای تولید شده در اثر اکسیداسیون نیز می‌توانند مطابق شکل ۸ منجر به ایجاد تخلخل و تخریب سریعتر پوشش شوند.



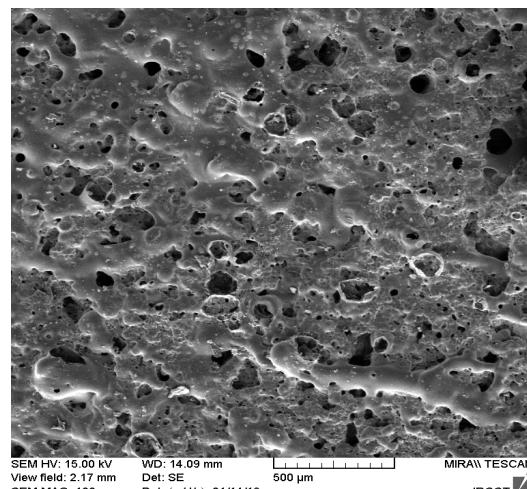
در شکل ۱۰ تصویر مکروسکوپی گرافیت با پوشش دو لایه SiC/ZrB₂ پس از آزمون رفتگی نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود سطح نمونه توسط یک لایه سفید رنگ نسبتاً پیوسته پوشیده شده است و ترک‌های مکروسکوپی نیز در سطح رفتگی قابل مشاهده است.



شکل ۱۰ - تصویر مکروسکوپی از نمونه با پوشش SiC/ZrB₂ پس از آزمون رفتگی



شکل ۸ - تصویر شماتیک مکانیزم فرسایش پوشش تک لایه SiC در شرایط شعله پروپان



شکل ۹ - تصویر SEM از سیلان فاز شیشه‌ای در اثر فشار شعله

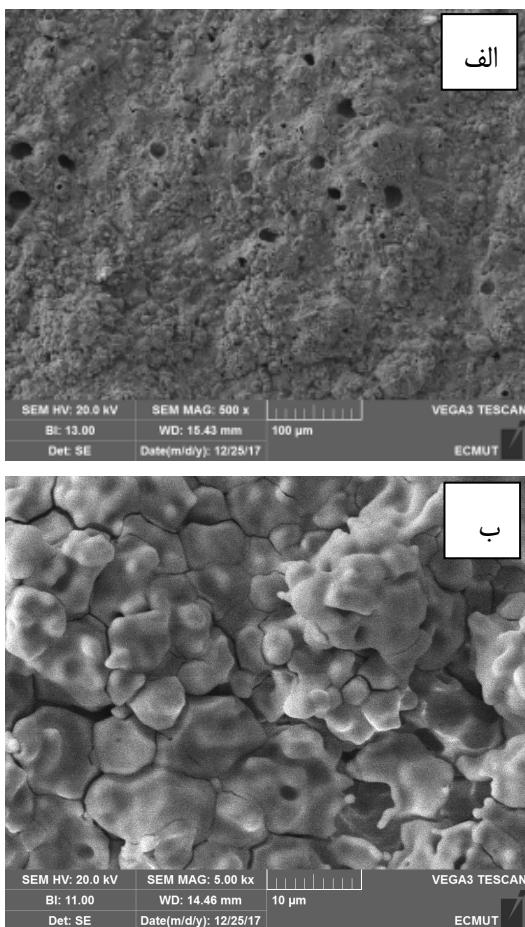
با ادامه فرآیند تمام پوشش و لایه محافظ به تدریج از سطح جدا شده و در نهایت گرافیت زیر لایه در اثر رفتگی پوشش محافظ، در معرض حرارت مستقیم شعله و گازهای خورنده قرار می‌گیرد (شکل ۷).



از طرف دیگر، با افزایش زمان آزمون با توجه به دمای سطح



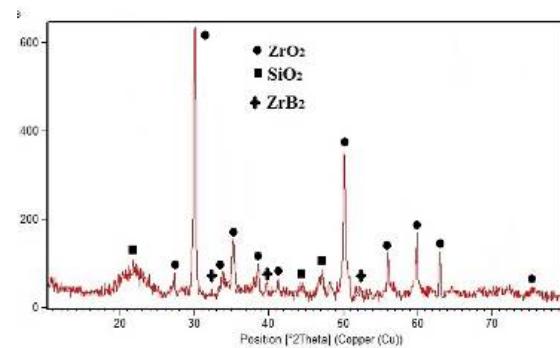
XRD در شکل ۱۱ می‌توان نتیجه فاز ZrO_2 هستند.



شکل ۱۲- تصویر FE-SEM از سطح پوشش SiC/ZrB_2 پس از آزمون رفتگی تحت شعله پروپان در بزرگنمایی:
الف) ۵۰۰ و ب) ۵۰۰۰ برابر.

گرفت که فازهای مرزدانه‌ای فاز شیشه‌ای SiO_2 و دانه‌ها فاز شیشه‌ای SiO_2 در اثر اکسیداسیون لایه میانی فاز SiC به وجود می‌آید و به دلیل خاصیت مویینگی از لایه‌های زیرسطحی به طرف لایه بیرونی نفوذ کرده و می‌تواند ترکهای ایجاد شده در سطح را پر کرده و از نفوذ اکسیژن به طرف زیرلایه ممانعت کند. فاز ZrO_2 مقاومت رفتگی خوبی داشته و نرخ تبخیر آن در دمای بالا نیز پایین است.

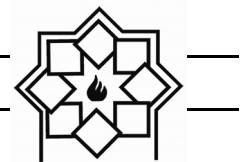
آنالیز XRD گرفته شده از سطح نمونه پس از آزمون رفتگی (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که این لایه سفید رنگ فاز ZrO_2 می‌باشد که در اثر اکسیداسیون ZrB_2 به وجود آمده است. ترکهای به وجود آمده در پوشش به احتمال زیاد به دلیل استحاله فازی ZrO_2 در حین سرد شدن سریع پوشش از دمای $2200^{\circ}C$ تا دمای اتاق ایجاد شده‌اند.



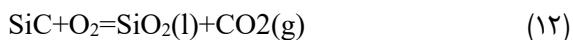
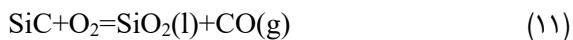
شکل ۱۱- الگوی پراش پرتو ایکس از سطح پوشش SiC/ZrB_2 پس از آزمون رفتگی

نتایج آزمون رفتگی در جدول ۲ نشان می‌دهد اعمال پوشش ZrB_2 توانسته است مقاومت رفتگی پوشش را افزایش دهد که دلیل اصلی آن ایجاد لایه محافظ ZrO_2 بر روی سطح است که می‌تواند مانع رسیدن اکسیژن به زیرلایه شود.

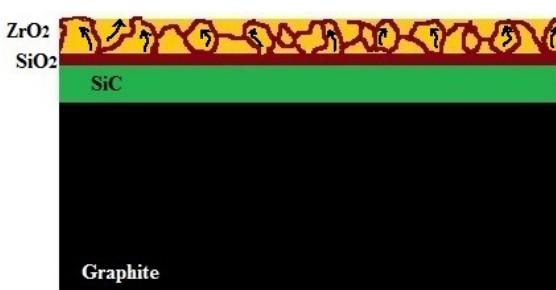
در شکل ۱۲ تصویر FE-SEM از سطح لایه ZrO_2 ایجاد شده بعد از آزمون شعله در دو بزرگنمایی مختلف نشان داده شده است. در این تصویر ساختار نسبتاً متراکم پوشش ZrO_2 قابل مشاهده است. در تصویر ۱۲ ب ساختاری با دانه‌بندی فازهایی مشخص در سطح نمونه مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDS از مرزدانه‌ها در شکل ۱۳الف بیانگر حضور عناصر Si و O در این نواحی است. شکل ۱۳ب نیز نشان می‌دهد که دانه‌ها حاوی عناصر Zr و O هستند. با توجه به این نتایج و نتایج آنالیز



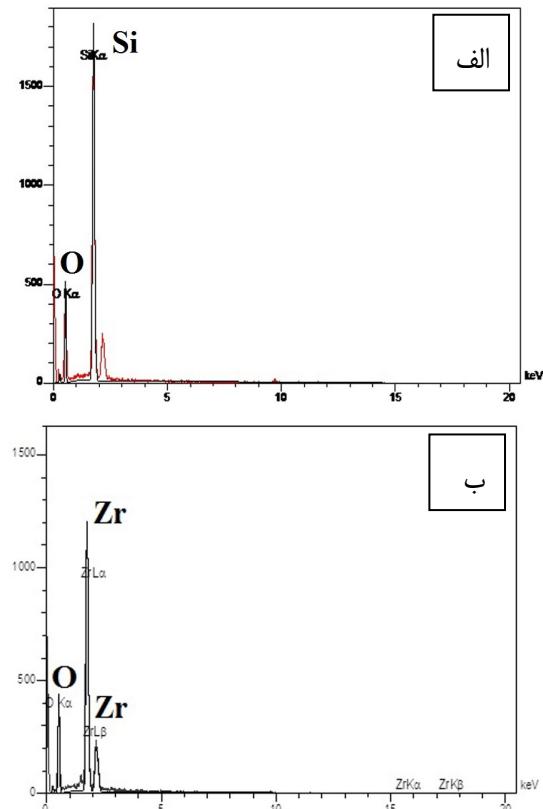
از آنجاییکه B₂O₃ فشار بخار بالایی دارد در دماهای بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به سرعت تبخیر شده و از سیستم خارج می شود که در نتیجه خروج آن، حفرات در سطح پوشش به وجود می آیند. حفرات ایجاد شده در حین آزمون رفتگی نیز در سطح پوشش در شکل ۱۲ الف دیده می شوند. با ایجاد این حفرات نفوذ اکسیژن و رسیدن آن به لایه SiC امکانپذیر بوده که در نتیجه آن احتمال اکسید شدن لایه SiC و تولید گازهای CO₂ و CO (طبق واکنش های SiC + O₂ = SiO₂(l) + CO(g) و SiC + O₂ = SiO₂(l) + CO₂(g)) نیز افزایش می یابد:



فاز شیشه ای SiO₂ که در اثر اکسیداسیون لایه میانی به وجود آمده است به دلیل خاصیت مویینگی از لایه های زیرسطحی به طرف لایه بیرونی نفوذ می کند و ترک های ایجاد شده در سطح را پر می کند. این مسئله باعث تشکیل لایه محافظ شیشه ای با ترکیب SiO₂-ZrO₂ بر روی سطح می شود که مانع نفوذ اکسیژن به داخل زیرلایه می شود. این فرآیند بطور شماتیک در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

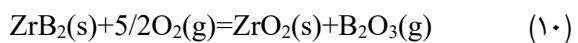


شکل ۱۴ - تصویر شماتیک از مکانیزم رفتگی پوشش ZrO₂-SiO₂ و تشکیل فیلم محافظ اکسیدی SiC/ZrB₂ بر روی سطح.



شکل ۱۳ - آنالیز EDS از: (الف) فاز مرزدانه ای و (ب) دانه های مشاهده شده در شکل ۱۲

اما چنانچه به تنها ی روی سطح وجود داشته باشد چسبندگی خوبی با لایه های زیرسطحی نداشته و در اثر فشار شعله به راحتی از سطح جدا می شود. به همین دلیل لازم است تا با ایجاد ساختار دوفازی، چسبندگی آن به زیرلایه افزایش یابد [۱۸]. این ساختار دوفازی با ترکیب SiO₂-ZrO₂ در سطح رفتگی یافته پوشش در شکل ۱۲ بقابل مشاهده است. مکانیزم تشکیل این لایه محافظ با ساختار دوفازی را می توان به اینصورت توضیح داد: در حین آزمون رفتگی فاز ZrB₂ طبق واکنش ۱۰ اکسید شده و فازهای ZrO₂ و B₂O₃ تولید می شوند:





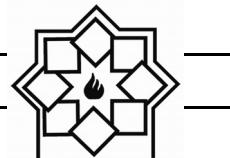
مراجع

- [1] E. Fitzer., L.M. Manocha, "Carbon reinforcements and carbon/carbon composites", Springer Science & Business Media, 2012
- [2] J.D. Buckley, D.D. Edie, "Carbon-carbon materials and composites", William Andrew, 1993.
- [3] M. Bacos, "Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection", Le Journal de Physique IV, C7-1895-C1897-1903, 1993
- [4] D. McKee, "Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites", Car, Vol. 25, pp.551-557, 1987
- [5] E.L. Corral., R.E. Loehman, "Ultra-High-Temperature Ceramic Coatings for Oxidation Protection of Carbon-Carbon Composites", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, pp. 1495-1502, 2008
- [6] G. Pulci., M. Tului, J. Tirillò, F. Marra, S. Lionetti, T. Valente, "High temperature mechanical behavior of UHTC coatings for thermal protection of re-entry vehicles", Journal of thermal spray technology, Vol.20, pp. 139-144, 2011
- [7] R.E. Loehman., E.L. Corral, "Multilayer ultra-high-temperature ceramic coatings", in, Google Patents, 2012
- [8] C. Verdon., O. Szwedek, S. Jacques, A. Allemand, Y. Le

براساس این شکل فاز شیشه‌ای SiO_2 اطراف ذرات ZrO_2 را احاطه کرده و یک ساختار موزاییکی را به وجود می‌آورد. در واقع تشکیل ساختار موزاییکی مانع کنده شدن ذرات ZrO_2 شده و به این ترتیب از نفوذ اکسیژن به داخل نمونه جلوگیری می‌کند و در نتیجه مقاومت به رفتگی را افزایش می‌دهد [۱۸]. از طرف دیگر، فاز SiO_2 مانند چسب عمل کرده و ذرات ZrO_2 را در کنار هم نگه می‌دارد. همچنین چسبندگی لایه محافظ را به لایه‌های زیرسطحی افزایش می‌دهد و به این ترتیب به طور مؤثری مانع تحلیل رفتان لایه محافظ در اثر رفتگی می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

- (۱) لایه میانی SiC با استفاده از روش رخنه‌دهی با ضخامت حدود $600 \mu\text{m}$ و تراکم مناسب ایجاد شد. نتایج کسب شده حکایت از ایجاد شیب غلظتی میان پوشش SiC و زیرلایه گرافیتی و تشکیل پوشش با ماهیت تدریجی دارد.
- (۲) لایه نهایی ZrB_2 با فرآیند پاشش پلاسمایی تحت گاز C/SiC خنثی آرگون با ضخامت حدود $100 \mu\text{m}$ بر روی SiC ایجاد شد. پوشش دارای اتصالی مناسب با زیرلایه و پوشش SiC بوده و ذرات خمیری و ذوب نشده و همچنین حضور ذرات اکسیدی نیز در ساختار پوشش مشاهده شد.
- (۳) پوشش دولاپیه SiC/ZrB_2 با نخر رفتگی جرمی شعله پروپاناز خود نشان داد. این مسئله به دلیل تشکیل لایه محافظ شیشه‌ای با ترکیب $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ بر روی سطح می‌باشد که مانع نفوذ اکسیژن به داخل زیرلایه می‌شود.

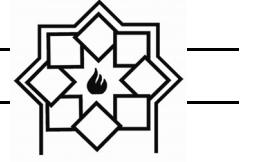


Vol. 53, pp. 834-839, 2011

- [14] X. Yang., L. Wei, W. Song, Z. Bi-feng, C. Zhao-hui, "ZrB₂/SiC as a protective coating for C/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties and anti-ablation property", Composites Part B: Engineering, Vol. 45, pp.1391-1396,2013
- [15] Y. Xin, Z.-a. SU, Q.-z. HUANG, L.-y. CHAI, "Preparation and oxidation resistance of mullite/SiC coating for carbon materials at 1150° C", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 22, pp. 2997-3002,2012
- [16] G. Wen., S. Sui, L. Song, X. Wang, L. Xia, "Formation of ZrC ablation protective coatings on carbon material by tungsten inert gas cladding technique", Corrosion Science, Vol. 52, pp. 3018-3022, 2010
- [17] Y. Ye., H. Zhang, Y. Tong, S. Bai, "HfC-based coating prepared by reactive melt infiltration on C/C composite substrate", Ceramics International, Vol. 39, pp. 5477-5483, 2013
- [18] A. Abdollahi., N. Ehsani, Z. Valefi, "High temperature ablation-oxidation performance of SiC nanowhisker toughened-SiC/ZrB₂-SiC ultra-high temperature multilayer coatings under supersonic flame", Journal of Alloys and Compounds, Vol.745, pp. 798-809, 2018
- Petitcorps, "Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites", Surface and Coatings Technology, Vol. 230, pp. 124-129, 2013
- [9] A. Abdollahi, N. Ehsani, Z. Valefi, A. Khalifesoltani, "SiC Nanoparticles Toughened-SiC/MoSi₂-SiC Multilayer Functionally Graded Oxidation Protective Coating for Carbon Materials at High Temperatures", Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 26 , pp. 2878-2889, 2017
- [10] C. Hu, Y. Niu, H. Li, M. Ren, X. Zheng, J. Sun, "SiC coatings for carbon/carbon composites fabricated by vacuum plasma spraying technology", Journal of thermal spray technology, Vol. 21, pp. 16-22, 2012
- [11] C. Bartuli., T. Valente, M. Tului, "Plasma spray deposition and high temperaturonre characterization of ZrB₂-SiC protective coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 155, pp. 260-273, 2002
- [12] X.-Y. Yao., H.-J. Li, Y.-L. Zhang, J.-J. Ren, D.-J. Yao, J. Tao, " A SiC/ZrB₂-SiC/SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites", Corrosion Science, Vol. 57, pp. 148-153., 2012
- [13] J. F. Huang., B. Wang, H.J. Li, M. Liu, L. Y. Cao, C. Y. Yao, "A MoSi₂/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites", Corrosion Science,



- [25] J. Li, R. Luo, Y. Chen, Q. Xiang, C. Lin, P. Ding, N. An, J. Cheng, "Oxidation behavior and kinetics of SiC/alumina–borosilicate coating for carbon–carbon composites", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 1967-1974, 2008
- [26] F. Qian-Gang., L. He-Jun, S. Xiao-Hong, L. Ke-Zhi, W. Jian, H. Min, "Oxidation protective glass coating for SiC coated carbon/carbon composites for application at 1773 K", *Materials Letters*, Vol.60, pp. 431-434, 2006
- [27] A. Abdollahi, N. Ehsani, Z. Valefi, "Thermal shock resistance and isothermal oxidation behavior of C/SiC-SiC nano functionally gradient coating on graphite produced via reactive melt infiltration (RMI)", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 182, pp. 49-61, 2016
- [28] S. Bose, "High temperature coatings", Butterworth-Heinemann, 2011.
- [29] A. Fridman, Y.I. Cho, "Advances in Heat Transfer: Transport Phenomena in Plasma", Elsevier/Academic Press, 2007.
- [19] A. Abdollahi, N. Ehsani, "C/SiC Gradient Oxidation Protective Coating on Graphite by Modified Reactive Melt Infiltration Method: Effects of Processing Parameters on Transition Interface Thickness and High-Temperature Anti-oxidation Behavior", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 48, pp. 265-278, 2017
- [20] J. Pourasad, N. Ehsani, Z. Valefi, S.A. Khalifesoltani, "Preparation of a nanostructured SiC-ZrO₂ coating to improve the oxidation resistance of graphite", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 323, pp. 58-64, 2017
- [21] A. Kawasaki, R. Watanabe, "Concept and P/M fabrication of functionally gradient materials", *Ceramics international*, Vol.23, 73-83, 1997
- [22] X. Yang, Q. Huang, Z. Su, X. Chang, L. Chai, C. Liu, L. Xue, D. Huang, "Resistance to oxidation and ablation of SiC coating on graphite prepared by chemical vapor reaction", *Corrosion Science*, Vol. 75, 16-27, 2013
- [23] S. Matthews, "Shrouded plasma spray of Ni–20Cr coatings utilizing internal shroud film cooling", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 249, pp. 56-74, 2014
- [24] M. Tului, G. Marino, T. Valente, "Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 2103-2108, 2006



بررسی خواص مغناطیسی نانو شیشه سرامیک پایه Cr₂O₃ – SiO₂ – Fe₂O₃ – Na₂O – B₂O₃

نوع مقاله: علمی پژوهشی

زهرا شاه بیکی^۱، عبدالالمحمد داورپناه^{۱*}، یوسف هاتفی^۲گروه فیزیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان^۱گروه فیزیک، دانشگاه امام حسین (ع)، تهران^۲

a.m.davarpanah@phys.usb.ac.ir *

چکیده:

در این تحقیق، ابتدا یک نمونه شیشه با ترکیب 40SiO₂–28.6B₂O₃–24.5Fe₂O₃–6.4Na₂O–0.5Cr₂O₃ با ترکیب (درصد وزنی) (نمونه A) و سپس نمونه شیشه دوم با ترکیب 36SiO₂–10.3B₂O₃–17Fe₂O₃–36Na₂O–0.7Cr₂O₃ کوره‌ای ساخته شد. شناسایی فازهای تشکیل شده، توسط پراش پرتو ایکس و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی به وسیله مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی انجام شد. در نمونه A الگوی پراش پرتو ایکس تشکیل فاز مغنتیت را نشان داد و نمونه B آمورف بود. مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی، خاصیت فرو مغناطیسی نمونه A و ابرپارامغناطیسی نمونه B را تأیید کرد. دمای نرم شدگی تجربی این شیشه C₇₉₀ در تیغین شد و دمای بلوری شدن با استفاده از نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی، C₇₂₀ به دست آمد. شیشه نمونه B در دماهای ۷۲۰ و ۷۶۰°C، به مدت یک ساعت و در اتمسفر هوای تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و به ترتیب B₁ و B₂ نامیده شد. طیف XRD نمونه B₁ تشکیل فاز مگhemیت با اندازه بلورک‌های حدود ۳۵ nm و همانیت با اندازه بلورک‌های حدود ۴۲ nm را نشان داد. نمودار پسماند مغناطیسی، مغناطیس اشباع (M_s) را برای نمونه B₁ حدود ۱۳/۶ emu g^{-۱} نشان داد. برای نمونه B₂، فاز همانیت با اندازه بلورک‌های حدود ۵۰ nm و فاز Fe_{21.34}O₃₂ ایجاد شد و مغناطیس باقیمانده حدود ۰/۰۳ emu g^{-۱} به دست آمد لازم به ذکر است تحت میدان مغناطیسی اعمال شده ۱۰ KOe نمونه B₂ به اشباع نرسید. به وسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه B₁ قله جذب پیوند O–Fe در ۱۹۳۵ cm^{-۱} و برای نمونه B₂ در ۵۷۱ cm^{-۱} و ۳۶۱ cm^{-۱} و ۵۱۰ cm^{-۱} بر سانتی‌متر مشاهده شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ فروردین ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۸ شهریور ۱۳۹۹

کلیدواژه:

شیشه سرامیک مغناطیسی،
مغنتیت، مگهمیت، همانیت، روش
ذوب.

جریان افتادن آن را تنها در مقیاس زمانی بسیار بزرگ می-

توان مشاهده کرد [۱]. شیشه، مایعی با گرانزوی زیاد از مواد معدنی با ساختار آمورف است که فرآیند سردشدنی به گونه

می‌توان گفت شیشه ماده‌ای کاملاً مایع است، با این تفاوت که گرانزوی آن به قدری زیاد است که خواص مربوط به

۱- مقدمه



انجام شده است.

انواع چشمگیر شیشه سرامیک ها طی شش دهه گذشته توسعه یافته است. با این حال، بسیاری دیگر با ویژگی ها و کاربردهای غیر معمول و پیش بینی نشده احتمالاً در آینده کشف خواهد شد.

امروزه تولید نانوذرات مغناطیسی به روش شیشه سرامیک مورد توجه قرار گرفته است. فریت ها یکی از گروه های بسیار پر کاربرد اکسید های مغناطیسی هستند. این مواد به دلیل خواص مغناطیسی و الکتریکی خوب و همچنین به دلیل کاربردهای آن ها در الکترونیک، فناوری ذخیره اطلاعات به صورت فشرده، ساخت فروسیال، هسته های مغناطیسی، جذب امواج مایکروویو و در پزشکی مورد توجه هستند. مگنتیت (Fe_3O_4) یکی از فریت های نرم مغناطیس حاوی یون های دو و سه ظرفیتی آهن در ساختار اسپینل معکوس است. در سال های اخیر استفاده از ذرات مگنتیت در کاربردهای پزشکی مانند درمان سرطان، هدفمند کردن داروی مغناطیسی، دستگاه MRI دستگاه های ضبط مغناطیسی، جوهر های مغناطیسی و غیره مورد توجه قرار گرفته اند [۴]. جهت استفاده در کاربردهای پزشکی، ذرات مگنتیت باید زیست سازگار باشند، قابلیت اتصال به مواد بیولوژیک را داشته باشند و توسط دستگاه اینمی بدن دفع نشوند. بدین منظور ایجاد تغییراتی در سطح مگنتیت و یا استفاده از ذراتی با اندازه مناسب (ابزار مغناطیس) مد نظر است. ساخت نانوذرات مغناطیسی با استفاده از مسیر شیشه - سرامیک مورد مطالعات بسیاری قرار گرفته است. به دلیل مزایای زیادی مانند آماده سازی آسان و ملاحظات اقتصادی روش شیشه - سرامیک برای تهیه ذرات قابل کنترل از نظر

ای اعمال می شود که تبلور در آن ایجاد نمی شود. در هنگام سرد کردن شیشه مذاب ، اگر سرعت سرد کردن زیاد باشد، تبلور صورت نمی گیرد و در دمایی که به دمای گذار شیشه معروف است، گرانزوی شیشه بسیار زیاد می شود. دمای گذار شیشه بستگی به نوع شیشه دارد [۲].

شیشه سرامیک ها در حقیقت موادی هستند که با روش های معمول تولید شیشه ساخته می شوند و بعد در ادامه فرآیند، با روش های حرارتی کنترل شده تبلور در آن ها شکل می گیرد. این گروه از مواد، پیوند دهنده خواص سرامیکی با خواص منحصر به فرد شیشه هستند که بیان کننده خصوصیات مختلف و جالب توجه در یک ماده می باشند. ساده بودن فرآیند تهیه، تنوع ترکیبات و قابلیت کنترل دقیق ریز ساختار و ایجاد ریز ساختارهای مخصوص از مزیت های قابل توجه در طراحی و ساخت شیشه سرامیک ها می باشند که نقش مهمی در دستیابی به خواص مطلوب در محصول نهایی ایفا می کنند [۳].

اولین شیشه سرامیک های تجاری در صنعت هوا - فضا در اوخر دهه ۱۹۵۰ میلادی به عنوان پوشش هایی برای محافظت از تجهیزات راداری در دماغه مخروطی هواپیما و موشک ساخته شد. هم اکنون شیشه سرامیک ها در دماغه مخروطی هواپیما و موشک با کارایی بالا استفاده می شوند. علاوه بر این شیشه سرامیک ها صدها کاربرد دیگر دارند. شیشه سرامیک ها خواص بسیار متنوعی نظیر خواص گرمایی، مکانیکی، شیمیایی، بیولوژیکی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی دارند. همه این خواص جایگاه ویژه ای برای تحقیق دارند. در این تحقیق خواص مغناطیسی ترکیب خاصی از شیشه و شیشه سرامیک با یک عامل جوانه زنی



در شیشه سرامیک ایجاد شده بررسی شده اند. علاوه بر این مناره، نکات زیر نیز انجام شده اند:

الف: ساخت دو نمونه شیشه بور و سیلیکاتی حاوی آهن اکسید.

ب: تبدیل شیشه بور و سیلیکاتی حاوی آهن اکسید به شیشه سرامیک جهت بهبود و بررسی خواص مغناطیسی آن

۲- فعالیت های تجربی

۱-۲ مواد مورد نیاز تحقیق

به منظور ساخت نمونهها از روش ذوب کوره‌ای استفاده شده است. از کوره الکتریکی به منظور ساخت شیشه‌ها و بازپخت آنها استفاده شده است. در ساخت نمونه‌های آزمایشگاهی از بوته‌های آلومینیا استفاده شده است. این بوته‌ها مقاومت بسیار خوبی در برابر حرارت‌دهی در دماها و زمان‌های طولانی دارند. مواد مذاب را می‌توان برای چندین ساعت و تا دمای 1600°C درون این بوته‌ها قرار داد. در ساخت آنها بیش از ۹۵ درصد آلومینیوم اکسید و ۵ درصد زیرکونیوم اکسید استفاده شده است. مواد شیمیایی که در ساخت نمونه‌های شیشه‌ها و شیشه سرامیک‌ها استفاده شده اند و همچنین برخی خواص آنها در جدول ۱ آورده شده است.

۲-۲ مراحل ساخت نمونه‌های شیشه‌ای

از آنجا که مرحله ساخت نمونه‌ها قسمت اصلی و حساس کار بوده است، شناخت مواد مورد استفاده در ساخت نمونه‌ها از لحاظ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و نیز نکات ایمنی که رعایت آنها در چین کار ضروری است، مورد توجه قرار گرفته است. دو نوع شیشه بور و سیلیکاتی با درصدهای مختلفی از مواد

شکل و اندازه و بدست آوردن پراکندگی کم در اندازه نانوذرات مناسب است. روش شیشه - سرامیک تا به حال برای آماده سازی بعضی نانوذرات فریت مثل مگنتیت به کار برده شده است. از مزایای این فرآیند، اختلاط اجزاء در مقیاس اتمی هنگام ذوب، تبلور کنترل شده فاز مغناطیسی هنگام عملیات حرارتی و امکان تولید ذرات مغناطیسی عاری از تنفس بیان شده است. خواص شیمیایی نانوذرات مغناطیسی وابستگی زیادی به روش تولید آن‌ها دارد. تولید نانوذرات مگنتیت اغلب به روش‌های شیمیایی انجام شده است [۵].

تا کنون میلیون‌ها مقاله و کار تحقیقی علمی و صنعتی در زمینه شیشه سرامیک‌ها انجام شده است. از جمله تحقیقات انجام شده توسط تیم‌های مختلف در سطح جهانی که به طریقی می‌تواند ارتباط نزدیکی با کار در این تحقیق داشته باشد عبارتند از: تیم تحقیقاتی ایساؤ و همکاران [۶]. او و همکاران [۷]. سینگ و همکاران [۸]. کومار سینگ و همکار [۹]. واهاک مارقوسیان و همکاران [۱۰]. میرکاظمی و همکاران [۱۱] در اغلب حالات، عامل جوانه زنی نظیر فلزات نجیب، فلورئیدها، Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 شیشه پایه به منظور تقویت فرآیند هسته سازی اضافه می‌شود. ساندو و همکاران (۲۰۱۲)، با تبلور آهن در شیشه‌ی بور و سیلیکات، شیشه سرامیک مغناطیسی ساختند و در تحقیق شان از دو نوع جوانه‌زا (Cr_2O_3 و P_2O_5) استفاده کردند [۱۱]. در تحقیق ما از عامل جوانه زنی Cr_2O_3 اما با درصد وزنی متفاوت استفاده شده است.

در پژوهش حاضر هدف آن است که ترکیب مواد به گونه‌ای انتخاب شود که دمای ذوب برای تهیه شیشه به زیر 1200°C کاهش یابد و سپس وجود یا عدم وجود فازهای فرو مغناطیس



یکسان ساخته شد.

جدول ۱ - مواد اولیه شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق و برخی مشخصات آنها

نام ماده شیمیایی	علامت اختصاری	دماه ذوب (°C)	دماه جوش (°C)	خلوص (درصد)	شرکت سازنده
اسید بوریک	H ₃ BO ₃	۱۷۰/۹	۳۰۰	۹۹	Scharlau
آهن (III) اکسید	Fe ₂ O ₃	۱۵۶۵	۲۶۲۳	۹۷	Scharlau
سدیم کربنات	Na ₂ CO ₃	۸۵۱	۱۶۰۰	۹۹/۵	Scharlau
سیلیسیوم دی اکسید	SiO ₂	۱۷۱۰	۲۲۳۰	۹۹	Merck
کروم (III) اکسید	Cr ₂ O ₃	۲۴۳۵	۴۰۰۰	۹۹	Merck

نامگذاری نمونه‌های شیشه‌ای ساخته شده در این تحقیق در جدول ۳، آورده شده است.

۳-۲- تعیین تجربی دماه فوم شدگی و تعیین دماه گذار شیشه‌ها به روش آنالیز حرارتی

یکی از مهمترین قسمت‌های عملیات ساخت، تعیین محدوده دمایی مناسب جهت انجام عملیات بازپخت است. محدوده دمای بازپخت با توجه به دماه گذار و دماه نرم شدگی شیشه مشخص می‌شود. برای تعیین دماه نرم شدگی شیشه از روش تجربی و برای تعیین دماه گذار از آنالیز حرارتی استفاده شده است. در روش تجربی، نمونه در داخل کوره قرار می‌گیرد و دماه کوره با آهنگ ۱۰ °C/min بالا برده می‌شود.

در جدول ۲ ترکیب مواد بر حسب درصد وزنی جهت ساخت نمونه‌های بور و سیلیکاتی آورده شده است.

جهت ساخت نمونه A یک مخلوط همگن به وزن کل ۵۰ گرم، مواد طبق جدول ۲ به کمک ترازویی با دقیق یک صدم گرم توزین شد و در هاون چینی به طور کامل با هم مخلوط شد. پس از دستیابی به مخلوط نسبتاً یکنواخت، مخلوط پودرها داخل بوته آلومنیایی صد سی سی ریخته و در کوره الکتریکی در دما ۱۴۳۰ °C ذوب شد. جهت سرد کردن سریع شیشه‌ها، مذاب حاصل در آب ریخته شد. سپس در آسیاب از جنس زیرکونیوم پودر شد و از الک ۷۳ میکرومتر عبور داده شد. روش و ساخت نمونه B شیشه‌ای هم شبیه به نمونه A انجام شد با این تفاوت که مواد در دماه ۱۵۵۰ °C ذوب شد. درصد وزنی مواد جهت ساخت نمونه شیشه‌ی B بوراتی و سیلیکاتی در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- درصد وزنی مواد جهت ساخت نمونه‌ی شیشه‌ی بور و سیلیکاتی

نمونه	فرمول شیمیایی ماده	درصد وزنی	Cr ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	SiO ₂
A	درصد وزنی	۰/۵	۶/۴	۲۴/۵	۲۸/۶	۴۰	۴۰
B	درصد وزنی	۰/۷	۳۶	۱۷	۱۰/۳	۳۶	۳۶



جدول ۳- نام گذاری و ترکیب نمونه‌های شیشه‌ای ساخته شده

نمونه	ترکیب
A	40SiO ₂ -28.6B ₂ O ₃ -24.5Fe ₂ O ₃ -6.4Na ₂ O-0.5Cr ₂ O ₃ (درصد وزنی)
B	36SiO ₂ -10.3B ₂ O ₃ -17Fe ₂ O ₃ -36Na ₂ O-0.7Cr ₂ O ₃ (درصد وزنی)

از جمله پارامترهای فرایند سنتز، دما، آهنگ گرمادهی، زمان و اتمسفر می‌باشد، که در این تحقیق سرعت افزایش دما و همچنین سرعت گرمادهی یکسان و برابر ۱۰ درجه بر دقيقه و محیط سنتز هوا بوده است. دما و زمان بازپخت برای نمونه‌های B₁ و B₂ در جدول ۴ داده شده است.

۳- نتایج و بحث مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده

۱-۳- نتایج حاصل از آنالیز حرارتی تفاضلی

با استفاده از نتایج آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) دمای گذار (T_g) نمونه‌ها تعیین شده است و در نتیجه دمای مناسب برای عملیات حرارتی رفع تنش و همچنین دمای لازم برای اصلاح حرارتی در دمایی بالاتر از دمای گذار مشخص گردیده است. در نمودار آنالیز حرارتی نمونه شیشه B، شکل ۱ دمای گذار ۷۲۰ را نشان می‌دهد.

در طول این مدت نرم شدن نمونه با استفاده از یک وسیله نوک تیز بررسی می‌شود. چسبیدن نمونه به کف بوته نشانه‌ای خوب برای تعیین دمای نرم شدگی شیشه می‌باشد. به طوری که دمای بلوری شدن (دمای رشد) شیشه تقریباً ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر از این مقدار خواهد بود. در روش آنالیز حرارتی از دستگاه آنالیز حرارتی تفاضلی (Differential Thermal Analysis or DTA) استفاده می‌شود. در این روش نمونه شیشه‌ای به صورت پودر در داخل ظرف مخصوص دستگاه قرار می‌گیرد.

۴- مراحل ساخت نمونه‌های شیشه سرامیکی

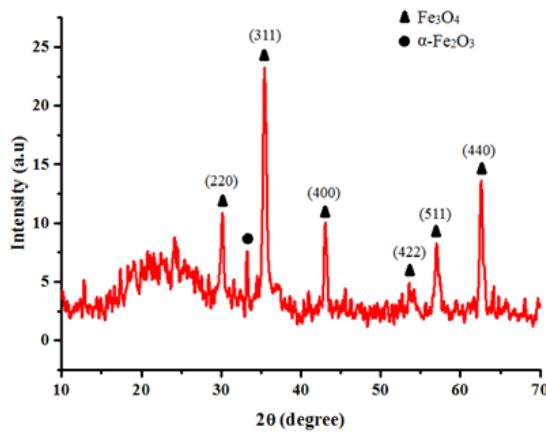
در این مرحله نمونه شیشه B به منظور اصلاح حرارتی و ساخت نمونه‌های شیشه سرامیکی در داخل بوته‌های آلومینا قرار داده شد و در دمای ۷۲۰ °C و ۸۶۰ °C، و به مدت یک ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفته و به ترتیب B₁ و B₂ نامگذاری شدند.

جدول ۴- زمان‌ها و دمای‌های بازپخت و نرم شدگی نمونه‌های شیشه سرامیکی

نمونه	ترکیب	دمای نرم شدگی (°C)	دمای بازپخت (°C)	مدت زمان بازپخت (ساعت)
B ₁	36SiO ₂ -10.3B ₂ O ₃ -17Fe ₂ O ₃ -36Na ₂ O-0.7Cr ₂ O ₃ (درصد وزنی)	۷۹۰	۷۲۰	۱
B ₂	36SiO ₂ -10.3B ₂ O ₃ -17Fe ₂ O ₃ -36Na ₂ O-0.7Cr ₂ O ₃ (درصد وزنی)	۷۹۰	۸۶۰	۱

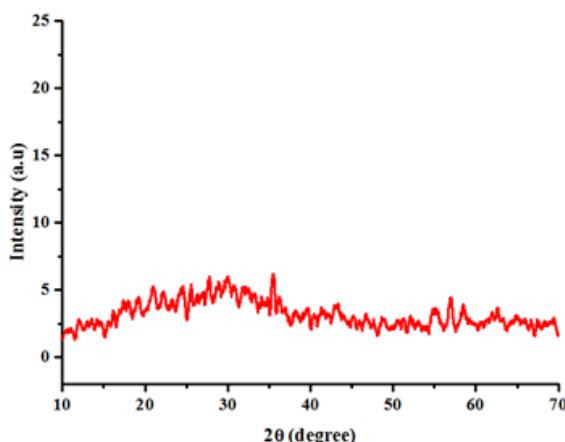


در صد Fe_2O_3 و افزایش Na_2O و SiO_2 توانستند از تبلور فاز مگنتیت هنگام سرد کردن شیشه جلوگیری کنند [۱۰].

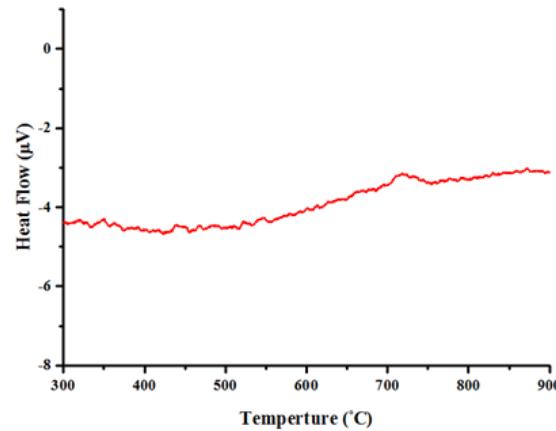


شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه A

شکل ۳ نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شیشه B را نشان می‌دهد که کاهش در صد Fe_2O_3 و افزایش Na_2O نسبت به نمونه A باعث شده این شیشه تا حد قابل قبولی آمورف شود. آمورف بودن شیشه‌ی اولیه از آن جهت اهمیت دارد که مگنتیت‌های تبلور یافته هنگام سرد کردن مذاب شیشه می‌توانند به عنوان مواضع جوانهزنی ناهمگن عمل کنند و منجر به دوگانگی اندازه ذرات شوند [۴].



شکل ۳- نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شیشه B

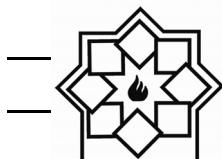


شکل ۱- نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی نمونه شیشه B

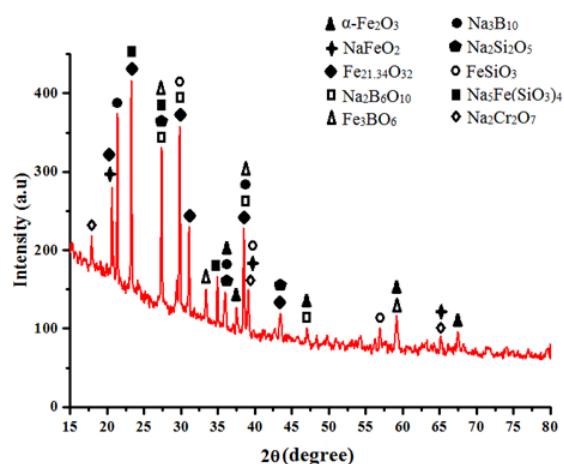
دماهی نرم شدگی برای همه نمونه‌های شیشه‌ای A و B به روش تجربی تعیین شد و نمونه‌ها در دمایی بالاتر از دماهی نرم شدگی برای تبدیل شدن به شیشه سرامیک مطابق برنامه دمایی جدول ۴، برای نمونه‌های B₁ و B₂ تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

۳-۲-۳- نتایج حاصل از طیف سنجی پراش پرتو ایکس

نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های شیشه جدول ۳، در شکل‌های ۱ تا ۵ آمده است. با توجه به نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه A، در شکل ۲ قله‌های مشخص مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد با وجود سرد کردن سریع مذاب در آب، فاز مگنتیت در آن تبلور یافته است و به شیشه سرامیک تبدیل شده است. واه‌اک مارقوسیان و همکاران (۲۰۱۱)، شیشه با ترکیب $10\text{Na}_2\text{O}-15\text{CaO}-34\text{Fe}_2\text{O}_3-30\text{B}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2-1\text{ZnO}$ (در صد مولی) را ساختند ولی این شیشه آمورف نبود و قله‌های مشخص مگنتیت در آن مشاهده شد. آنها با کاهش



$36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی) حرارت داده شده در دمای 860°C برای مدت یک ساعت را نشان می‌دهد. در این الگوی پراش پرتو ایکس، مشاهده می‌شود در کنار فازهای سیلیکاتی و بوراتی، هماتیت و اکسید دیگری از آهن ($\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$) نیز تبلور یافته است. اندازه بلورک‌های هماتیت طبق رابطه شرمناسبه و حدود 50 nm بودست آمد. در اینجا نسبت به بازپخت در دمای 720°C درجه سانتی‌گراد فازهای سیلیکاتی و بوراتی بیشتری مشاهده می‌شود و عدم وجود مگهیت در این نمونه به دلیل اکسایش آن به هماتیت می‌باشد.

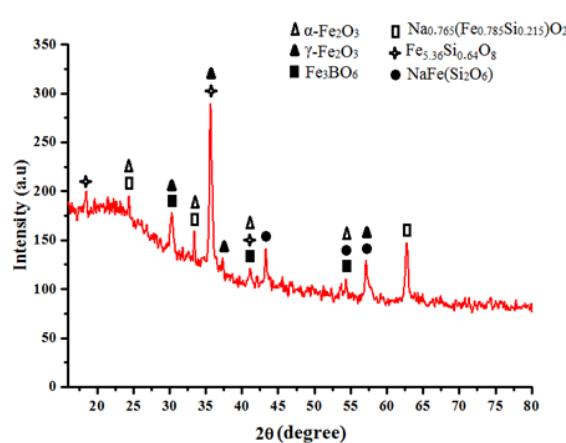


شکل ۵- طیف سنجی پراش پرتو ایکس شیشه سرامیکی B₂

۳-۳ نتایج حاصل از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (Vibrating Sample or VSM)

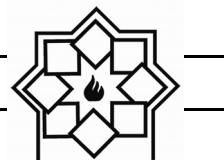
برای تعیین خواص مغناطیسی نمونه‌ها از دستگاه VSM مدل MDK ساخت شرکت "مغناطیس دقیق کویر" در محدوده میدان مغناطیسی اعمالی $10000 \pm 0\text{ oe}$ در دمای محیط استفاده شد. شکل ۶ منحنی پسماند مربوط به

شکل ۴ نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B₁ با ترکیب $36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی) حرارت داده شده در دمای 720°C برای مدت یک ساعت را نشان می‌دهد. در این الگوی پراش، در کنار فازهای سیلیکاتی و بوراتی، مگهیت و هماتیت نیز تبلور یافته است. با استفاده از رابطه شرمناسبه بلورک‌های مگهیت حدود 35 nm و اندازه بلورک‌های هماتیت حدود 42 nm بودست آمد. در اینجا احتمالاً ابتدا فاز مگنتیت ایجاد شده است اما به دلیل گرمادهی در محیط هوا اکسایش مگنتیت به مگهیت و نیز تبدیل مقداری از مگهیت به هماتیت صورت گرفته است. اکسایش مگنتیت به مگهیت در فضای اکسید کننده در 600°C امکان پذیر است و مگهیت نیز می‌تواند به هماتیت اکسید شود اما اکسایش مستقیم مگنتیت به هماتیت امکان پذیر نیست.

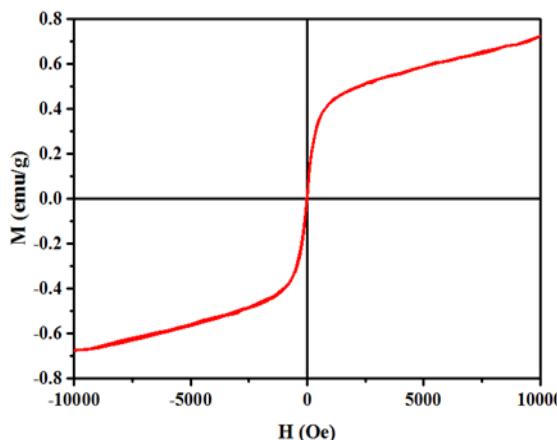


شکل ۴- طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B₁

شکل ۵ نمودار طیف سنجی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B₂ با ترکیب



شیشه می باشد، ضمناً تا میدان مغناطیسی اعمال شده خارجی 10000 ± 1000 Oe به اشباع نرسیده است. برای اشباع مغناطیسی نیاز به میدان های مغناطیسی خارجی بالاتر است.

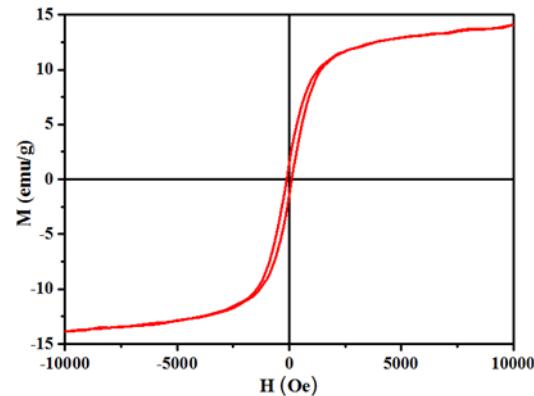


شکل ۷- پسماند مغناطیسی نمونه شیشه B

منحنی پسماند مربوط به شیشه سرامیک های B_1 و B_2 در شکل ۸ و منحنی پسماند شیشه B و شیشه سرامیک های B_1 و B_2 برای مقایسه در شکل ۱۰ رسم شده است.

مشخصات مغناطیسی نمونه های A، B_1 و B_2 در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به منحنی پسماند مربوط به شیشه سرامیک B_1 ، مشاهده می شود که مقدار مغناطش اشباع آن حدود $13/6$ emu g^{-1} می باشد.

نمونه A با ترکیب $40\text{SiO}_2-28.6\text{B}_2\text{O}_3-24.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی) گرفته شده در دمای اتاق در میدان مغناطیسی اعمالی 10 ± 1 KOe مغناطش اشباع (M_s) برای این نمونه حدود 14 emu g^{-1} به دست آمد که این مقدار مغناطش اشباع (M_s) نشانگر تبلور فاز مغناطیسی و ایجاد شیشه سرامیک است. مشخصات مغناطیسی نمونه A در جدول ۵ آورده شده است.



شکل ۶- منحنی پسماند نمونه A

شکل ۷ نمودار پسماند نمونه شیشه B با ترکیب $36\text{SiO}_2-10.3\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Fe}_2\text{O}_3-36\text{Na}_2\text{O}-0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی) است که بیانگر خاصیت ابر پارامغناطیسی این

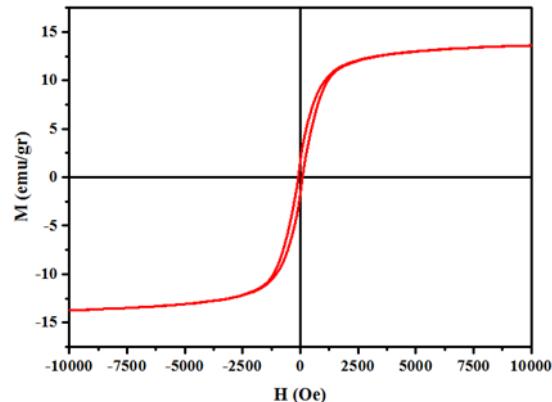
جدول ۵- مشخصات مغناطیسی نمونه های A، B_1 و B_2

- M_s (emu g^{-1})	+ M_s (emu g^{-1})	- M_r (emu g^{-1})	+ M_r (emu g^{-1})	- H_c (Oe)	+ H_c (Oe)	نمونه
- $13/91$	$14/00$	- $1/46$	$1/45$	- $104/54$	$110/23$	A
- $13/70$	$13/56$	- $1/66$	$1/66$	- $88/45$	$89/31$	B_1
عدم اشباع	عدم اشباع	- $0/03$	$0/03$	- $163/56$	$170/69$	B_2

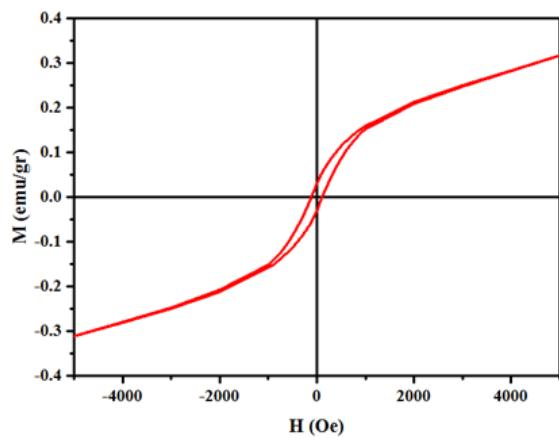


دلیل وجود فازهای مغناطیسی مگھمیت و هماتیت در نمونه است. گفته می‌شود که چنانچه میدان واکرندگی نمونه کمتر از ۲۰۰ Oe باشد نمونه مورد نظر فرومغناطیسی نرم است. با نگاه به جدول ۵ می‌توان مشاهده نمود که مشخصه رفتار مغناطیسی برای ذرات مغناطیسی نرم با میدان واکرندگی زیر ۲۰۰ Oe است.

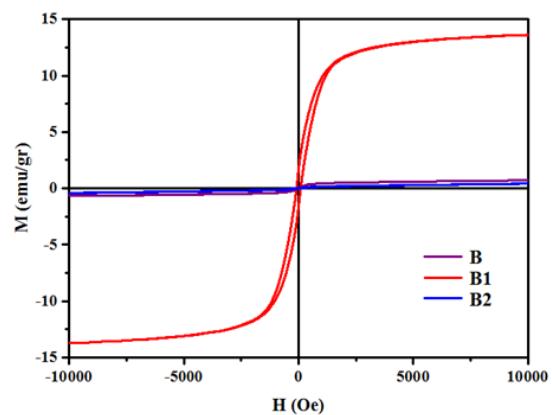
مقدار نظری (محاسباتی) مغناطش اشباع مگھمیت (γ - Fe_2O_3) و هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به ترتیب 80 emu g^{-1} و $13/6 \text{ emu g}^{-1}$ می‌باشد [۹]. بیشترین مقدار محاسباتی مغناطش اشباع مگھمیت با این فرض بدست آمده است که هنگام عملیات حرارتی با ثابت در نظر گرفتن دیگر اکسیدها، تمامی اکسیدهای Fe_2O_3 در شیشه به $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تبدیل شده باشد. در این حالت با توجه به ترکیب شیشه اولیه، بیشترین مقدار ممکن مگھمیت حدود ۱۷ درصد وزنی بدست می‌آید. از ضرب این مقدار در مغناطش اشباع نظری مگھمیت (80 emu g^{-1}) بیشترین مقدار مغناطش اشباع برای این شیشه سرامیک $13/6 \text{ emu g}^{-1}$ به دست می‌آید، اما از آنجا که مقداری از آهن شیشه اولیه صرف تشکیل فازهایی مثل Fe_3BO_6 شده است و اینکه مقداری از مگھمیت به هماتیت تبدیل شده است و هماتیت مغناطش اشباع کمی ایجاد می‌کند، پس مقداری که برای مغناطش اشباع بدست آورده‌ایم زیاد به نظر می‌رسد و این زیادتر بودن مغناطش اشباع نمونه نسبت به مغناطش اشباع نظری در پژوهش‌های دیگران هم مشاهده شده است [۱۰] و اینطور بیان شده است که فازهای غیر مغناطیسی مانند شیشه باقی مانده و فازهای بلوری ثانویه به صورت مغناطیسی تعامل دارند و می‌توانند بر روی خواص مغناطیسی اثر مثبت



شکل ۸- منحنی پسماند مربوط به نمونه شیشه سرامیکی B₁



شکل ۹- منحنی پسماند نمونه شیشه سرامیکی B₂



شکل ۱۰- منحنی های پسماند نمونه شیشه B و شیشه سرامیکی B₁ و B₂

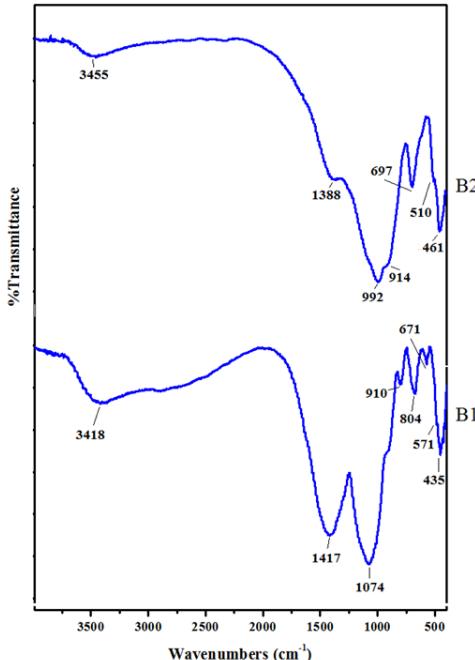
با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس این مقدار مغناطش به



نمونه B_2 تحت میدان مغناطیسی اعمال شده پنج هزار اورستد به حد اشباع نرسیده است. میدان وادارندگی H_C نمونه B_2 نسبت به میدان وادارندگی H_C نمونه B_1 افزایش پیدا کرده است که این افزایش را می‌توان به تغییر در اندازه ذرات فاز مغناطیسی (از ۴۲ به ۵۰ نانومتر مربوط به فاز هماتیت) در نمونه‌های B_1 و B_2 ربط داد که از نتایج طیف سنجی پراش پرتو ایکس شیشه سرامیک‌های مذکور به دست آمده است.

۴-۳ نتایج حاصل از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

شکل ۱۱ نمودار حاصل از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier Transform Infrared or FTIR) مربوط به نمونه شیشه سرامیک B_1 و B_2 را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱- طیف FTIR نمونه‌های شیشه سرامیکی B_1 و B_2

داشته باشند. اندازه ذرات، محتوای ترکیب و روش توزیع فاز شیشه‌ای در ریز ساختار در زیاد بودن مغناطش اشباع نمونه نقش دارند [۱۰].

با توجه به منحنی پسماند مربوط به شیشه سرامیک B_2 شکل ۹، با میدان اعمالی پنج هزار اورستد، مغناطش حدود $3 \text{ g}^{-1} \text{ emu}$ بدست آمد و لازم به ذکر است که تا میدان اعمالی پنج هزار اورستد، اشباع مشاهده نشد. به اشباع نرسیدن منحنی به دلیل فازهای زیاد پارامغناطیس است که با الگوی پراش پرتوی ایکس آن مطابقت دارد چون با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس در این نمونه، فاز هماتیت که مغناطش کمی ایجاد می‌کند، در کنار فازهای پارامغناطیسی مانند $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ و $\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ وجود دارد.

برخلاف پژوهش‌های دیگر که این شیشه‌ها را در محیط با اکسیژن خیلی کم (اتمسفر آرگون یا نیتروژن) ساخته اند [۴]، در این تحقیق محیط سنتز، هوا بوده است، در نتیجه فاز $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$ نیز در بازپخت با دمای 860°C مشاهده شده است. دلیل کم بودن بیشترین مغناطش نمونه آن است که مقداری از آهن شیشه اولیه صرف تشکیل فازهای مثل $\text{Na}_5\text{Fe}(\text{SiO}_3)_4$ و NaFeO_2 و Fe_3BO_6 شده است، در نتیجه مقدار هماتیت و $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$ در نمونه کاهش می‌یابد. از طرف دیگر فازهای پارامغناطیسی موجود در این نمونه، مقدار مغناطش نمونه را کاهش می‌دهند.

با توجه به داده‌های جداول ۴ و ۵ مشاهده می‌شود که بازپخت برای نمونه‌های B_1 و B_2 به مدت یک ساعت و در دماهای به ترتیب 720°C و 860°C مغناطش اشباع نمونه B_1 بیشتر و بنابراین مقدار فاز مغناطیسی متبلور شده بیشتر و خواص مغناطیسی بهتری حاصل شده است.



شکل ۱۲ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نمونه شیشه سرامیکی₁ B₁ را به ترتیب در دو مقیاس یک میکرومتر با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ و دیگری با مقیاس پانصد نانومتر با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ را نشان می‌دهد. در این تصاویر که سطح نمونه را نشان می‌دهد، ذرات درشت‌تر (و بعضًا میله‌ای) مربوط به فازهای سیلیکاتی و بوراتی و ذرات ریزتر احتمالاً مربوط به هماتیت و مگھمیت می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ساخت دو نمونه شیشه سرامیک بور و سیلیکاتی با ترکیب‌های $40\text{SiO}_2 - 28.6\text{B}_2\text{O}_3 - 24.5\text{Fe}_2\text{O}_3 - 6.4\text{Na}_2\text{O} - 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$ و $36\text{SiO}_2 - 10.3\text{B}_2\text{O}_3 - 17\text{Fe}_2\text{O}_3 - (\text{درصد وزنی})$ و $36\text{Na}_2\text{O} - 0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$ (درصد وزنی) با استفاده از روش ذوب کوره ای تهیه شدند. در نمونه با ترکیب $40\text{SiO}_2 - 28.6\text{B}_2\text{O}_3 - 24.5\text{Fe}_2\text{O}_3 - 6.4\text{Na}_2\text{O} - 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$ وزنی) که نمونه A نامگذاری شد، نمودار پراش پرتو ایکس و مغناطیس-سنچ نمونه ارتعاشی تشکیل فاز مگنتیت را نشان دادند و این به معنای تشکیل شیشه سرامیک با وجود سرد کردن سریع مذاب در آب است.

جدول ۶ ماهیت قله های ارتعاشی نمودار FTIR مربوط به نمونه شیشه سرامیکی₁ B₁ و جدول ۷ ماهیت قله‌های ارتعاشی نمودار FTIR مربوط به نمونه شیشه سرامیکی₂ را نشان می‌دهد.

با توجه به جدول‌های ۶ و ۷، برای شیشه سرامیک B₁، قله جذب O-Fe در 435 cm^{-1} و 571 cm^{-1} و برای نمونه B₂ در 461 cm^{-1} و 510 cm^{-1} وجود دارد و تأییدی بر طیف پراش پرتوی ایکس این نمونه‌هاست که فازهای مگھمیت و هماتیت را نشان دادند و از طرفی با نتایج مشابه منابع [۱۶ - ۱۲] در توافق خوبی است. به دلیل اینکه قله های جذب هماتیت، مگنتیت و مگھمیت خیلی به هم نزدیک هستند، با این روش دقیقاً نمی‌توان آن‌ها را از هم تشخیص داد.

۳-۵- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

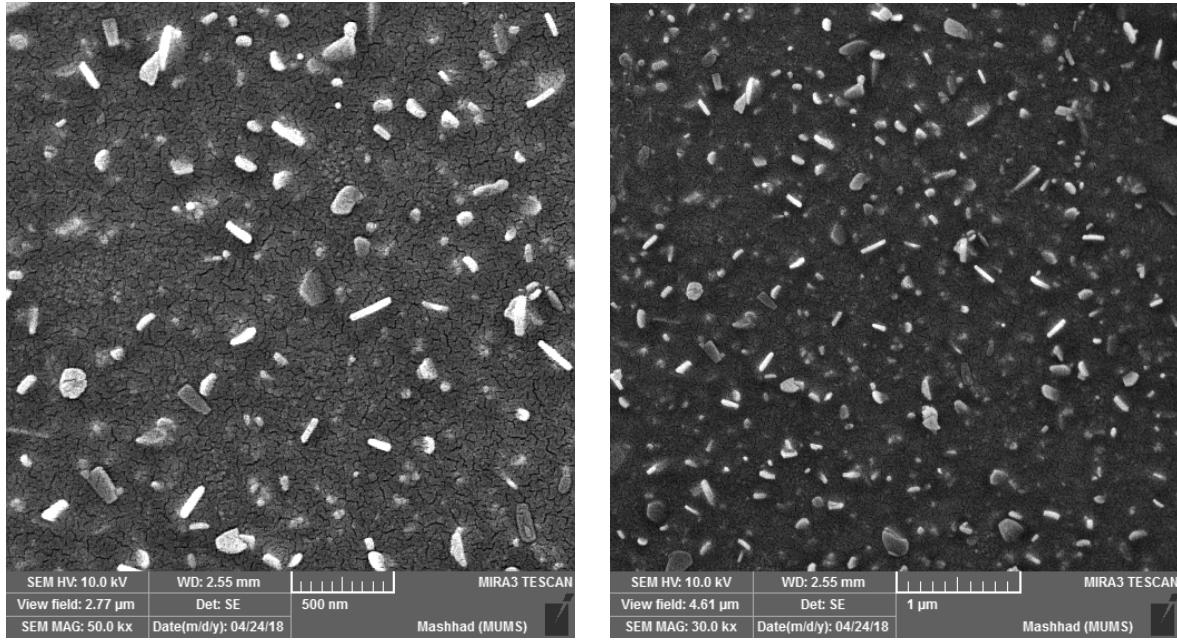
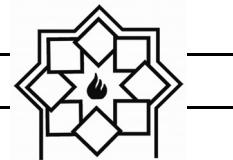
در این پژوهش از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل (TESCAN MIRA3-FEG) در آزمایشگاه جامع تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی مشهد استفاده شده است.

جدول ۶- داده‌های طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه شیشه سرامیک B₁

عدد موج تقریبی (cm^{-1})	ماهیت ارتعاشات
۴۳۵	Fe-O, Cr-O, B-O-B, Si-O, Si-OH, Si-O-Si, B-O, O-H

جدول ۷- داده‌های طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) نمونه شیشه سرامیک B₂

عدد موج تقریبی (cm^{-1})	ماهیت ارتعاشات
۴۶۱	O-B-O, Si-O, Fe-O, Fe-O, Cr-O, B-O-B, Si-OH, B-O, B-O, O-H



شکل ۱۲ - تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی با مقیاس و بزرگنمایی متفاوت از نمونه شیشه سرامیک B₁

نمودار پراش پرتوی ایکس مربوط به شیشه سرامیک B₁ تشکیل فاز مگھمیت و هماتیت را نشان داد و نمودار پسماند مغناطیسی، مغناطش اشبع (M_s) را حدود ۱۳/۵ emug⁻¹ و میدان وادارندگی (H_c) حدود ۸۸/۸ Oe و مغناطش باقیمانده (M_r) حدود ۱/۶۶ emug⁻¹ نشان داد.

برای شیشه سرامیک B₂، نمودار پراش پرتوی ایکس تشکیل فاز هماتیت و Fe_{21.34}O₃₂ را نشان داد و نمودار پسماند مغناطیسی، بیشترین مغناطش را حدود ۰/۳ emug⁻¹ و میدان وادارندگی حدود ۱۶۷/۱ Oe و مغناطش باقیمانده (M_r) حدود ۰/۰۳ emug⁻¹ نشان داد. به وسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، برای شیشه سرامیک B₁، قله جذب پیوند O-Fe در ۴۳۵ cm⁻¹ و ۴۶۱ cm⁻¹ و برای شیشه سرامیک B₂ در ۵۷۱ cm⁻¹ و ۵۱۰ cm⁻¹ مشاهده شد.

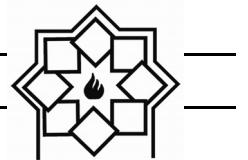
در نمونه شیشه B₁ با ترکیب 36SiO₂-10.3B₂O₃-36Na₂O-0.7Cr₂O₃ (درصد وزنی) که شیشه B نامیده شد، نمودار پراش پرتوی ایکس آمورف بودن این نمونه را تأیید کرد و این نشان می دهد که افزایش درصد Na₂O و کاهش درصد Fe₂O₃ با وجود افزایش مقدار جوانهزا و کاهش مقدار SiO₂ نسبت به نمونه A، باعث عدم تشکیل فاز مگنتیت در هنگام سرد شدن نمونه شده است. دمای نرم شدگی این شیشه به روش تحریبی C ۷۹۰ °C و دمای بلوری شدن با استفاده از نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی، C ۷۲۰ °C به دست آمد. سپس این نمونه شیشه یکبار در دمای ۷۲۰ °C و بار دیگر در دمای بالاتر از دمای نرم شدگی تحریبی، یعنی در دمای ۸۶۰ °C، به مدت یک ساعت و در محیط هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و به ترتیب نمونه B₁ و B₂ نامیده شد.



- Srinivasan, A., Magnetic and structural properties of $\text{CaO-SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramics, *Journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 320, pp. 1352–1356, 2008.
- [9] Singh, R., Srinivasan, A., Bioactivity of ferromagnetic $\text{MgO-CaO-Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glass-ceramics, *Ceramics International*, pp. 283–290, 2010.
- [10] Amirahmadi, Z., Marghussian, V. K., Beitollahi, A., Mirkazemi, S. M., Sarpoolaky, H., Magnetite nanoparticles prepared by the crystallization of $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, pp. 3195–3199, 2011
- [11] Sundu, V., Nicolescu, M., Kuncser, V., Damian, R., Sundu, E., Magnetic glass-ceramic, *Journal of advanced ceramics*, pp. 138–143, 2012.
- [12] Danewalia, S., Sing, K., Magnetic and bioactive properties of $\text{MnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ modified $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glasses and nanocrystalline glass ceramics, *Ceramic International*, Vol. 42, pp. 11858–11865, 2016.
- [13] Eniu, D., Gruian, C., Vanea, E., Patcas, L., Simon, V., FTIR and EPR spectroscopic investigation of calcium-silicate glasses with iron and dysprosium, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1084, pp. 23–27, 2015.
- [14] Hanst, P., Early, V., Klempner, W., Infrared Spectrum and Molecular Structure of B_2O_3 ,

۵- مراجع

- [۱] امیری قات سامان، م، ساخت و شناسایی نانو زیست شیشه سرامیک های کلسیم فسفاتی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۱۳۹۴.
- [۲] مارقوسیان، و، شیشه، ساختار، خواص و کاربرد آن، ها، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، چاپ اول، ۱۳۸۱.
- [۳] Holand, W., Beall, G., Glass-Ceramic Technology, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Published simultaneously in Canada. 2012
- [۴] محمدپور، ا، میر کاظمی، س، بیت الهی، ع، تأثیر اتمسفر عملیات حرارتی بر فازهای تشکیل شده در $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ شیشه سرامیک مگنتیت با سیستم $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ ، مجله علم و مهندسی سرامیک، جلد سوم، شماره ۲، ۱۳۹۳.
- [۵] Li, G., Zhou, D., Lin, Y., Pan, T., Chen, G., Yin, Q., Synthesis and characterization of magnetic bioactive glass-ceramics containing Mg ferrite for hyper-thermia, material science and engineering C, vol.30 , pp. 148–153, 2010.
- [۶] Ebisawa, Y., Miyaii, F., Kokubo, T., Ohura, K., Nakamura, T., Bioactivity of ferrimagnetic glass ceramics in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$, *Biomaterials*, Vol. 18, pp. 1277–1284, 1997.
- [۷] Marghessian, V., Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications Ceramics, ISBN: 978-0-323-35386-1. Elsevier Inc, 2015.
- [۸] Singh, R., Kothiyal, G.,



Journal of Chemical Physics., Vol. 42, pp. 1097–1104, 1965.

- [15] Balachander, L., Ramadevudu, G., Shareefuddin, M., Sayanna, R., Venudhar, Y., IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides, Journal of Science Asia, Vol. 39, pp. 278–283, 2013.
- [16] Makhlof, S., Bakr, Z., Al-Attar, H., Moustafa, M., Structural, morphological and electrical properties of Cr_2O_3 nanoparticles, material science and engineering B, vol. 178, pp. 337–343, 2013.

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۰، شماره‌ی ۱، بهار ۱۴۰۰

بررسی ساختاری و ریزساختاری گرافن سنتز شده به روش آسیای مکانیکی در حضور NMP

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آیدا رحمتی، ریحانه گودرزی، هاجر قنبری*

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

*hajar_ghanbari@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۷ آبان ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۶ دی ۱۳۹۹

کلیدواژه:

سنتر، گرافن، آسیای ماهواره‌ای،
عامل دار کردن، ورقه‌ورقه کردن

گرافن به عنوان اولین ماده‌ی دوبعدی کشف شده، روند رو به رشدی را برای کاربرد در صنایع مختلف طی می‌کند. در این پژوهش، برخی پارامترهای مؤثر بر خواص ساختاری و ریزساختاری گرافن سنتز شده در حضور حلال-۲-پیرولیوون (NMP) و به کمک آسیای مکانیکی تبر بررسی شده است. این پارامترهای متغیر شامل مقدار گرافیت، غلظت گرافیت در حلال، نسبت وزنی گلوله به گرافیت و زمان آسیا هستند. نتایج حاصل از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی رویشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی رaman و تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) نشان داد که حالت بهینه با انتخاب نسبت وزنی گلوله به گرافیت ۲۵ به ۱، غلظت گرافیت در 20 g/ml NMP و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. در انتهای، امکان استفاده از مخلوط ملامین و اوره برای ورقه‌ورقه کردن و عامل دار کردن گرافن به وسیله آسیای ماهواره‌ای بررسی شد که بنابر نتایج حاصل، این مخلوط، ترکیب مؤثری برای ورقه‌ورقه کردن و عامل دار کردن همزمان گرافیت است.

۱ - مقدمه

حرارتی بالا، قابلیت عبور نور و رفتار فوق آبگریز در مقیاس نانومتری، انقلابی در علوم ایجاد کردہ است [۱].

با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، گرافن می‌تواند کاربردهای مختلفی؛ از جمله استفاده در حسگرهای زیستی، ترانزیستورها، الکترودها، باتری‌ها و ابرخازن‌ها داشته باشد. برای تولید نانوورقه‌های گرافن روش‌های گوناگونی وجود دارد که با توجه به نوع ماده‌ی اولیه، هزینه، کیفیت محصول

گرافن، تک لایه‌ای از اتم‌های کربن با پیوند sp^2 در یک شبکه لانه زنیوری است. دگرشکل‌های نانومتری مواد کربنی عبارتند از: فولرن‌ها (صفر بعدی)، نانولوله‌های کربنی (یک بعدی) و گرافن (دو بعدی). گرافن به دلیل ویژگی‌های فوق العاده‌ای همچون چگالی اتمی بالا، خنثایی شیمیابی، هدایت



پودری در صنعت و گزینه خوبی برای اعمال نیروی برشی بر مواد است. در بسیاری از آسیاهای گلوله‌ای، دو نیرو وظیفه‌ی تورق و خردکردن ذرات گرافیت را بر عهده دارند. نیروی برشی، اولین نیروی مناسب جهت ورقه کردن و دستیابی به ورقه‌های گرافنی با اندازه‌ی بزرگ است. اگرچه، نیروی حاصل از برخورد عمودی توسط گلوله‌های در حال غلظیدن بر ذرات نیز غیرقابل اجتناب است. این نیرو باعث کاهش ابعاد طولی ورقه‌ها می‌شود و حتی در صورت عدم کنترل می‌تواند سبب از بین رفتن ساختار بلوری و آمورف شدن شود[۷]. بنابراین برای دستیابی به ورقه‌های با اندازه بزرگ و کیفیت بالا لازم است که نیروی عمودی کاهش یابد[۸]. از مهم‌ترین مزیت‌های استفاده از آسیای ماهواره‌ای می‌توان به انرژی بالای آن برای همزمانی عامل‌دارکردن و ورقه‌ورقه کردن گرافیت اشاره کرد[۹]. ویژگی‌های پودرهای آسیا شده به عنوان محصول نهایی به شرایط آسیاکاری و کنترل و تنظیم آن برای دستیابی به محصول نهایی بهتر وابسته است. از جمله‌ی این پارامترها می‌توان به زمان آسیا، محیط آسیا، نسبت وزن ابزار آسیا به پودر اشاره کرد[۱۰]. پراکندگی گرافن در حلال‌های آلی همزمان به عامل‌دارشدن گرافن به وسیله‌ی چندین گروه عاملی کمک می‌کند. هدف اصلی عامل‌دارکردن، قابلیت تورق گرافن در حلال‌های آلی است که معمولاً پس از الصاق گروه‌های آلی خاص به دست می‌آید. تورق ورقه‌های گرافن در حلال‌های آلی می‌تواند قدم مؤثری برای ساخت مواد نانو کامپوزیتی گرافن دار باشد [۱۱]. ژائو^۱ و همکاران [۱۲] با استفاده آسیای مکانیکی تر در حضور حلال آلی DMF، از گرافیت با ضخامت ۳۰-۸۰ nm

و کاربرد نهایی، بسیار متنوع هستند. روش‌های سنتز گرافن بر مبنای دو رویکرد پایین به بالا و بالا به پایین توسعه یافته اند. تولید گرافن با کیفیت مناسب و به روشی ارزان، همچنان چالش بزرگی است [۲].

از آسیا معمولاً برای اختلاط و کاهش اندازه‌ی ذرات و گاهی برای تورق استفاده می‌شود. پژوهشگران برای لایه‌برداری ورقه‌های گرافنی از گرافیت به کمک آسیا، در مواردی از مغناطیس و گاهی نیز از مواد شیمیایی و حلال‌ها استفاده می‌کنند[۳]. برای تولید گرافن به کمک آسیا از فنون مختلفی بهره گرفته می‌شود که شامل پراکندن گرافیت در حلال‌های آلی، سنتز نانوورقه‌های عامل‌دارشده گرافن به وسیله آسیای مکانوشیمیایی، سنتز نانوورقه‌های گرافن با استفاده از آسیای گلوله‌ای در حضور یخ خشک و بسیاری از روش‌های دیگر است. در ورقه‌ورقه شدن گرافیت به کمک حلال‌ها، از حلال‌هایی چون

NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone) •

DMF (Dimethylformamide) •

IPA (Isopropyl Alcohol) •

GBL (γ -Butyrolactone) ... •

استفاده شده است [۴، ۵]. مهم‌ترین ویژگی این حلال‌ها، کشش سطحی است. در صورتی که (dispersive Hansen solubility parameter) $D\delta$ برای یک حلال بین ۱۵-۲۱ MPa باشد، امکان تورق گرافیت به این روش وجود دارد. $D\delta$ برای حلال NMP حدود ۱۸ MPa گزارش شده است که نشان می‌دهد حلال مناسبی جهت ورقه کردن گرافیت است [۶]. آسیای گلوله‌ای، یک روش متداول برای فرآوری‌های

^۱ Zhao



۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲ مواد اولیه

گرافیت (اندازه ذرات ۳۲۵ میکرون)، n-متیل-۲-پیرولیدون Samchun، خلوص ۹۹/۵٪، C₅H₉NO، NMP) (Merck)، ملامین (C₃H₆N₆)، chemicals (Samchun chemicals، خلوص ۹۹٪)، اوره (CH₄N₂O)، خلوص ۹۹٪، استون (CH₃(CO))، خلوص ۹۹/۸٪، Merck) و اتانول (Samchun chemicals، خلوص ۹۶٪، C₂H₅OH)، مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش هستند.

۲-۲ آماده‌سازی نمونه‌ها

در مرحله‌ی اول، گرافیت، حلال و گلوله‌های زیرکوئیا ای در محفظه‌های زیرکوئیا ای آسیای ماهواره‌ای (صنعت سرام مهر البرز، ایران) با نسبت‌های ذکر شده در جدول توزین شدند. آسیاکاری به مدت ۶ h با سرعت دیسک ۴۰۰ rpm و سرعت محفظه ۲۰۰ rpm در اتمسفر هوا انجام شد. پس از ۶A اتمام آسیاکاری و جدا کردن گلوله‌ها از مواد، دو نمونه‌ی ۶B حاصل شد که به مدت ۳۰ min و با سرعت ۱۰۰۰ rpm تو سط سانتریفیوژ (مدل 320 PIT، پل ایده آل پارس، ایران) جداسازی شدند. سپس قسمت‌های زیری (p) و رویی (s) جدا شدند. به این ترتیب هر دو نمونه‌ی ۶A و ۶B به نمونه‌های ۶As و ۶Bs که قسمت های رویی و ۶Ap و ۶Bp که قسمت های زیری هستند، تقسیم شدند. در ادامه، نمونه‌هایی که از قسمت های رویی فالکون ها در مرحله‌ی قبل جدا شده بودند (As ۶ و Bs ۶)، برای سانتریفیوژ دور دوم به مدت ۱۵ min و با سرعت ۴۰۰۰ rpm آماده شدند. به این ترتیب، نمونه‌های ۶Ass و ۶Bss

، صفحات گرافنی (۳ nm) با ضخامتی برابر ۰/۸-۱/۸ nm سنتز کردند. علاوه بر این، آل-شربینی^۲ و همکاران^[۴] از نفت سفید و ۲-اتیل هگزانول برای ورقه‌ورقه کردن گرافیت استفاده کردند که مشخصات گرافن تهیه شده از حلال نفت سفید، چگالی عیوب بالا و تعداد لایه‌ی کم بود؛ در حالی که گرافن حاصل از حلال ۲-اتیل هگزانول، کم عیوب و چند لایه بود. همچنین، علاوه بر حلال‌های آلی، ریو-کاستنیلو^۳ و همکاران^[۱۳] از ملامین به عنوان عامل ورقه‌ورقه کردن گرافیت و سنتز گرافن تک لایه استفاده کردند.

در این پژوهش، با هدف بررسی اثر پارامترهای مختلف آسیا بر روی سنتز گرافن، از آسیای ماهواره‌ای و محیط حلال NMP استفاده شده است. همچنین، اثر حضور ملامین و اوره در فرآیند تورق بررسی شد. در انتهای، نمونه‌ها با آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی Field Emission Scanning Electron Microscope،) (FESEM، طیف‌سنجی رامان (Raman spectroscopy) و تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier-Transform و تبدیل فوریه مادون قرمز (Infrared spectroscopy، FTIR) بررسی و نتایج تغییر پارامترها گزارش شد. لازم به ذکر است که استفاده از مخلوط اوره و ملامین به عنوان نوآوری این پژوهش در نظر گرفته شده است. بنابر نتایج حاصل، حالت بهینه با انتخاب نسبت وزنی گلوله به گرافیت ۲۵ به ۱، غلظت گرافیت در ۲۰ NMP g/ml و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. علاوه بر این، حضور مخلوط ملامین و اوره در ورقه‌ورقه و عامل‌دار کردن گرافیت مؤثر است.

^۱ Al-Sherbini

^۲ Rio-Castillo

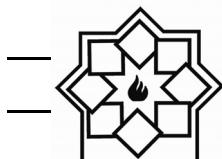


که قسمت های رویی فالکون و نمونه های 6Asp و 6Bsp که قسمت های زیری هستند، تهیه شدند. سپس، نمونه های 6 Asp و 6 Bsp برای انجام آنالیزهای طیف سنجی رaman و نمونه ی 9Bss برای آنالیز FTIR آماده شدند. نمونه های 3Bss و 12Bss برای آنالیز FESEM بار دیگر به مدت ۱۲ min با سرعت ۱۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند و قسمت رویی و زیرین آنها جدا شد. در مرحله ی سوم، با هدف بررسی عامل دار شدن گرافن، نمونه های مشابه دو مرحله ای پیشین، با سرعت دیسک ۴۰۰ rpm، سرعت محفظه ۲۰۰ rpm و زمان ۶ h در اتمسفر هوا در حضور ملامین و اوره با نسبت های ذکر شده در جدول ۱ در آسیای ما هواره ای فرآوری شدند. نمونه های زیرین در مرحله نیز طی دو مرحله سانتریفیوژ شد.

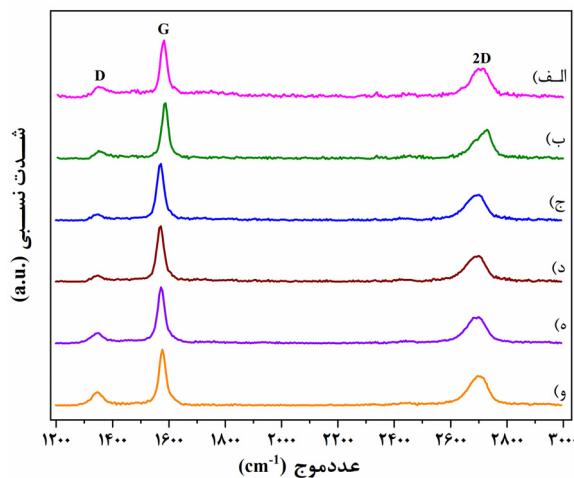
که قسمت های رویی فالکون و نمونه های 6Asp و 6Bsp که قسمت های زیری هستند، تهیه شدند. سپس، نمونه های 6 Asp و 6 Bsp برای انجام آنالیزهای طیف سنجی Raman و نمونه ی 9Bsp برای آنالیز FTIR آماده شدند. در مرحله دوم، با هدف سنجش عامل زمان، سه نمونه مانند مرحله اول در آسیای ما هواره ای با سرعت دیسک ۴۰۰ rpm و سرعت محفظه ۲۰۰ rpm در بازه های زمانی ۳، ۹ و ۱۲ ساعت در اتمسفر هوا تحت آسیا قرار گرفتند. این بار نیز نمونه ها در دو مرحله سانتریفیوژ شدند. بدین ترتیب، نمونه ی 3B به 3Bsp و 3Bss و نمونه ی 9B به 9Bsp و 9Bss و نمونه ی 12B به 12Bsp و 12Bsss

جدول ۱ - مشخصات نمونه های آماده شده در سه مرحله پس از آسیا کاری مکانیکی تر در حضور حلال NMP

قسمت جداسازی شده در سانتریفیوژ	تعداد دور سانتریفیوژ	زمان آسیا (h)	نسبت غلظت گرافیت به NMP (g/ml)	نسبت وزن گلوله به گرافیت	میزان اوره (g)	میزان ملامین (g)	میزان NMP (ml)	میزان گرافیت (g)	کد نمونه
زیرین	۲	۶	۱۰	۵۰:۱	-	-	۶۰	.۰/۶	6Asp
زیرین	۲	۶	۲۰	۲۵:۱	-	-	۶۰	.۱/۲	6Bsp
رویی	۲	۳	۱۰	۲۵:۱	-	-	۶۰	.۱/۲	3Bss
رویی	۲	۹	۱۰	۲۵:۱	-	-	۶۰	.۱/۲	9Bss
زیرین	۲	۹	۲۰	۲۵:۱	-	-	۶۰	.۱/۲	9Bsp
رویی	۲	۱۲	۱۰	۲۵:۱	-	-	۶۰	.۱/۲	12Bss
زیرین	۲	۱۲	۲۰	۲۵:۱	-	-	۶۰	.۱/۲	12Bsp
رویی	۳	۱۲	۱۰	۲۵:۱	-	-	۶۰	.۱/۲	12Bsss
زیرین	۳	۱۲	۲۰	۲۵:۱	-	-	۶۰	.۱/۲	12Bssp
زیرین	۲	۶	۲۰	۲۵:۱	.۰/.۷	.۰/.۷	۳۰	.۰/۶	6BUsp



حوالی عدموج $2650\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ مربوط به باند 2D است. در شکل ۱ (ب-و) نسبت به شکل ۱ (الف)، تغییر در عدموج ها دیده می شود. با وجود تغییر مکان محل تشکیل باندها، به دلیل دقت دستگاه (6 cm^{-1})، امکان استفاده از این شکل برای بررسی انتقال نمونهها وجود ندارد.



شکل ۱- طیف رامان نمونههای (الف) گرافیت، (ب) 6 Asp ، (ج) 3 Bsp ، (د) 6 Bsp ، (ه) 9 Bsp و (و) 12 Bsp

در بررسی طیف رامان، قلهای D به علت بی‌نظمی در اتم های کربن هیبرید شده sp^2 پدیدار می‌شود و نمایانگر میزان عیوب ورقی گرافیتی یا نانوورقهای گرافنی است، قلهای G به علت پیوند C-C با هیبریداسیون sp^3 در مواد گرافیتی است و به وسیلهی پراکندگی فونون E_{2g} ایجاد شده است که مستقیماً به ضخامت ورقه های گرافیتی مرتبط است. قله 2D (یا G') در $2650\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ حساس به تعداد لایه های گرافن است و در درجه ای اول برای شناسایی تک لایه، دولایه و چندلایه گرافن به وسیله شکل، پهنا و مکان 2D مورد استفاده قرار می‌گیرد. تغییر مکان قله 2D به عدموج های بالاتر و پهن شدگی آن، افزایش تعداد لایه ها

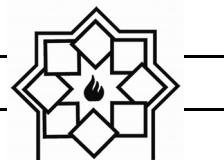
بدین ترتیب، نمونه 6BU به نمونه های 6BUss، 6BUp و 6BUsр تقسیم شدند. سپس نمونه ی 6BUsр برای انجام آنالیز طیف سنجی FTIR و برای گرفتن تصاویر FESEM آماده شد.

۳-۲- آنالیز و مشخصه‌یابی

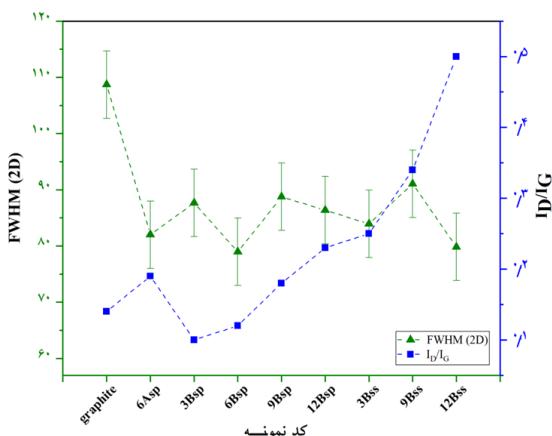
آنالیزهای طیفسنجی رامان (مدل Takram، شرکت Teksan kv MIRA3TESCAN-XMU (مدل FESEM ۳۰۰-، چک) و FTIR (مدل Avatar، Thermo، آمریکا) برای نمونههایی که در بخش قبل بیان شد، استفاده شدند. برای آنالیز FTIR و FESEM، نمونهها روی ویفر سیلیکونی شسته شده، اعمال شدند. برای شستشو، در دو مرحله ویفرها در اتانول و استون به ترتیب به مدت ۱۰ min در حمام تحت امواج فراصوت (Fritsch، آلمان) قرار گرفتند. سپس نمونهی آماده شده روی ویفر سیلیکونی با کمک سمپلر به روش ریزش قطره آماده‌سازی شد.

۳- نتایج و بحث

برای بررسی تغییرات گرافن‌های سنتزشده در مرحله‌ی اول (6Asp، 6Bsp) نسبت به گرافیت اولیه و همچنین بررسی اثر زمان آسیاکاری تر بر ساختار گرافن های سنتزشده در مرحله‌ی دوم، از آنالیز طیف سنجی رامان استفاده شد. طیف رامان نمونه های گرافیت اولیه، 6Asp، 6Bsp، 3Bsp، 9Bsp و 12Bsp در شکل ۱ قابل مشاهده هستند. در طیف رامان هر شش نمونه، سه قله دیده می شود که قله ای اول در حوالی عدموج 1350 cm^{-1} مربوط به باند D، قله ای دوم در حوالی عدموج 1580 cm^{-1} به باند G و قله ای سوم در



موجود در ساختار گرافن [۱۶، ۴] در نمونه ۶Asp است که ممکن است به دلیل خردتر بودن و اندازه‌ی طولی کم تر ذرات این نمونه باشد که سبب شده است لبه‌ها بیشتر و به نسبت عیوب نیز بیشتر شود. در واقع می‌توان گفت که افزایش نسبت وزن بیش از حد گلوله به گرافیت باعث کاهش ابعاد طولی ورقه‌ها می‌شود که احتمالاً ناشی از افزایش جرم گلوله‌ها است؛ در حالی که کاهش ضخامت نیز در این افزایش نسبت رخ نمی‌دهد. بنابراین افزایش نسبت وزنی گلوله به گرافیت باعث کاهش ابعاد طولی ورقه‌ها است و مسیر نهایی برای کاهش ضخامت نیست. از همین رو مابقی بررسی‌ها بر روی نمونه‌ی مطلوب‌تر ۶Bsp، ادامه یافته.



شکل ۲- مقایسه‌ی مقادیر FWHM برای قله ۲D و I_D/I_G نمونه‌های (الف) گرافیت، (ب) Asp، (ج) ۳Bsp، (د) ۶Bsp، (ه) ۹Bsp و (و) ۱۲Bsp

در مقایسه‌ی I_D/I_G در نمونه‌های مختلف (شکل ۲)، می‌توان نشان داد که I_D/I_G در تمام نمونه‌های رسوب (p) نسبت به سرریزها (s) دارای I_D/I_G کمتری هستند (۳Bss, 3Bsp, 3Bsp, 9Bsp, 12Bss, 12Bsp). این بدین معناست که

را نشان می‌دهد. به طور کلی، در تک لایه گرافن، شدت قله ۲D بزرگ‌تر از شدت باند G است و نسبت I_{2D}/I_G معادل ۴ است که نشان-دهنده کیفیت گرافن است. باند ۲D برای گرافیت توده ای به دو قله و برای گرافن دو لایه به چهار قله تقسیم می‌شود. افزایش تعداد لایه‌ها شدت نسبی ۲D را کاهش و FWHM (عرض قله در نصف بیشینه‌ی شدت) آن را افزایش می‌دهد [۱۵، ۱۴]. بنابراین، همانطور که در شکل ۱ قابل مشاهده است، با توجه به کوتاه‌تر بودن قله ۲D نسبت به G و کاهش میزان چند قله‌ای بودن باند ۲D در نمونه‌های گرافنی نسبت به گرافیت اولیه، به نظر می‌رسد که گرافن چندلایه و نه بالک و نه تک لایه تشکیل شده است.

برای بررسی دقیق‌تر طیف‌های رامان، پارامترهای FWHM برای قله ۲D و نسبت I_D/I_G نمونه‌ها در شکل ۲ رسم شده‌است. به طور کلی در نمونه‌های گرافن ایزوله، اگر FWHM قله ۲D حدود 30 cm^{-1} باشد، گرافن تک‌لایه و اگر حدود 60 cm^{-1} باشد، گرافن چندلایه است [۱۵]. بنابراین، با توجه به اینکه مقدار FWHM برای تمام نمونه‌های گرافنی در حدود 80 cm^{-1} گزارش شده است، می‌توان نتیجه گرفت که گرافن حاصل از این فرآیند، چندلایه است. از طرفی، مطابق شکل ۲، مقدار FWHM برای قله ۲D در نمونه ۶Asp بیشتر از نمونه ۶Bsp است. این روند ۶Bsp کاهشی نمایانگر تعداد لایه‌های کمتر در نمونه ۶Bsp است. این موضوع بیانگر آن است که افزایش نسبت وزنی گلوله به گرافیت باعث کاهش ضخامت نمونه‌ها نشده است. همچنین بیشتر بودن نسبت I_D/I_G برای نمونه ۶Asp در مقایسه با نمونه ۶Bsp تأییدی بر افزایش نقص‌های



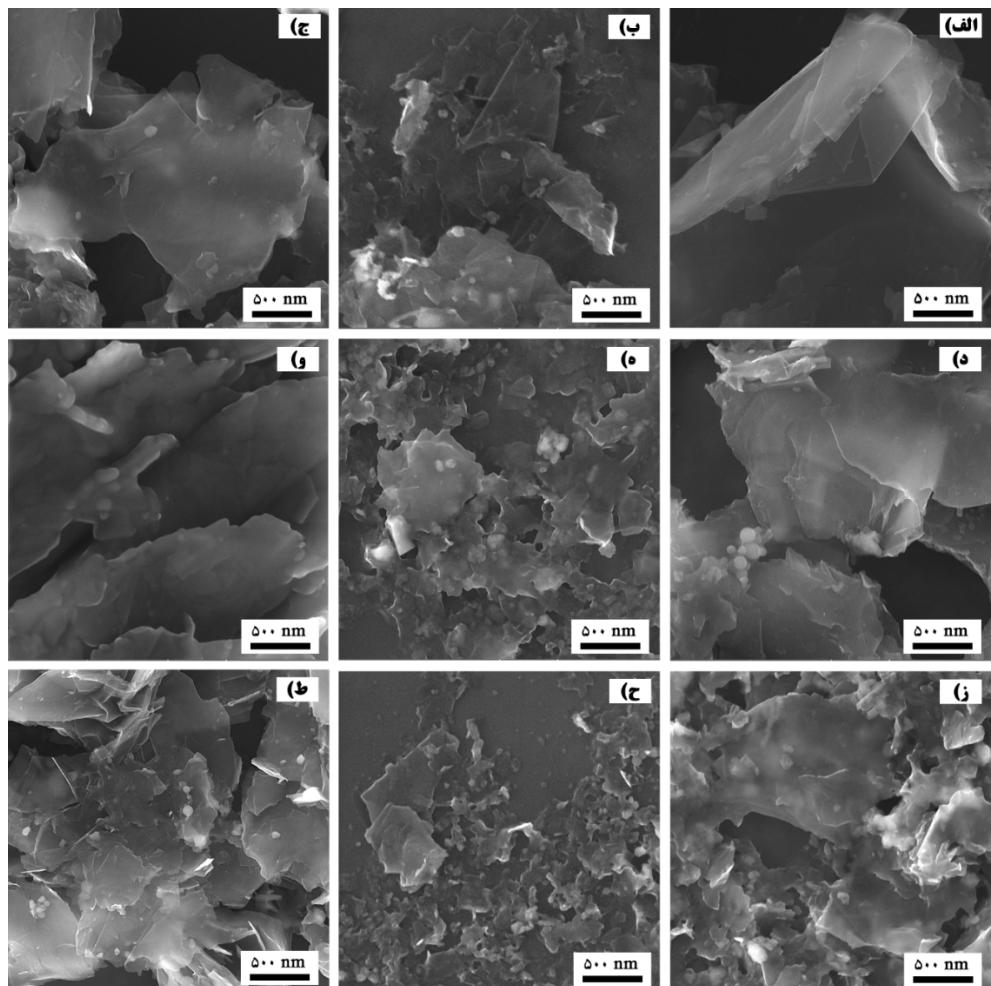
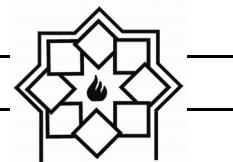
حيث كميته عيوب و ابعاد بزرگ در عين كميته ضخامت معرفی کرد. از طرف دیگر، با توجه به اینکه افزایش زمان آسیا تا ۱۲ ساعت باعث افزایش FWHM نشد، می‌توان دریافت که زمان و نسبت بهینه ای برای آسیا کردن و وزن گلوله به گرافیت برای دستیابی به کميته عيوب و در عين حال کميته ضخامت وجود دارد.

نمودار FESEM نمونه‌های گرافیت اولیه، ۳Bsp، 6Asp، 9Bsp و 12Bsp در شکل ۳ (الف-ط) نشان داده شده است. شکل ۳ (الف) ساختار لایه‌ای گرافیت مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. از طرفی، در شکل ۳ (ب و ج) قابل مشاهده است که نمونه‌ها از ورقه‌های نازکی از گرافیت اولیه تشکیل شده‌اند و ابعاد طولی آن‌ها در حدود یک میکرون تا چند میکرون است. همچنین در مقایسه‌ی شکل ۳ (الف) با ۳ (ب-ط) مشخص است که ابعاد طولی ورقه‌ها نسبت به گرافیت اولیه کاهش یافته است. اگرچه، این روش، انتخاب مناسبی برای مقایسه نیست، مقایسه‌ی دقیق با آنالیز طیفسنجی رامان در شکل ۲ انجام شده است.

بررسی تصویر نمونه‌ی ۳Bss در شکل ۳ (د) نشان می‌دهد که حتی ریزترین ذرات جدا شده در این نمونه هنوز ابعاد طولی زیادی دارد. با مقایسه ابعاد طولی ذرات در نمونه‌ی 12Bss (شکل ۳ (و)) می‌توان اثر افزایش زمان آسیا در خرد کردن طولی ذرات را مشاهده کرد که این شواهد با نتیجه‌ی طیف‌های رامان این دو نمونه نیز در تطابق است. در این شکل آسیب دیدن و تغییر شکل لبه‌های ورقه‌ها به دلیل زمان زیاد آسیا کاملاً محسوس است. در شکل ۳ (ه) که مربوط به نمونه‌ی 12Bsp است، مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیا، اندازه طولی ذرات کم شده است.

ذرات با عيوب بيشتر و احتمالاً ابعاد کوچکتر در سرریز جمع می‌شوند و در مقابل بخش رسوب و ته نشین حاوی ذرات با ابعاد طولی بيشتر و عيوب كمتر است. اين نتیجه در تصاویر SEM نيز قابل مشاهده است. در واقع در فرآيند سانتريفيوژ ذرات پهن تر رسوب كرده است؛ زيرا FWHM که معياری از ضخامت ورقه‌ها است تفاوت معناداري ندارد. در واقع، با سانتريفيوژ عمدهاً ورقه‌ها براساس ابعاد طولی و نه لزوماً بر بنای ضخامت از هم جدا شده‌اند. از سوی دیگر می‌توان چنین برداشت کرد که با استفاده از سانتريفيوژ مرحله به مرحله می‌توان ابعاد طولی مختلف گرافن را طبقه‌بندي و از هم جدا کرد؛ درحالی‌که برای رسيدن به يك استاندارد مشخص ضخامت، پارامترهای آسیا می‌بايست بررسی و بهینه گردد و سانتريفيوژ تأثيری در جداسازی ضخامت نخواهد داشت.

علاوه بر اين، در مقاييسی افزایش زمان آسیا بر ابعاد طولی، عيوب و ضخامت ورقه‌ها (۳، ۶ و ۹ و ۱۲ ساعت)، مقاييسی انديس I_D/I_G و FWHM نشان می‌دهد که افزایش زمان آسیا باعث افزایش عيوب و کاهش ابعاد طولی ورقه‌ها می‌شود؛ درحالی‌که ضخامت ورقه‌ها نيز تغييرات معناداري دارند. در واقع با افزایش زمان آسیا، روند افزایش عيوب و کاهش ابعاد طولی کاملاً یکنواخت است؛ درحالی‌که با مقاييسی FWHM نمونه‌ها چنین روندی دیده نمی‌شود. همچنین، در مقاييسی نتایج FWHM نمونه‌های رسوب مرحله‌ی دوم (3Bsp, 6Bsp, 9Bsp, 12Bsp)، نمونه‌ی 6Bsp کمترین FWHM را دارد و با توجه به I_D/I_G کمتر 6Bsp و 3Bsp در مقاييسه با دو نمونه دیگر، می‌توان شش ساعت آسیا (6Bsp) را به عنوان بهینه زمان نمونه‌ها از



شکل ۳- تصاویر FESEM نمونه های (الف) گرافیت، ب) Asp، (ج) Bsp، (د) Bss، (و) Bssp، (ز) Buss، (ه) Bssp، (ع) Bsp، و (ط) BUsp

سانتریفیوژ مرحله ای امکان طبقه بندی نانوورقه ها به این طریق وجود دارد.

از دو نمونه 6Bsp و 6BUsp به منظور بررسی امکان عامل دار شدن ورقه های گرافن در شرایط آسیا در حضور اوره و ملامین، طیف سنجی FTIR گرفته شد که در شکل ۴ مشاهده می شود.

قله های C-H و C-N در عدد موج های 2900 cm^{-1} ، 1500 ، 1400 ، 1000 و 900 مربوط به حلال NMP است [17]. نتایج هر دو نمونه، تقریباً یکسان است، با این

از طرفی، در تصویر SEM شکل ۳ (ز)، اثر سانتریفیوژ در نمونه 12Bssp نشان داده شده است. با سانتریفیوژ کردن این نمونه به مدت 15 min و سرعت 1000 rpm ، ذرات مقداری آگلومره شده و ورقه های خردشده گرافن دوباره آگلومره شده اند. به علاوه، تصویر حاصل از نمونه 12Bssp در شکل ۳ (ح) نشان داد که ابعاد طولی ذرات گرافن کوچک تر شده است. این تصویر دلالت بر این دارد که حتی ریزترین ذرات که پس از سه مرحله سانتریفیوژ جدا شده اند، ورقه های بسیار خرد شده گرافن هستند و با کمک

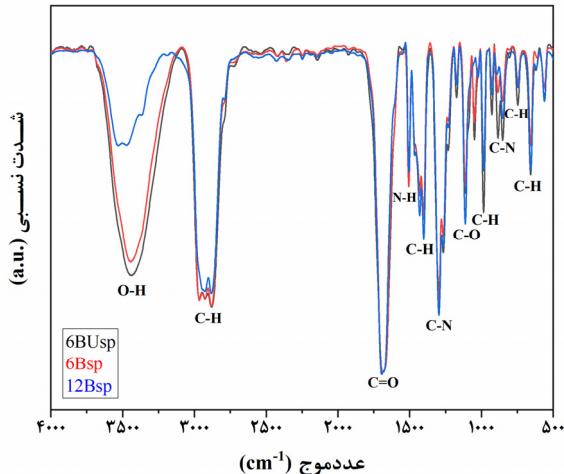


کاهش یافته است. در واقع این موضوع تأکیدی بر شکست ورقه ها و افزایش تعداد لبه هاست.

در انتهای نتایج حاصل از آنالیزهای FESEM، طیف‌سنجی رامان و FTIR نشان داد که حالت بهینه با انتخاب نسبت وزنی گلوله به گرافیت ۱ به ۲۵، غلظت گرافیت در g/ml ۲۰ NMP و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. همچنین، استفاده از مخلوط اوره و ملامین می‌تواند در ورقه‌ورقه کردن و عامل دار کردن گرافیت به وسیله آسیایی ماهواره‌ای در حالت تر مؤثر باشد. از طرفی، لی و همکاران [۱۸] با استفاده NMP از یک گرم گرافیت و نسبت یک به یک بین، دو جزء NMP و اوره (هر کدام ۱۰۰ ml)، توانستند گرافنی با عیوب کم و تک لایه در مدت ۵ ساعت و با سرعت آسیای ۳۰۰۰ rpm را به روش تورق تهیه کنند. همچنین، لیون و همکاران [۳] را به روش تورق تهیه کردند. همچنین، لیون و همکاران [۲] با استفاده از DMF یا آب (۲۰ ml) و مجموع گرافیت و ملامین به مقدار mg ۳۰ با نسبت های ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۵ در اتمسفر هوا یا نیتروژن و در مدت ۳۰–۶۰ دقیقه و با سرعت آسیای ۱۰۰–۲۵۰ rpm، گرافن ورقه ورقه شده را با نسبت I_G/I_D برابر ۶/۶–۲/۶ تهیه کردند. بنابراین، مقادیر و زمان استفاده شده در بهینه سازی فرآیند ورقه ورقه کردن و دستیابی به گرافنی با خواص یکسان، نسبت به مقالات مشابه کمتر و مقرن به صرفه تر است.

۴- نتیجه‌گیری

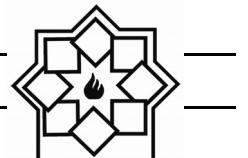
در سنتز گرافن به روش آسیای مکانیکی تر، از سه مرحله بهینه سازی استفاده شد. در مرحله اول برای تعیین نسبت وزنی بهینه گرافیت به گلوله، نسبت وزنی گلوله به گرافیت ۲۵:۱، ورقه های نازک‌تر و در عین حال کمینه‌ی عیوب و ابعاد بزرگ‌تری از گرافن را ایجاد کرد که برای ادامه کار



شکل ۴- طیف FTIR نمونه‌های ۶ Bsp و ۱۲ Bsp و 6 BUspl

تفاوت که در نمونه‌ی 6BUspl (شکل ۴)، شدت قله ها کمی بیشتر است. هر دو نمونه در حالت مایع برای آنالیز آماده شده بودند، بنابراین اثر حلال NMP در نتایج مشخص است. در طیف مربوط به نمونه 6BUspl، شدت پیوندهای C-N بیشتر شده است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که عامل دار شدن گرافن و پیوند با نیتروژن، رخ داده است. از طرف دیگر گروه های OH به طور چشمگیری در مقایسه با نمونه های بدون ملامین و اوره تغییر داشته است که نشان دهنده ای تشكیل گروه های OH بر روی سطح نانو ورقه های گرافن و تقویت آب دوستی این نمونه نسبت به نمونه های دیگر است.

با بررسی طیف حاصل از نمونه 12Bsp و مقایسه دقیق با طیف حاصل از نمونه 6Bsp، مشاهده می شود که در نمونه ی 12Bsp، شدت پیوندهای O-H که به حلال مرتبط است کمتر و شدت پیوند C-H بیشتر شده است. با توجه به اینکه طبق مشاهدات قبلی در نمونه ی 12Bsp ورقه های گرافن خردتر شده بودند؛ پس تعداد لبه ها و در نتیجه پیوندهای مرتبط با لبه ها افزایش و اثر متقابل حلال

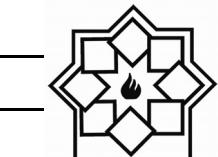


- Vazquez, "Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine", *Chemical Communications*, Vol. 47, 10936-10938, 2011.
- [4] A.-S. Al-Sherbini, M. Bakr, I. Ghoneim, M. Saad, "Exfoliation of graphene sheets via high energy wet milling of graphite in 2-ethylhexanol and kerosene", *Journal of Advanced Research*, Vol. 8, 209-215, 2017.
- [5] Y.-K. Yang, C. Han, B. Jiang, J. Iocozzia, C. He, D. Shi, T. Jiang, Z. Lin, "Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage", *Materials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 102, 1-72, 2016
- [6] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin, J.N. Coleman, "Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery", *Langmuir*, Vol. 26, 3208-3213, 2010.
- [7] H. Ghanbari, M. Shafikhani, M. Daryalaal, "Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in dimethylformamide and structural defects evaluation", *Ceramics International*, Vol. 45, 20051-20057, 2019.
- [8] م. شریف اسکندرانی، ترجمه م.ر. گواهی، "آلیاژسازی مکانیکی: نانوتکنولوژی-علم مواد و متالورژی پودر"، چاپ دوم، تهران، نشر طراح، ۱۳۹۶.
- [9] M. Yi, Z. Shen, "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, 11700-11715, 2015.
- [10] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 81, 109-162, 2009.

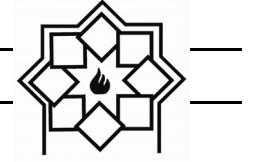
استفاده شد. در مرحله‌ی دوم، برای به دست آوردن زمان بهینه‌ی آسیا، از بین نمونه‌های آسیا شده در زمان‌های ۳، ۶ و ۹ ساعت، نمونی شش ساعت آسیا شده نتایج مناسب تری از حیث کیفیت و کمینه شدن عیوب و ضخامت نشان داد؛ زیرا این نمونه دارای عیوب ساختاری کمتر، ابعاد طولی بیشتر و ضخامت کمتر ورقه‌های گرافن در مقایسه با سایر نمونه‌ها بود. در مرحله‌ی سوم برای بررسی افزودنی‌ها در لایه برداری و عامل دار کردن گرافن، مخلوط مولی یکسان ملامین و اوره با درصد وزنی ۱/۸٪ گرافیت نتایج امیدبخشی را نشان داد که نیاز به بررسی‌های تکمیلی دارد. نتایج نشان داد که سانتریفیوژ پس از مرحله‌ی اول و جدا کردن پولک‌های گرافیت بازنموده، تنها به جداسازی ورقه‌های با ابعاد طولی کوچک‌تر کمک می‌کند و با استفاده از سانتریفیوژ چند مرحله‌ای در این روش نمی‌توان ضخامت‌های کمتر را جدا کرد؛ اگرچه می‌توان از سانتریفیوژ مرحله‌ای برای طبقه‌بندی و جدایش ورقه‌ها از نقطه نظر ابعاد طولی استفاده کرد.

۵- مراجع

- [1] W. Lu, J.-B. Baek, L. Dai, "Carbon nanomaterials for advanced energy systems: advances in materials synthesis and device applications", John Wiley & Sons, 2015.
- [2] M. Chen, C. Zhang, X. Li, L. Zhang, Y. Ma, L. Zhang, X. Xu, F. Xia, W. Wang, J. Gao, "A one-step method for reduction and self-assembling of graphene oxide into reduced graphene oxide aerogels", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 2869-2877, 2013.
- [3] V. Leon, M. Quintana, M.A. Herrero, J.L. Fierro, A. de la Hoz, M. Prato, E.



- [11] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, "Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications", *Chemical Reviews*, Vol. 112, 6156-6214, 2012.
- [12] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, G. Chen, "Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, 5817-5819, 2010.
- [13] A.E. Del Rio-Castillo, C. Merino, E. Díez-Barra, E. Vázquez, "Selective suspension of single layer graphene mechanochemically exfoliated from carbon nanofibres", *Nano Research*, Vol. 7, 963-972, 2014.
- [14] S. Alwarappan, A. Kumar, "Graphene-based materials: science and technology", CRC Press, 2013.
- [15] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, "Spatially resolved Raman spectroscopy of single-and few-layer graphene", *Nano Letters*, Vol. 7, 238-242, 2007.
- [16] B. Jayasena, S. Subbiah, "A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, 1-7, 2011.
- [17] I.Z. Zahariev, E. Hristoforou, I. Markova, "Template synthesis and study of Co-Ni core/carbon shell nanoparticles", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 52, 400-414, 2017.
- [18] C.-S. Lee, S.J. Shim, T.H. Kim, "Scalable Preparation of Low-Defect Graphene by Urea-Assisted Liquid-Phase Shear Exfoliation of Graphite and Its Application in Doxorubicin Analysis", *Nanomaterials*, Vol. 10, 267, 2020.



واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

^۱ مترادف



chemical stoneware	سنگینه شیمیابی/داشحال شیمیابی	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	دوغاب	۱۷
slip casting	ریخته‌گری دوغابی	۱۷-۱
drain casting	ریخته‌گری توخالی	۱۸
solid casting	ریخته‌گری توپر	۱۹
pressure casting	ریخته‌گری فشاری	۲۰
centrifugal casting	ریخته‌گری مرکزگریز	۲۱
plastic forming	شكل‌دهی موسمان	۲۲
deflocculation	لخته‌زدایی، روان‌سازی	۲۳
deflocculant	لخته‌زدا، روان‌ساز	۲۳-۱
glaze	لعاب	۲۴
glazing	لعاب‌دهی	۲۴-۱
matt 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	بن دیرگداز، بن 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 تقهای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنه خام	۴۴
green strength	استحکام خام	۴۵
glass annealing	تاب کاری شیشه	۴۷



جدول واژه‌های مصوب سرامیک

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

Structural and Microstructural Investigation of Graphene Synthesized by Mechanical Milling in NMP

Aida Rahmati, Reyhaneh Goodarzi, Hajar Ghanbari*, Hossein Sarpoolaky

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

* hajar_ghanbari@iust.ac.ir

Abstract: Graphene, as the first presented two-dimensional material, is undergoing a growing trend in various industries. In this study, some effective parameters on the structural and microstructural properties of graphene synthesized by wet milling, in the presence of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as a solvent were investigated. These variable parameters consist of the amount of graphite, solids to solvent ratio, weight ratio of pellets to solids, and the time of milling. The results of field emission scanning electron microscopy (FESEM), Raman spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis showed that the optimal parameters are 25 for the weight of pellets to graphite, concentration of 20 g/ml of graphite in NMP, and milling time of 6 hours. However, the application of a mixture of melamine and urea was evaluated for the exfoliation and functionalization of graphene by the planetary mill, according to the results, this mixture, showed a promising result as a promising composition for the simultaneous exfoliation and functionalization of graphene.

Keywords: Synthesis, Graphene, Planetary mill, Functionalization, Exfoliation.

Research on Magnetic Properties of $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ Nano Glass Ceramics with Cr_2O_3 as Nucleating Agent

Shahbeiki, Zahra¹; Davarpanah, Abdol Mahmood^{1,*}; Hatafi, Yoosef²

¹ Department of Physics, University of Sistan and Baluchestan, Zahidan, I. R. of Iran

² Department of Physics, University of Emam Hossein, Tehran, I. R. of Iran

* A.M.DAVARPANA@phys.usb.ac.ir

Abstract: In this research, first of all, two samples of glasses of $40\text{SiO}_2 - 28.6\text{B}_2\text{O}_3 - 24.5\text{Fe}_2\text{O}_3 - 6.4\text{Na}_2\text{O} - 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$ (mol %) ('A' sample) and $36\text{SiO}_2 - 10.3\text{B}_2\text{O}_3 - 17\text{Fe}_2\text{O}_3 - 36\text{Na}_2\text{O} - 0.7\text{Cr}_2\text{O}_3$ (mol %) ('B' sample) were synthesized using melting furnace method. Structural and magnetic properties of the samples have been studied by the X-ray diffraction (XRD) and the vibrating sample magnetometer (VSM) respectively. X-ray diffraction pattern of the 'A' sample showed formation of magnetite phase and for the 'B' sample showed amorphous phase. VSM showed ferrimagnetic properties for the 'A' sample, and superparamagnetic properties for the 'B' sample. Crystallization temperature of the 'B' sample obtained at 720°C using the differential thermal analysis (DTA). This glass sample heat treated at 720°C and 860°C for one hour in air atmosphere and they called 'B₁' and 'B₂' respectively. The XRD pattern of the 'B₁' sample showed formation of maghemite and hematite phase. Magnetic hysteresis loop showed saturation magnetization (M_s) about 13.5 emu g⁻¹ for the 'B₁' sample. For the 'B₂' sample, formation of hematite phase and $\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$ was observed using XRD data. The remanence magnetization (M_r) obtained about 0.03 emu g⁻¹ for the 'B₂' sample. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) showed absorption peaks of Fe-O link in 571 cm^{-1} and 435 cm^{-1} for the 'B₁' sample and 510 cm^{-1} and 461 cm^{-1} for the 'B₂' sample.

Keywords: Hematite, Magnetic Glass Ceramics, Magnetite, Maghemite, Melting Method.

Investigation of Ablation Resistance of SiC/ZrB₂ Multilayer Graded Coating Produced by Argon Shrouded Plasma Spray Method under Propane Flame

Shahla Torabi, Naser Ehsani, Zia Valefi*

**Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek Ashtar University of Technology,
Tehran, Iran**

* valefi@mut.ac.ir

Abstract: In this research oxyacetylene ablation behavior of SiC/ZrB₂ multilayer coating prepared on graphite by infiltration and plasma spray method was investigated. SiC inner layer was prepared on graphite substrate by infiltration method in Si, C and Al₂O₃ powder bed at 1600°C under argon atmosphere. Microstructural characterization confirmed the formation of SiC graded coating with average thickness of 600μm. ZrB₂ outer layer coating was prepared on SiC coated graphite via shrouded plasma spray. Microstructural characterization of ZrB₂ outer layer showed that the mechanical bonding is created at the coating-substrate interface without any crack and discontinuity. The results of oxyacetylene ablation test revealed the good ablation resistance of SiC/ZrB₂ coated graphite. Mass ablation rate for coated sample was -1.3×10^{-3} g.cm⁻².s⁻¹. This is attributed to the formation of ZrO₂-SiO₂ protective film on the surface.

Keywords: Infiltration, gradient structure, zirconium diboride, plasma spray, ablation.

Study of Effect of Annealing Temperature on Optical Density, Topography and Structural Properties of Zinc Oxide Films and Zinc Oxide Films Doped with Aluminum

Vali Dalouji^{1,*}, Nasim Rahimi¹, Sahar Rezaee², Alireza Souri³

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

² Department of Physics, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

³ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

* Dalouji@yahoo.com

Abstract: The ZnO films and ZnO films doped with Al were deposited on glass substrates by radio frequency magnetron sputtering at room temperature. Films were annealed in an electrical furnace with Ar atmosphere at three different temperatures 400, 500, and 600 °C. The values of optical density of ZnO films were greater than respect to ZnO films doped with Al. With increasing annealing temperature, the lateral size values of nanoparticles for ZnO films were increased. The ZnO films annealed at 400 °C have minimum value of the nanoparticles lateral size in about of 22.59 nm. The ZnO films doped with Al and annealed at 600 °C have maximum value of the nanoparticles lateral size in about of 22.59 nm. Changes in the height of the scanned surface of the layers indicated that the zinc oxide film has a sharp jump of 25nm at room temperature. Also, the ZnO films doped with aluminum at 600 °C have less ups and downs than other temperatures and the height is around 6 nm. With increasing the annealing temperature, the fractal dimension values of the zinc oxide films were decreased.

Keywords: fractal dimension, structural properties, lateral size, optical density, bearing area.

Synthesis, Characterization and Investigation of Optical and Photocatalytic Properties of Zinc Oxide Nanoparticles in Three Different Rod, Spherical and Sheet Morphologies

Nasibeh Molahasani

Department of Chemistry, East Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

* emailnmolahasani@gmail.com

Abstract: In the present study, zinc oxide nanoparticles in three different forms (spherical, rod and sheet) were synthesized by a hydrothermal method. The obtained products were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), EDX elemental analysis and UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic properties were investigated using congo red (CR) degradation under ultraviolet irradiation. ZnO nanorods exhibited higher photocatalytic activity as compared to other morphologies (sheet and spherical) that occurred with a 97% destruction rate within two hours at pH= 8. The energy gap of the synthesized nanoparticles was calculated by tauc method and the relationship between the obtained values and the photocatalytic activity of the particles was investigated. It was found that, the efficiency of the photacatalytic reaction is more dependent on the particle size and morphology than on the band gap. The kinetics results showed the first-order reaction mechanism for the photocatalytic activities of the nanoparticles.

Keywords: Tauc plot, Band gap, Zinc Oxide, Congored, Photocatalyst.

The Effect of TiO₂ Concentration on Microstructure, Corrosion Behavior and Wear Behavior of Ni-P-W-TiO₂ Coating

Sajjad Sadeghi¹, Hadi Ebrahimifar^{2,*}

¹ M.Sc. Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

² Assistant Prof., Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

Abstract: Nickel-phosphorus coatings (Ni-P) are widely used in industry due to their high hardness, corrosion resistance and very good mechanical and chemical properties. Oxide particles such as TiO₂ can be used to increase the wear resistance of these coatings. In this study, the Ni-P-W-TiO₂ composite coating was deposited on the AISI 304L steel substrate using the electroplating method. Electroplating was performed at concentrations of 10, 20, and 30 g/L TiO₂, and the effect of TiO₂ concentrations on the microstructure, corrosion behavior, and wear behavior was investigated. Coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM). In order to investigate corrosion resistance, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were used in 3.5% NaCl aqueous solution. A pin on disk test was used to test the wear resistance of uncoated and coated samples. Sample micro-hardness was also measured by the Vickers hardness test. Examination of the microstructure showed that the best TiO₂ concentration for deposition was 20 g/L. The results of Tafel and electrochemical impedance spectroscopy tests were also consistent with microscopic images, and the results showed that the coating formed at concentration of 20 g/L had the highest corrosion resistance compared to other coated and non-coated samples. Also, the results of the wear test showed that increasing the TiO₂ concentration increases the micro-hardness and wear resistance.

Keywords: Coating, TiO₂, Potentiodynamic polarization, Electrochemical impedance spectroscopy, Wear resistance.

Synthesis of TiO₂-CuO Mesoporous Composite Nanoparticles by Sol-Gel Method and Evaluation of Structural, Optical and Photocatalytic Properties

Maryam Ahmadi, Behzad Koozegar Kaleji

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

* bkaleji@yahoo.com, b.kaleji@malayeru.ac.ir

Abstract: Given the growing importance of photocatalysts in the industrial wastewater treatment, in this study, TiO₂-CuO (TC) composite nanoparticles were synthesized by sol-gel method. Tetrabutyl orthotitanate (TBT), copper nitrate-3hydrate and ethanol were used as titanium dioxide precursor, copper oxide precursor and solvent, respectively. The structural, optical, photocatalytic activity and BET-BJH properties of nanoparticles were studied by X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), UV-Vis absorption spectroscopy and Brunauer-Emmett-Teller specific surface area (BET).

The results of XRD and BET analysis show that the TiO₂-CuO composite reduced the crystallite size and increased the specific surface area. Also the results of XRD, EDX, and MAP analysis confirmed the presence of TiO₂, CuO in the nanocomposite. The specific surface area for the pure mesoporous titania (T) and TiO₂-CuO (TC) nanocomposite samples are 60.25 282 m²/g and 163.22 m²/g, respectively. Absorption edge (λ_{edg}) and band gap energy (E_g) of T and TC samples are 365.7 nm, 3.39 eV and 375 nm and 3.30 eV, respectively. The results of FESEM showed that the particles were somewhat agglomerated and the particle size of the composite sample was 10-15 nm.

Keywords: Composite nanoparticles, Mesoporous, Titanium Dioxide, Copper Oxide, Sol-Gel, Photocatalytic Properties, Optical Properties.

The Effect of Time and Co^{2+} Dopant on Phase Evolution, Microstructure and Optical Properties of CuInS_2 Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method

Saeid Rahimi, Seyed Mohammad Mirkazemi*, Ali Beitollahi

Ceramic division, School of metallurgy and materials engineering, Iran university of science and technology

* mirkazemi@iust.ac.ir

Abstract: In this research, with use of copper chloride, indium chloride, Thiourea (source of sulfur) and deionized water as solvent, using hydrothermal method at 180°C and at time of 4, 6, 8, 12, 14, 16, 18 and 20 hours, the composition of CuInS_2 nanoparticles was synthesized by Stoichiometric ratio of (1: 1: 2), and in the next step, this compound (CuInS_2) with cobalt additive at 180°C and at time of 20 h with Stoichiometric composition of the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ ($X= 0.1$, $x= 0.2$) was synthesized and the Structural changes, microstructural and Optical properties have also been studied. The use of X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and Diffuse Reflection Spectroscopy (DRS) were investigated for the optical and microstructural properties. The results show that crystallite size of the synthesized single-phase nanoparticles of CIS at 16, 18 and 20 hours are 26, 29 and 32 nm, respectively. With the use of the diffraction Peaks of the planes such as (112), (220) and (312) for the sample synthesized in 20 hours, the lattice constant value a is 5.52 Å and c is 11.11 Å. FESEM micrographs showed irregular polyhedral shape for particles presence in sample synthesized in 18 hours and flaky shape for particles presence in sample synthesized in 20 hours. The band gap for a single-phase synthesized sample at 20 hours is 1.54 eV. The band gap of $(\text{CuIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2)$ with values ($X= 0.1$) was calculated to be 1.92 eV.

Keywords: Pigment; Cr_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Ceramic, Print.

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 10, No. 1, 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. GolestanFard

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. MoztarZadeh

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

**Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering**

Vol. 10, No. 1, 2021

ISSN: 2322-2352

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