



# Simulation of Electrophoretic Deposition of Ceramic Nanoparticles Using a Modified Particle-Based Model: Considering the Effect of the Surface Potential of Particles

Setare Dodange <sup>1</sup>, Reza Riahifar <sup>2\*</sup>, Babak Raissi <sup>3</sup>, Maziar S.Yaghmayee <sup>2</sup>, Amir Alhaji <sup>4</sup>

<sup>1</sup> PhD Student, Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>3</sup> Professor, Department of Nano-Technology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>4</sup> Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

\*Corresponding Author's Email: [reza\\_rfr@yahoo.com](mailto:reza_rfr@yahoo.com) (R. Riahifar)

## Paper History:

Received: 31 January 2023

Revised in revised form: 22 February 2023

Scientific Accepted: 27 February 2023

## Keywords:

Electrophoretic Deposition,  
Particle-based Model,  
Colloidal Suspension,  
Zeta potential

**Abstract** In this study, a particle-based model considering all inter-particle interactions has been utilized to simulate the electrophoretic deposition process. This model is used to investigate the effect of the surface (zeta) potential of particles on the structure and configuration of particles in the deposited layer in the meso scale. Simulations have been performed with four different values of zeta potential of particles {-5,-25,-50,-100} mV, and results show zeta potential as an important factor in determining the interaction between particles, has an impact on the structure and packing of the deposit. With increasing the zeta potential up to 50 mV the degree of order increases while a slight decrease in the thickness and density of the deposited layer is observed. Increasing electrostatic repulsion causes depositing particles to push into ordered sites in the deposited layer. At the zeta potential of 100 mV, due to the high particle repulsion that prevents particles from approaching each other, the incorporation of particles in ordered locations decreases again. The results of this study and using the proposed model can help tune the structure and packing of the resulting deposit via varying the zeta potential of particles.



<http://doi.org/10.30501/jamt.2023.381603.1267>

URL:[https://www.jamt.ir/article\\_167558.html](https://www.jamt.ir/article_167558.html)

## 1. INTRODUCTION

Electrophoretic deposition (EPD) is a fabrication method with a wide range of new applications. The control of parameters is essential to achieve the desired deposit layer in the EPD process. This, in turn, requires proper knowledge of the mechanism of the process and the effect of each of the parameters. In recent years, particle-based models have been used to simulate the EPD process. They can consider the particle deposition and the structure of the deposited layer by considering interactions between particles. A two-dimensional model by discrete element method (DEM) has been developed to study the structure of particles in colloidal processes such as pressure filtration [1] and centrifugal molding [1-2] and to study the stability [3] of colloidal suspension. Another study

has used a similar DEM model for the two-dimensional simulation of the EPD process of ZrO<sub>2</sub> particles to determine the effect of particle surface fraction, current density, electrolyte concentration, and initial pH on the structure of the deposited layer [4]. A particle-based model also has been used to investigate the effect of the field on the EPD process [5]. Another semi-empirical particle-based simulation has recently been conducted to study the effects of Debye length and electric field in EPD [6]. In this model, pair interactions between particles interaction with the wall, the effect of the electric field and, also implicit interaction between fluid and particles are included, but the contact force has not been considered and the contact between particles is not possible. In the current research, a DEM model has been used to study the effect of zeta

potential on the characteristics of the deposited layer in the EPD process. The effect of zeta potential on the stability of the colloidal suspensions and also on the characteristics of the deposited layer has been investigated experimentally before [7-8]. These studies have reported that an optimal zeta potential leads to a stable suspension, which causes the formation of a uniform and thick deposited layer. Compared to similar simulation studies, this study has the advantage that it has conducted a three-dimensional study considering the possibility of particles contact.

## 2. MATERIALS AND METHODS

In this research, suspensions of spherical particles with uniform size distribution (monodisperse) were studied under a constant electric field. The initial coordinates and velocity distribution were assigned to the particles of these suspensions, and then the equation of motion was solved numerically for each particle and the new coordinates of the particle were determined at each time step. The simulations were performed using the LAMMPS package. The DLVO [9] theory with a modified van der Waals equation is used to evaluate non-contact interaction between particles and the spring-dashpot model [10] with considering adhesion [11] is used to model contact forces between particles. The fluid effect is included implicitly by the FLD method [12]. The effect of the electric field is added by a constant force on particles.

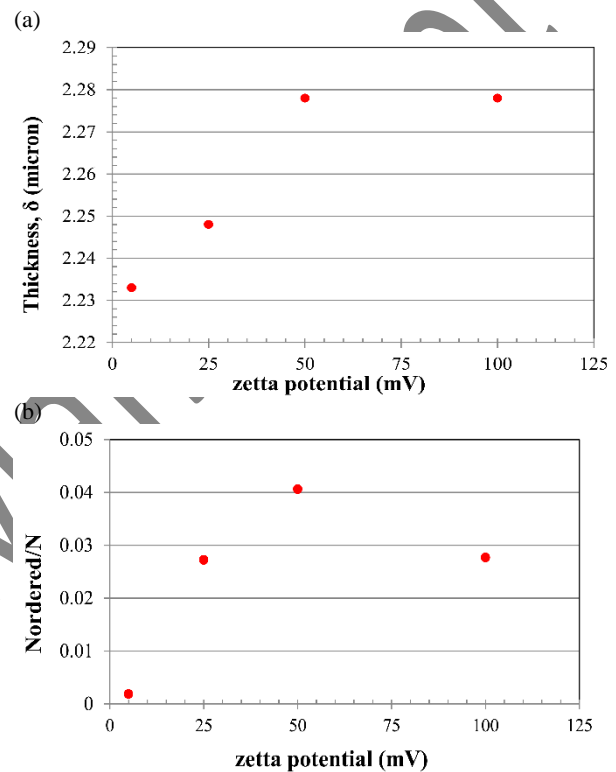
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows how varying the zeta potential of particles affects the thickness and the fraction of ordered particles ( $N_{\text{ordered}}/N$ ) in the deposit. As shown in figure 1(a), the thickness of the wet deposited layer increases with the increase of the zeta potential from 5 mV to 50 mV, and then it remains constant with the increase of the zeta potential to 100 mV.

By increasing the zeta potential of the particles and the electrostatic repulsion between them, the stability of the suspension increases. This means that the coagulation of particles is reduced and the formation of more packed structure in the deposited layer is increased [7]. In the present study, the initial structure of the suspension is considered to be completely stable and the deposition was completed in a short time. As a result, there is no possibility of coagulation. Therefore, it can be seen that at lower zeta potentials, the resulting deposited layer is packed and the layer thickness will be lower. The effect of zeta potential in the present study is similar to the increase in the thickness of the electrical double layer, which was investigated in a similar simulation of the EPD process [6]. It has been

reported that at lower values of the electrical double layer, due to the lower repulsion between the colloidal particles, the particles can be deposited in a packed structure [6].

According to figure 1(b), as the zeta potential of the particles increases from 5 mV to 50 mV,  $N_{\text{ordered}}/N$  increases and then decreases with a further increase of the zeta potential to 100 mV. Despite the fact that in these simulations a strong electric field was used for deposition, the change of zeta potential affects the number of ordered particles in the deposited layer.

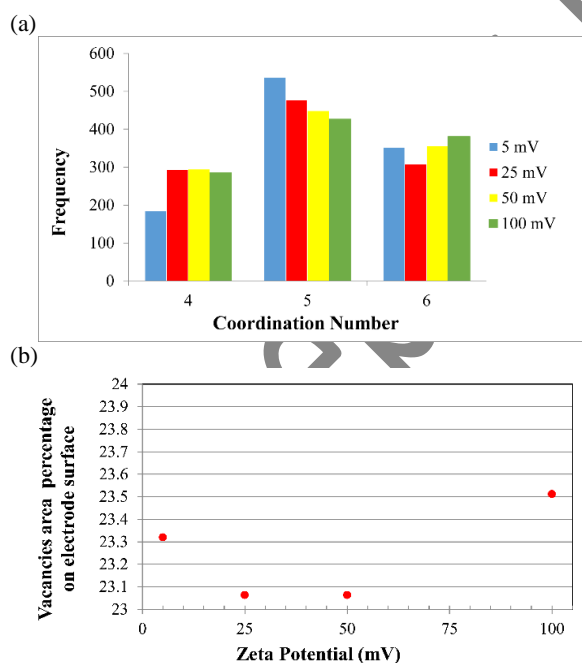


**Figure 1.** The calculated (a) thickness of the layer and (b) fraction of ordered particles for deposition with different zeta potentials.

According to the previous simulation and experimental results [6, 13], with the increase of electrostatic repulsion and zeta potential of colloidal particles, depositing colloids incorporate into the deposit in lower energy ordered sites. The results of Figure 1(b) show that there is an optimal limit for this increase in repulsion. According to the experimental results [13] and the simulation of the EPD process [6], the arrangement of particles on the surface of the electrode is also important in determining the ordering of particles in the next layers. Based on the analysis of the structure in the first layer, the histogram of Figure 2(a) is drawn for the number of particles 2D neighbors. Particles with 4 and 6 neighbors form distinct domains (grains) and particles with 5 neighbors are considered as a boundary between aforementioned domains. The

histogram of Figure 2(a) shows the distribution of 4-fold and 6-fold grains and grains boundaries.

The results of this diagram can also explain the trend in the diagram of Figure 1(b). The arrangement of the particles on the first layer determines the arrangement of the subsequent layers. Clearly, for the zeta potential of 5 mV, the number of particles of 4-fold and 6-fold grains is much less than the number of particles present in the grain boundaries, so it is difficult to distinguish the grains. It can be seen that for zeta potentials of 50 mV and 100 mV, the distribution of grains and grain boundaries is almost similar, while in figure 1(b), for the zeta potential of 100 mV, there is a decrease in the ordering of particles. The reason for this difference can be found in the trend of the vacancies percentage on the electrode surface in Figure 2(b). According to this graph, for the zeta potential of 100 mV, the highest percentage of vacancies is observed. It seems that increasing the zeta potential initially decreases the percentage of vacancies on the electrode surface, which leads to a more ordered arrangement of particles. But in the following, a higher zeta potential means the difficulty of depositing the particles in closer distances, which increases the number of vacancies on the electrode surface.



**Figure2.** (a) Distribution of coordination number of particles on the electrode surface (first layer of the deposit) and (b) percentage of vacancies area on the electrode surface for different zeta potentials.

#### 4. CONCLUSION

In this research, the electrophoretic deposition process of particles with different zeta potentials was studied using a particle dynamics model that considers all interactions between particles. Four

different suspensions of similar colloidal particles but with different zeta potentials {-5, -25, -50, -100} mV with a volume fraction of 0.05 were subjected to a constant electric field and the resulting deposit layer was investigated. Zeta potential determines the amount of electrostatic repulsion force between particles. Since the properties of the deposited layer is directly related to particles interactions, changes in the thickness of the deposit layer and the arrangement of particles in the deposited layer were observed by changing the zeta potential.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to Simulation Lab of Sairan material department for their support on conducting this research.

#### 6. REFERENCES

- Hong, C. W., "New concept for simulating particle packing in colloidal forming processes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 10, (1997), 2517–2524. doi: [10.1111/J.1151-2916.1997.TB03153.X](https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1997.TB03153.X).
- Hong, C. W., "From Long-Range Interaction to Solid-Body Contact Between Colloidal Surfaces During Forming", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, No. 14, (1998), 2159–2167. doi: [10.1016/S0955-2219\(98\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00115-0)
- Dodange, S., Riahifar, R., Raissi, B., Yaghmaee, M. S., Alhaji, A., "Heterocoagulation simulation of nano alumina and silica particle dispersion using discrete element method", *International Journal of Materials Research*, Vol. 113, No. 4, (2022), 259–270. doi: [10.1515/IJMR-2020-8123](https://doi.org/10.1515/IJMR-2020-8123)
- Cordelair J., Greil, P., "Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition", *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, No. 3, (2004), 1017–1021. doi: [10.1023/B:JMSS.0000012935.48724.7f](https://doi.org/10.1023/B:JMSS.0000012935.48724.7f)
- Park, J. S., Saintillanb, D., "Direct numerical simulations of electrophoretic deposition of charged colloidal suspensions" *Key Engineering Materials*, vol. 507, (2012). 47–51, doi: [10.4028/www.scientific.net/KEM.507.47](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.507.47)
- Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale Particle-Based Model of Electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030–D3035. doi: [10.1149/2.0161511jes](https://doi.org/10.1149/2.0161511jes)
- Ma, J., Cheng, W., "Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition", *Materials Letters*, Vol. 56, No. 5, (2002), 721–727, doi: [10.1016/S0167-577X\(02\)00602-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00602-X).
- Xu, H., Shapiro, I. P., Xiao, P., "The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1105–1114. doi: [10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.07.021](https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.07.021)
- Derjaguin B., Landau, L., "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Progress in Surface Science*, Vol. 43, No. 1-4, (1993), 30–59. doi: [10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
- Flores P., Lankarani, H. M., *Contact Force Models for Multibody Dynamics*, Vol. 226. Cham: Springer International Publishing, (2016). doi: [10.1007/978-3-319-30897-5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30897-5)
- J. S. Marshall and S. Li, *Adhesive particle flow: A discrete-element approach*. Cambridge University Press, (2012). doi: [10.1017/CBO9781139424547](https://doi.org/10.1017/CBO9781139424547)
- Kumar A., Higdon, J. J. L., "Origins of the anomalous stress behavior in charged colloidal suspensions under shear", *Physical review E: Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, Vol. 82, No. 5, (2010), 051401. doi: [10.1103/PhysRevE.82.051401](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051401)
- Trau, M., Seville, D. A., Aksay, I. A., "Field-Induced Layering of Colloidal Crystals", *Science*, Vol. 272, No. 5262, (1996), 706–709. doi: [10.1126/SCIENCE.272.5262.706](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.272.5262.706)

## شبیه‌سازی لایه‌نشانی الکتروفورتیکی نانوذرات سرامیکی با استفاده از مدل ذره‌ای اصلاح‌شده - بررسی اثر پتانسیل سطحی ذرات

ستاره دودانگه<sup>۱</sup> - رضا ریاحی فر<sup>۲</sup> - بابک رئیسی<sup>۳</sup> - مازیار صهبا یغمایی<sup>۴</sup> - امیر الحاجی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۳</sup> استاد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۴</sup> استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

**چکیده** در پژوهش حاضر از یک مدل ذره‌ای با در نظر گرفتن تمام برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای برای شبیه‌سازی فرآیند لایه‌نشانی الکتروفورتیکی استفاده شده است. مدل ذکر شده برای بررسی اثر پتانسیل سطحی (زتا) ذرات بر ساختار و چیدمان ذرات در لایه‌ی نشست با بررسی دقیق ذرات در مقیاس مزو استفاده شده است. شبیه‌سازی با چهار مقدار متفاوت پتانسیل زتای ذرات -5، -15، -50، -100 mV انجام شده است که نتایج نشان می‌دهند پتانسیل زتای ذرات به عنوان یک فاکتور مهم که برهم‌کنش بین ذرات را تعیین می‌کند، بر ساختار و فشردگی لایه‌ی نشست تأثیرگذار است. علیرغم کاهش جزئی ضخامت و دانسیته لایه‌ی نشست، با افزایش پتانسیل زتا تا 50 mV درجه‌ی نظم ساختاری در لایه نشست افزایش می‌یابد. دلیل افزایش برهم‌کنش دافعه الکترواستاتیک است که باعث رانش ذرات در حال نشست به مکان‌های منظم در لایه‌ی نشست می‌گردد. در پتانسیل زتای 100 mV به علت دافعه بسیار بالای ذرات که مانع از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر می‌شود جایابی ذرات در مکان‌های منظم مجدداً کاهش می‌یابد. نتایج این پژوهش و استفاده از مدل مذکور برای تنظیم و انتخاب پارامتر فرآیندی پتانسیل زتا در لایه‌نشانی الکتروفورتیکی راهگشا می‌باشد.

### تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۱ بهمن ۱۴۰۱

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۰۳ اسفند ۱۴۰۱

پذیرش قطعی: ۰۸ اسفند ۱۴۰۱

### کلیدواژه‌ها:

لایه‌نشانی الکتروفورتیکی،  
مدل ذره‌ای،  
سوسپانسیون کلئوئیدی،  
پتانسیل زتا

doi: <http://doi.org/10.30501/jamt.2023.381603.1267> URL: [https://www.jamt.ir/article\\_167558.html](https://www.jamt.ir/article_167558.html)

### ۱- مقدمه

پلیمرها [۵] دارد. از این رو، لایه‌نشانی الکتروفورتیکی در سال‌های اخیر چه به لحاظ صنعتی و چه به لحاظ آکادمیک مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در برخی از کاربردها یک لایه‌ی نشست کاملاً متراکم مورد نیاز است. در سینتر کردن مواد سرامیکی ساختار فشرده‌تر مطلوب است، زیرا باعث افزایش نقاط تماس بین ذرات می‌گردد. در مقابل در بعضی از کاربردهای دیگر حد مشخصی از تخلخل مدنظر است. در نتیجه، کنترل فشردگی ساختار و میزان تخلخل

لایه‌نشانی الکتروفورتیکی<sup>۱</sup> (EPD) یک روش شکل‌دهی با استفاده از سیالات کلئوئیدی می‌باشد که در طی آن ذرات باردار معلق<sup>۲</sup> در یک سیال با اعمال میدان الکتریکی به سمت الکتروود حرکت کرده و بر آن می‌نشینند. با وجود این که حدود دو قرن از کشف این پدیده می‌گذرد، همچنان کاربردهای نوین فراوانی در زمینه‌ی تولید مواد مختلف از قبیل فوتوکاتالیست<sup>۳</sup> [۱]، نانوتیوب‌های کربنی<sup>۴</sup> [۲]، گرافن<sup>۵</sup> و مواد با پایه گرافن [۳]، زیست‌ماده‌ها [۴]، کامپوزیت‌های سرامیکی گرادبان ترکیبی<sup>۶</sup> و

<sup>4</sup> Carbon Nanotubes

<sup>5</sup> Graphene

<sup>6</sup> Functionally Graded Ceramic Composites

<sup>1</sup> Electrophoretic Deposition

<sup>2</sup> Suspended Charged Particles

<sup>3</sup> Photocatalytic Materials

برای رسیدن به عملکرد موردنظر و مطلوب لایه‌ی نشست امری مهم و ضروری می‌باشد.

فاکتورهای موثر بر کینتیک نشست و ساختار لایه‌ی نشست به دو دسته‌ی فاکتورهای مرتبط با سوسپانسیون و فاکتورهای مربوط به فرآیند تقسیم می‌شوند [۶]. توزیع اندازه، پتانسیل زتا<sup>۷</sup> و خواص سطحی ذرات، نوع حلال و غلظت ذرات در سوسپانسیون از جمله فاکتورهای مرتبط با سوسپانسیون هستند که در فرآیند EPD تاثیرگذار هستند. پارامترهایی از قبیل قدرت میدان الکتریکی، نوع میدان اعمالی (AC یا DC) [۷] و زمان نشست از فاکتورهای موثر مرتبط با فرآیند می‌باشند. رسیدن به لایه‌ی نشست مطلوب از فرآیند EPD در گرو کنترل و تنظیم این پارامترهای موثر است و این امر نیز خود مستلزم شناخت و دانش کافی از مکانیزم فرآیند و چگونگی اثرگذاری هر کدام از پارامترهای ذکر شده است.

کینتیک پدیده‌ی EPD معمولاً از طریق اندازه‌گیری وزن لایه‌ی نشست در زمان‌های مختلف که یک تکنیک دیگر<sup>۸</sup> است، تعیین می‌شود. از تکنیک‌های درجا<sup>۹</sup> نیز در مواردی برای مطالعه‌ی نشست استفاده شده است [۸] که تنها به گزارش وزن نشست اکتفا شده است. تکنیک‌های اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ی نشست از قبیل پروفیلومتری<sup>۱۰</sup> و مشاهدات میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نیز برای محاسبه‌ی دانسیته‌ی لایه‌ی نشست استفاده شده است [۹]. روش‌های میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و SEM معمولی نیز برای مشاهده‌ی ساختار فیلم‌های نشست خشک شده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰-۹]. SEM برودتی<sup>۱۱</sup> (Cryo-SEM) نیز آنالیزی است که برای مشاهده‌ی ساختار سوسپانسیون [۱۱] و مشاهده‌ی ساختار تخلخل لایه‌ی نشست مرطوب<sup>۱۲</sup> [۱۲] در حالت یخ‌زده<sup>۱۳</sup> استفاده شده است. در کنار اینها تکنیک توموگرافی اشعه ایکس<sup>۱۴</sup> (CT) نیز برای مطالعه‌ی اندازه و توزیع حفره‌ها در لایه‌ی نشست مفید است [۱۳]. بررسی لایه‌ی نشست خشک شده نمی‌تواند دید

دقیقی از ساختار لایه‌ی نشست ارائه دهد زیرا به علت تنش‌های ایجاد شده در حین تبخیر سیال بازاریابی ذرات ممکن است رخ دهد. روش Cryo-SEM نیز به علت مشکلاتی در انجماد نمونه و نیز قیمت بالا محدودیت‌های خود را دارد.

در سال‌های اخیر تلاش‌هایی نیز در زمینه‌ی شبیه‌سازی تحلیلی و عددی فرآیند EPD صورت گرفته است. به لطف ظهور کامپیوترهای قدرتمند، روش‌های شبیه‌سازی حاضر با قدرت پیش‌بینی مناسب می‌توانند به پیش‌بینی نتایج تجربی این فرآیند کمک نمایند. اغلب مدل‌های شبیه‌سازی استفاده شده برای مطالعه‌ی فرآیند EPD مدل‌های پیوسته هستند که لایه‌ی نشست را به صورت یک محیط پیوسته مدل می‌کنند. این مدل‌ها تلاش کرده‌اند تا نرخ نشست را به پارامترهایی از فرآیند مرتبط سازند و یا عواملی که باعث غیریکنواختی در ضخامت لایه‌ی نشست می‌شوند را شناسایی نمایند [۱۵-۱۴]. این مدل‌ها به طور کلی برهم‌کنش‌های ذرات با یکدیگر و سیال و سطح الکتروود را نادیده می‌گیرند. در حالی که روش‌های مبتنی بر ذره<sup>۱۵</sup> این قابلیت را دارند که با در نظر گرفتن این برهم‌کنش‌ها اطلاعات دقیق‌تری از نحوه‌ی نشست ذرات و ساختار لایه‌ی نشست ارائه کنند. این رهیافت با شناخت مکانیزم‌های حرکت ذرات و نشست آن‌ها بر زیرلایه می‌تواند در رسیدن به ساختارهای مناسب و یکنواخت در لایه‌نشانی راهگشا باشد. تعداد اندکی مدل دینامیکی برای شبیه‌سازی فرآیند EPD توسعه داده شده‌اند. یک مدل دوبعدی به روش اجزای گسسته<sup>۱۶</sup> (DEM) برای مطالعه‌ی ساختار ذرات در فرآیندهای کلونیدی از قبیل فیلتراسیون فشاری<sup>۱۷</sup> [۱۶] و قالب‌گیری گریز از مرکز<sup>۱۸</sup> [۱۷-۱۶] و مطالعه‌ی پایداری<sup>۱۹</sup> [۱۸] سوسپانسیون کلونیدی توسعه یافته است. این مطالعات به روش DEM برهم‌کنش‌های دوربرد<sup>۲۰</sup>، تماس بین ذرات و اثرات سیال را در مدل وارد کرده‌اند تا اثرات پارامترهایی چون نرخ فیلتراسیون و پتانسیل زتا ذرات بر ساختار، فشردگی، تشکیل عیوب و انعقاد<sup>۲۱</sup> ذرات را شناسایی کنند. کوردلایر<sup>۲۲</sup> و گریل<sup>۲۳</sup>

<sup>16</sup> Discrete Element Method

<sup>17</sup> Pressure Filtration

<sup>18</sup> Centrifuge Casting

<sup>19</sup> Stability

<sup>20</sup> Long Range

<sup>21</sup> Coagulation

<sup>22</sup> Cordelair

<sup>23</sup> Greil

<sup>7</sup> Zeta Potential

<sup>8</sup> Ex-situ

<sup>9</sup> In-situ

<sup>10</sup> Profilometry

<sup>11</sup> Cryogenic SEM

<sup>12</sup> Wet Deposit

<sup>13</sup> Frozen State

<sup>14</sup> X-ray Computed Tomography

<sup>15</sup> Particle-Based

روشی قدرتمند در مطالعه‌ی توپولوژی سیستم‌های با اجزای گسسته است و از این رو برای مطالعه‌ی ساختار و مورفولوژی لایه‌ی نشست در فرآیند لایه‌نشانی الکتروفوریتیک مناسب می‌باشد.

## ۲- مدل و روش محاسباتی

در این پژوهش سوسپانسیون‌هایی از ذرات کروی و با توزیع اندازه‌ی یکنواخت (تک توزیعی<sup>۳۱</sup>) تحت یک میدان الکتریکی ثابت مورد مطالعه قرار گرفتند. به ذرات این سوسپانسیون‌ها مختصات اولیه و توزیع سرعت اولیه اختصاص داده شد و سپس معادله‌ی حرکت به صورت عددی برای هر ذره حل شد و مختصات جدید ذره در هر گام زمانی تعیین گردید. شبیه‌سازی‌ها با استفاده از بسته‌ی محاسباتی نرم‌افزار لمپس<sup>۳۲</sup> (LAMMPS) انجام شدند. در ادامه بخش‌های مختلف مدل مورد استفاده توضیح داده می‌شوند.

### ۲-۱- نیروهای بین ذره‌ای

نیروهای بین ذره‌ای به دو دسته‌ی تماسی<sup>۳۳</sup> و غیرتماسی<sup>۳۴</sup> تقسیم‌بندی می‌گردند.

### ۲-۱-۱- نیروهای تماسی

در این پژوهش نیرویی که دو ذره در هنگام تماس به یکدیگر وارد می‌کنند بر مبنای مدل مکانیکی شامل فنر-ضربه‌گیر<sup>۳۵</sup> و لغزنده‌ی اصطکاکی<sup>۳۶</sup> [۲۵-۲۳] محاسبه گردید که شامل نیروهای تماسی نرمال و مماسی است. این مدل برای برخورد و تماس ذرات ویسکوالاستیک مناسب است. نیروی تماسی کل  $\vec{F}_C$ ، در برخورد دو ذره حاصل جمع برداری  $\vec{F}_n$ ، نیروی تماسی نرمال و  $\vec{F}_t$ ، نیروی تماسی مماسی بین دو ذره است:

[۱۹] مدل DEM مشابهی برای شبیه‌سازی دو بعدی فرآیند EPD ذرات  $ZrO_2$  و تعیین اثر کسر سطحی ذرات، دانسیته‌ی جریان، غلظت الکتروولیت و pH اولیه بر ساختار فشردگی لایه‌ی نشست مورد استفاده قرار داده‌اند. پارک<sup>۲۴</sup> و سانتیلیان<sup>۲۵</sup> [۲۰] نیز از یک مدل ذره‌ای با در نظر گرفتن اثرات الکتروفورز<sup>۲۶</sup> و دی الکتروفورز<sup>۲۷</sup>، برهم‌کنش وان‌دروالسی، اثر دیواره و نیروی براونی<sup>۲۸</sup> برای بررسی اثر میدان بر فرآیند EPD استفاده کرده‌اند. نتایج آنها نشان می‌دهد که چگونه افزایش قدرت میدان الکتریکی آرایش ذرات در لایه‌های اولیه را از آرایش منظم به آرایش نامنظم با عیوب خطی تغییر می‌دهد. شبیه‌سازی نیمه تجربی مبتنی بر ذره دیگری نیز اخیراً برای مطالعه‌ی فرآیند EPD انجام گرفته است که در آن اثر دو پارامتر طول دی‌ای<sup>۲۹</sup> (مربوط به سوسپانسیون) و قدرت میدان الکتریکی (مربوط به فرآیند) بررسی شده است [۲۱]. در مدل استفاده شده برهم‌کنش‌های جفتی بین ذره‌ای (الکترواستاتیک و وان‌دروالسی)، برهم‌کنش با دیواره، اثر میدان الکتریکی و نیز به صورت ضمنی برهم‌کنش سیال، وارد شده است، در حالی که در مدل تعریف شده امکان تماس برای ذرات و نیروی تماسی<sup>۳۰</sup> در نظر گرفته نشده است. نتایج این بررسی اثرات تغییرات پارامترها را بر آرایش ذرات و میزان نظم ساختاری لایه‌ی نشست نشان می‌دهد.

در پژوهش حاضر از یک مدل DEM برای مطالعه‌ی اثر پتانسیل زتا بر مشخصات لایه‌ی نشست در فرآیند EPD استفاده شده است. اثر پتانسیل زتا بر پایداری سوسپانسیون مورد استفاده در فرآیند EPD و نیز بر مشخصات لایه‌ی نشست به طور تجربی پیشتر نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۲۲]. این پژوهش‌ها گزارش کرده‌اند که با یک حد بهینه از پتانسیل زتا می‌توان سوسپانسیون پایداری داشت که منجر به تشکیل لایه‌ی نشست یکنواخت و ضخیم می‌گردد. این پژوهش نسبت به پژوهش‌های مشابه از این مزیت برخوردار است که بررسی سه‌بعدی را با در نظر گرفتن امکان تماس ذرات با یکدیگر انجام داده است. DEM

<sup>32</sup> Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

<sup>33</sup> Contact

<sup>34</sup> Non-Contact

<sup>35</sup> Spring-Dashpot Model

<sup>36</sup> Friction Slider

<sup>24</sup> Park

<sup>25</sup> Saintillan

<sup>26</sup> electrophoresis

<sup>27</sup> dielectrophoresis

<sup>28</sup> Brownian force

<sup>29</sup> Debye length

<sup>30</sup> Contact Force

<sup>31</sup> Monodisperse

$$\frac{1}{a_{\text{eff}}} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \quad (\text{معادله ۵})$$

که  $\gamma_1$  و  $\gamma_2$  به ترتیب انرژی سطحی ذرات ۱ و ۲ و  $\gamma_{12}$  انرژی فصل مشترکی هستند. برای دو ذره مشابه ( $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ ) مقدار  $\gamma_{12} = 0$  است و بنابراین، مقدار کار چسبندگی  $2\gamma$  خواهد بود.

برای محاسبه‌ی نیروی تماسی مماس از قانون زیر استفاده می‌کنیم که در بسیاری از شبیه‌سازی‌ها به طور موفقیت‌آمیز استفاده شده است [۲۶، ۳۱-۳۰]:

$$F_t = -\min\{-K_t \delta_t - \eta_t |\dot{v}_t|, \mu |F_n|\} \hat{t} \quad (\text{معادله ۶})$$

که  $K_t$  ضریب سفتی فنر مماسی،  $\delta_t$  جابجایی مماسی تجمعی<sup>۴۴</sup>،  $\eta_t$  ضریب تعدیل مماسی،  $\hat{t}$  بردار مماسی واحد،  $\mu$  ضریب اصطکاک و  $F_n$  مولفه‌ی نرمال نیروی تماسی هستند.  $\delta_t$  با انتگرال زیر در طول مدت تماس محاسبه می‌شود

$$F_n = K_n \delta_n^{\frac{3}{2}} + \eta_n v_n - 2\pi W_{\text{adh}} a_{\text{eff}} \quad (\text{معادله ۲})$$

$$\delta_t = \int_{t_0}^t \dot{v}_t(\tau) d\tau \quad (\text{معادله ۷})$$

که  $t_0$  زمان شروع تماس و  $\dot{v}_t$  سرعت نسبی مماسی نقطه‌ی تماس است.

## ۲-۱-۲- نیروهای غیرتماسی

نیروی غیرتماسی بین ذرات بر اساس تئوری معروف DLVO<sup>۴۵</sup> [۳۲-۳۳] محاسبه می‌گردد که مجموع برهم‌کنش الکترواستاتیک  $F_{\text{ele}}$  و برهم‌کنش وان‌دروالسی  $F_{\text{vdw}}$  است که تابعی از فاصله‌ی مرکز تا مرکز دو ذره  $r$  هستند.

$$F_{\text{DLVO}}(r) = F_{\text{ele}}(r) + F_{\text{vdw}}(r) \quad (\text{معادله ۸})$$

$$\vec{F}_C = \vec{F}_n + \vec{F}_t \quad (\text{معادله ۱})$$

طبق مدل فنر-ضربه‌گیر برای تماس ویسکوالاستیک،  $\vec{F}_n$  شامل یک بخش نیروی الاستیک<sup>۳۷</sup> و یک بخش اتلاف<sup>۳۸</sup> (نیروی ویسکوز<sup>۳۹</sup>) است که اتلاف انرژی در رویداد تماس دو ذره را لحاظ می‌کند. برای محاسبه‌ی بخش الاستیک نیروی نرمال از قانون غیرخطی هرتز<sup>۴۰</sup> [۲۷] استفاده می‌شود. بخش ویسکوز نیز با یک ضریب اتلاف که همان ضریب تعدیل ضربه‌گیر است، مدل می‌شود [۲۳]. در نیروی نرمال همچنین اثر چسبندگی<sup>۴۱</sup> لحاظ می‌شود. نیروی چسبندگی نیز که اثر برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی دو ذره در طی تماس است، در اینجا با مدل DMT<sup>۴۲</sup> [۲۴، ۲۸] بیان می‌شود که برای ذرات کوچک با مدول الاستیک بزرگ تقریب خوبی به شمار می‌رود. [۲۶] بنابراین، نیروی نرمال در برخورد دو ذره از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

که در آن  $K_n$  ضریب سفتی فنر نرمال در مدل،  $\delta$  مقدار همپوشانی<sup>۴۳</sup> یا تغییرشکل دو ذره،  $\eta_n$  ضریب تعدیل ضربه‌گیر،  $v_n$  مولفه سرعت نسبی نقطه‌ی تماس در راستای نرمال،  $W_{\text{adh}}$  کار چسبندگی انرژی سطحی موثر سطح دو ذره و  $a_{\text{eff}}$  شعاع موثر دو ذره می‌باشند.

مقدار همپوشانی دو ذره با شعاع‌های  $a_1$  و  $a_2$  که از یکدیگر  $|\vec{r}_1(t) - \vec{r}_2(t)|$  فاصله دارند، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\delta_n(t) = (a_1 + a_2) - |\vec{r}_1(t) - \vec{r}_2(t)| \quad (\text{معادله ۳})$$

کار چسبندگی [۲۹] و شعاع موثر ذرات به ترتیب با معادلات زیر بیان می‌شوند:

$$W_{\text{adh}} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{معادله ۴})$$

<sup>42</sup> Derjaguin, Muller, Toporov

<sup>43</sup> Overlapping

<sup>44</sup> Accumulated Tangential Displacement

<sup>45</sup> Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek

<sup>37</sup> Elastic

<sup>38</sup> Dissipating

<sup>39</sup> Viscous

<sup>40</sup> nonlinear power hertz law

<sup>41</sup> Adhesion

نیروی الکترواستاتیک بین ذرات ناشی از بار سطحی است که در محیط حلال با مکانیزم‌های مختلف ایجاد شده است و یک لایه‌ی مضاعف الکتریکی بر سطح ذرات تشکیل می‌دهد:

$$F_{ele}(r) = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0\kappa \frac{a_1a_2}{a_1+a_2} \left(\frac{k_B T}{zq}\right)^2 \lambda_1\lambda_2 e^{-\kappa(r-a_1-a_2)} \quad (9 \text{ معادله})$$

که در آن  $\epsilon_r$  نفوذپذیری نسبی محیط،  $\epsilon_0$  نفوذپذیری خلا،  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای کلین،  $z$  ظرفیت یون‌های الکترولیت (با فرض الکترولیت متقارن)،  $q$  بار الکترون و  $\kappa$  پارامتر دبی-هوکل هستند.  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  عبارات‌های توابع بدون بعد پتانسیل سطحی و تابعی از پتانسیل زتای ذرات،  $\lambda$  هستند [۳۴]:

$$\lambda = \tanh(qz\zeta/k_B T) \quad (10 \text{ معادله})$$

$\kappa$  نیز با معادله‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z^2q^2n_0}{\epsilon_r\epsilon_0k_B T}} \quad (11 \text{ معادله})$$

که در آن  $n_0$  غلظت حجمی یون‌ها در سوسپانسیون است که به طور تجربی می‌تواند تغییر داده شود و برای کنترل برهم‌کنش بین ذرات استفاده شود.

مقدار شعاع قطع برای نیروی الکترواستاتیک بین ذرات بر اساس طول دبی ( $\lambda_D = \kappa^{-1}$ )  $I_{cutoff}^{ele} = 12\lambda_D$  [۲۱] در نظر گرفته می‌شود.

بخش دیگر برهم‌کنش‌های غیرتماسی بین ذرات از نوع جاذبه‌ی وان‌دروالس است که در معادله‌ی ارائه شده در منابع [۱۶ و ۳۴] وقتی که  $r \rightarrow (a_1+a_2)$  (برای فاصله‌ی سطح به سطح صفر) مقدار نیروی وان‌دروالس و در نتیجه مقدار نیروی DLVO به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. برای حذف این تکینگی، مقدار نیروی وان‌دروالس در فواصل نزدیک مقدار ثابتی در نظر گرفته می‌شود [۱۷]. با توجه به تئوری چسبندگی، وقتی ذرات

به یکدیگر نزدیک می‌شوند و در معرض تماس قرار می‌گیرند اثر نیروی وان‌دروالس به صورت یک نیروی چسبندگی در نظر گرفته می‌شود که در بخش نیروهای تماسی نیز این نیروی چسبندگی لحاظ شد [۲۶]. بدین ترتیب نیروی وان‌دروالس که بین ذرات اعمال می‌شود به صورت اصلاح شده زیر استفاده می‌شود:

$$F_{vdw} = \begin{cases} -2\pi W_{adh} a_{eff} & r \leq \sigma \\ -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{r(4a_1a_2)^3}{(XY)^2} \right] & r > \sigma \end{cases} \quad (12 \text{ معادله})$$

که  $A_H$  ثابت همکر،  $\sigma$  فاصله‌ای که در کمتر از آن نیروی جاذبه ثابت است، و مقادیر  $X$  و  $Y$  با معادلات زیر محاسبه می‌گردند:

$$X = [r - (a_1 + a_2)]^2 + 2[r(a_1 + a_2) - (a_1 + a_2)^2] \quad (13 \text{ معادله})$$

$$Y = [r - (a_1 + a_2)]^2 + 2[r(a_1 + a_2) - (a_1 + a_2)^2] + 4a_1a_2 \quad (14 \text{ معادله})$$

مقدار شعاع قطع  $6a$  نیز برای نیروی وان‌دروالس در نظر گرفته شد،  $I_{cutoff}^{vdw} = 6a$  [۲۱].

## ۲-۲- نیروهای خارجی

در این تحقیق برای وارد کردن اثر سیال از روش ضمنی بر اساس تقریب دینامیک روانکاری سریع<sup>۴۶</sup> (FLD) [۳۶-۳۵] استفاده شده است، که برای سیستم‌های ساده روش دقیق‌تری است و از لحاظ محاسباتی نیز هزینه‌ی کمتری دارد. این روش تمام برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی ذره (شامل نیروی درگ و نیروی براونی) را در برهم‌کنش جفتی بین ذرات اضافه می‌کند [۳۷]. شعاع قطع این برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی نیز بر اساس شعاع ذرات  $I_{cutoff}^{solv} = 3a$  در نظر گرفته می‌شود [۲۱ و ۳۸].

برهم‌کنش بین ذرات و دیواره از نوع دانه‌ای در نظر گرفته شده است به صورتی که وقتی ذره به الکتروود نزدیک می‌شود تمامی نیروهایی که در بخش ۲-۱-۱ معرفی شد از طرف سطح الکتروود به ذره اعمال می‌شوند. اثر میدان خارجی اعمال شده بر



ذرات نیز توسط یک نیروی الکتریکی ثابت به صورت معادله‌ی زیر اضافه می‌شود:

$$F_{\text{field}} = E_{\text{field}} Q \quad (\text{معادله ۱۵})$$

که  $E_{\text{field}}$  میدان الکتریکی در راستای محور  $z$  و  $Q$  بار سطحی ذره کلئیدی است [۳۹].

### ۲-۳- پارامترهای شبیه‌سازی

در این پژوهش، سوسپانسیون حاوی ۱۵۰۰۰ ذره در یک جعبه‌ی مکعبی شبیه‌سازی شد. آرایش اولیه‌ی ذرات در سیستم با توزیع رندوم و تصادفی ذرات در جعبه‌ی شبیه‌سازی و بدون ایجاد همپوشانی با یکدیگر به دست آمد. سرعت اولیه‌ی ذرات نیز مقداری مطابق با دمای محیط در نظر گرفته شد. ابعاد جعبه‌ی شبیه‌سازی بر اساس کسر حجمی ذرات ( $\phi = 0.05$ ) در سوسپانسیون و تعداد ذرات محاسبه گردید. شرایط مرزی در راستاهای  $x$  و  $y$  دوره‌ای قرار داده شده و دیواره  $z=0$  به عنوان الکتروند نشست در نظر گرفته شد. تمامی پارامترهای شبیه‌سازی در جدول ۱ لیست شده‌اند.

### ۳- نتایج و بحث

در پژوهش حاضر فرآیند EPD با تغییر پتانسیل زتای ذرات با استفاده از یک مدل ذره‌ای شبیه‌سازی شده است. چهار سوسپانسیون مختلف از ذرات کلئیدی مشابه ولی با پتانسیل‌های زتا متفاوت  $\{-5, -25, -50, -100\}$  mV، مورد مطالعه قرار گرفتند.

شکل ۱ تصاویر لحظه‌ای نمونه از یکی از سوسپانسیون‌ها تحت فرآیند EPD را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نشست ذرات پس از 2.62 ms کامل شده است. برای بررسی اثر تغییر پتانسیل زتای ذرات بر مشخصات لایه‌ی نشست حاصل شده از فرآیند EPD ابتدا ضخامت نشست برای پتانسیل‌های سطحی مختلف محاسبه شد. برای این منظور از تکنیکی استفاده شد که جعبه‌ی شبیه‌سازی را در راستای محور  $z$  (راستای میدان الکتریکی) به تعدادی جعبه

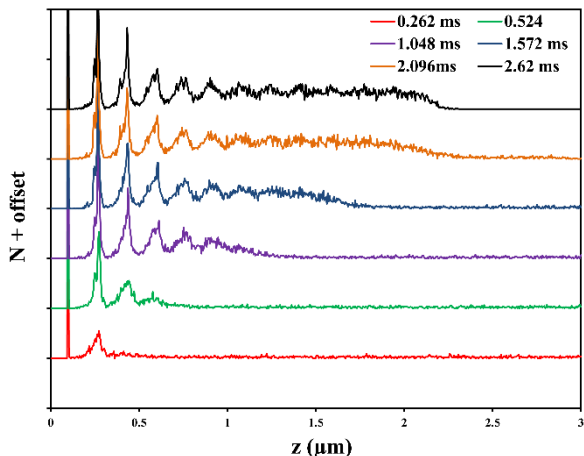
با ارتفاع 50 nm تقسیم کرده و سپس با محاسبه‌ی تعداد ذرات در هر جعبه با روش‌های میانگین‌گیری در زمان‌های مختلف، پروفیل دانسیته‌ی عددی ذرات  $N(z)$  در راستای  $z$ ، را رسم می‌کند [۴۰].

جدول ۱. لیست پارامترهای شبیه‌سازی فرآیند EPD با استفاده از مدل دینامیک ذره‌ای برای بررسی اثر پتانسیل سطحی ذرات.

100×10 <sup>-9</sup> m	شعاع، a
1050 kg/m <sup>3</sup>	دانسیته ذرات، ρ
10 <sup>-21</sup> J	ثابت همکر، A <sub>H</sub>
{-5, -25, -50, -100} mV	پتانسیل زتا، ζ
3.2×10 <sup>8</sup> 1/m	پارامتر دمای هوکل، κ
40	نفوذپذیری نسبی، ε <sub>r</sub>
2.3×10 <sup>-7</sup> C	بار ذرات، Q
5×10 <sup>4</sup> V/m	قدرت میدان الکتریکی، E
10×10 <sup>-9</sup> s	گام زمانی
10 <sup>-4</sup> Pa s	ویسکوزیته دینامیکی، μ
300 K	دما، T
2	ظرفیت یون‌ها، z
0.37 mJ/m <sup>2</sup>	انرژی سطحی ذرات، γ
15000	تعداد ذرات، N
0.05	کسر حجمی، φ
7×10 <sup>-6</sup> m	طول و عرض جعبه شبیه‌سازی، L <sub>xy</sub>
25.6×10 <sup>-6</sup> m	ارتفاع جعبه شبیه‌سازی، L <sub>z</sub>
2.62×10 <sup>-3</sup> s	زمان شبیه‌سازی

شکل ۲ نمودار نمونه  $N(z)$  را برای سوسپانسیون با پتانسیل زتای 25 mV در زمان‌های مختلف در طول فرآیند نشست نمایش می‌دهد. هر کدام از پیک‌های این پروفیل نمایانگر تشکیل یک لایه از ذرات است. با گذشت زمان و تشکیل لایه‌های مختلف، تعداد و شدت این پیک‌ها افزایش می‌یابد و می‌توان لایه‌ی نشست را با توجه به ارتفاعی که در آن نمودار تقریباً افقی می‌شود به دست آورد. برای تعیین ضخامت لایه‌ی نشست پس از کامل شدن فرآیند، پروفیل  $N(z)$  مربوط به لحظه‌ی پایانی را در نظر گرفته و ارتفاع ( $z$ ) نقطه‌ای را که در آن نمودار کاملاً افقی و خط صاف می‌شود را پیدا کردیم. خط کاملاً صاف

واضح است که افزایش ضخامت لایه‌ی نشست با کاهش کسر حجمی ذرات در لایه در شکل ۳ (ب) مطابق است. با افزایش پتانسیل سطحی ذرات از 5 mV به 50 mV کسر فشردگی از 0.574 به 0.562 کاهش می‌یابد و برای پتانسیل سطحی 100 mV ثابت می‌ماند.

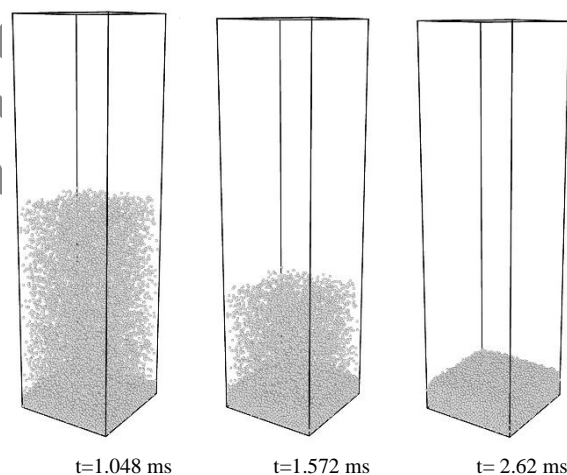


شکل ۲. پروفیل دانسیته‌ی عددی ذرات،  $N(z)$ ، برای سوسپانسیون ذرات با پتانسیل زتای 25 mV در زمان‌های مختلف در طول نشست.

پتانسیل زتای ذرات یکی از پارامترهای مهم کنترل‌کننده‌ی برهم‌کنش بین ذرات است. با توجه با ثابت بودن سایر پارامترهای کنترل‌کننده‌ی برهم‌کنش بین ذرات از قبیل میدان الکتریکی و طول دبابی (ضخامت لایه‌ی مضاعف الکتریکی) تغییرات مشاهده شده مربوط به تغییرات پتانسیل سطحی ذرات است.

پتانسیل سطحی ذرات در سوسپانسیون با استفاده از افزودن عوامل دارای بار یعنی اسیدها و بازها (تغییر pH) و بار جذب شده و پلی‌الکترولیت‌ها به سوسپانسیون قابل کنترل است [۶]. پتانسیل زتای یکی از عوامل مهم در پایداری سوسپانسیون‌های مورد استفاده در فرآیند EPD می‌باشد. در پژوهش تجربی انجام شده درباره‌ی اثر pH (با تغییر پتانسیل سطحی ذرات) روی فرآیند EPD ذرات زیرکونیا پایدار شده با ایتریا [۴۱] پایداری سوسپانسیون اولیه نیز مورد نظر قرار گرفته است. با افزایش پتانسیل سطحی ذرات و دافعه‌ی الکترواستاتیک بیشتر بین آن‌ها پایداری سوسپانسیون افزایش می‌یابد. این بدان معناست که انعقاد<sup>۴۹</sup> ذرات و تشکیل کلاسترها<sup>۵۰</sup> درون سوسپانسیون کاهش

به منزله‌ی بخشی از سوسپانسیون است که کاملاً از ذرات خالی شده است. به طور مثال برای نمودار شکل ۲ ضخامت 2.252  $\mu\text{m}$  برای پروفیل مربوط به زمان 2.62 ms قابل شناسایی است. به همین صورت، ضخامت لایه‌ی نشست برای سه سوسپانسیون دیگر نیز تعیین گردید. شکل ۳ تغییرات ضخامت لایه‌ی نشست،  $\delta$ ، و دانسیته‌ی لایه،  $\phi_w$  را با پتانسیل زتای ذرات نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳ (الف) با افزایش پتانسیل زتای ذرات از 5 mV به 50 mV ضخامت لایه‌ی نشست مرطوب افزایش می‌یابد و سپس با افزایش پتانسیل زتا به 100 mV تقریباً ثابت می‌ماند. از آنجا که تعداد ذرات برای همه‌ی سوسپانسیون‌ها ثابت است، محاسبه‌ی دانسیته‌ی لایه‌ی نشست مرطوب بلافاصله پس از نشست نشان می‌دهد که تغییرات پتانسیل سطحی چگونه بر کسر حجمی<sup>۴۸</sup> ذرات تاثیر می‌گذارند.

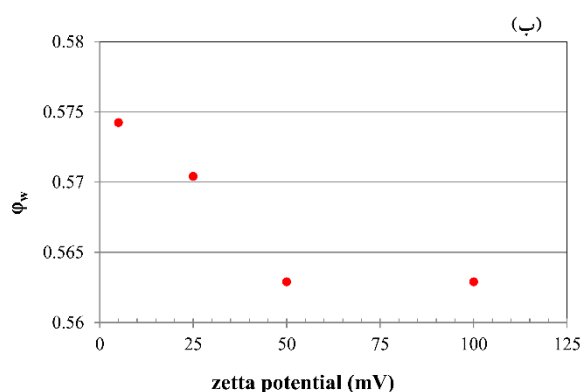
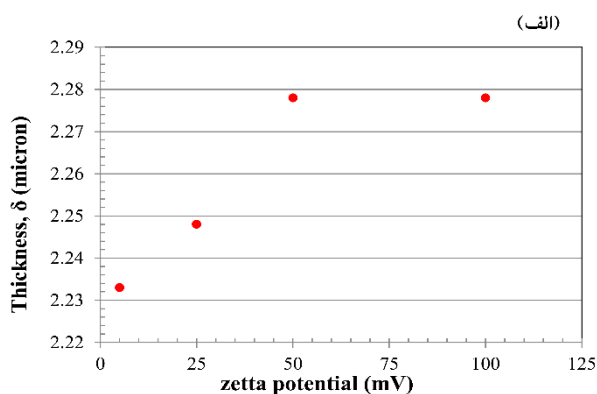


شکل ۱. تصاویر لحظه‌ای از شبیه‌سازی فرآیند EPD

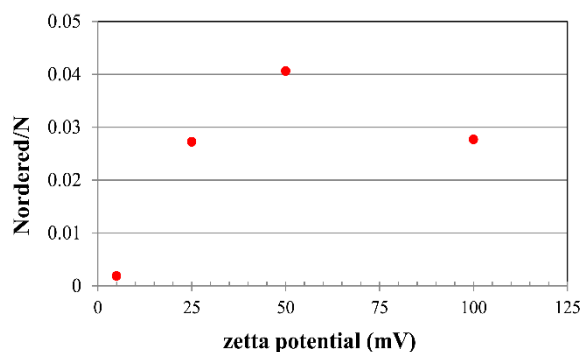
سوسپانسیون کلئیدی از ذرات با پتانسیل زتای 25 mV در سه زمان مختلف در طول نشست.

کسر حجمی نهایی لایه‌ی نشست مرطوب به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\phi_w = \frac{4a^3 N}{3L_{xy} \delta} \quad (\text{معادله ۱۵})$$



شکل ۳. (الف) ضخامت و (ب) کسر فشردگی محاسبه شده برای لایه‌ی نشست مرطوب حاصل از سوسپانسیون ذرات با پتانسیل‌های زتای متفاوت.



شکل ۴. کسر ذرات در نواحی منظم بر حسب پتانسیل زتا ذرات در فرآیند EPD.

طبق نتایج شبیه‌سازی و تجربی که گزارش شده است، با افزایش برهم‌کنش دافعه الکترواستاتیک و پتانسیل زتای ذرات کلونیدی، با رانش ذرات به مکان‌های مرجح، جایابی ذرات در لایه‌ی نشست در مکان‌های منظم افزایش می‌یابد. به عبارتی نیروی دافعه بین ذرات زمان کافی برای ذرات فراهم می‌سازد که در مکان‌های مرجح ترمودینامیکی قرار بگیرند که منجر به

می‌یابد و تشکیل ساختارهای با فشردگی بالاتر در لایه‌ی نشست افزایش می‌یابد [۴۲]. در پژوهش حاضر ساختار سوسپانسیون اولیه کاملاً پایدار در نظر گرفته شده و لایه‌نشانی در زمان کوتاه صورت گرفته است، در نتیجه امکان انعقاد و بهم چسبندگی ذرات قبل از نشست و درون سوسپانسیون وجود ندارد. بنابراین، دیده می‌شود که در پتانسیل‌های سطحی پایین‌تر و دافعه‌ی الکترواستاتیک کمتر بین ذرات، لایه‌ی نشست حاصل شده متراکم‌تر است و در نتیجه ضخامت لایه نیز کمتر خواهد بود. اثر پتانسیل زتا بررسی شده در پژوهش حاضر مشابه افزایش ضخامت لایه‌ی مضاعف الکتریکی است که در شبیه‌سازی مشابهی از فرآیند EPD [۲۱] صورت گرفته است. گزارش شده است که در مقادیر پایین‌تر ضخامت لایه‌ی مضاعف الکتریکی به علت دافعه‌ی کمتر بین ذرات کلونیدی، ذرات می‌توانند در آرایش‌های متراکم‌تری قرار بگیرند [۲۱]. نتایج پژوهش حاضر نیز وابستگی فشردگی ساختار با نحوه‌ی برهم‌کنش بین ذرات را تأیید می‌کند.

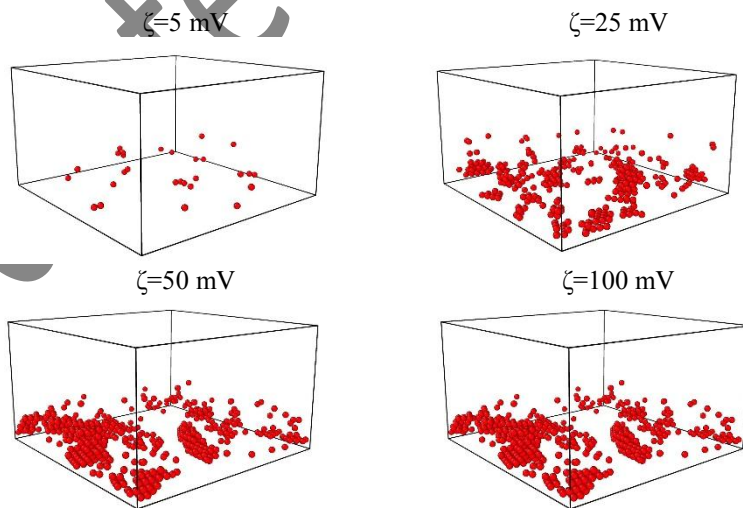
قدم بعدی در این پژوهش بررسی اثر پتانسیل زتا ذرات بر میزان نظم ساختاری لایه‌ی نشست است. برای بررسی ساختار ذرات در لایه‌ی نشست و تعیین نواحی منظم و نامنظم در لایه‌ی نشست بایستی ساختار موضعی در اطراف هر ذره تعیین شود. برای این منظور از آنالیز همسایه‌های مشترک (CNA) استفاده می‌شود [۴۳-۴۵]. روش مذکور یکی از روش‌های رایج برای شناسایی آرایش سه بعدی ذرات و اتم‌ها در ساختار است. به وسیله این آنالیز نواحی منظم ساختار شناسایی شده و تعداد ذرات در این نواحی نیز تعیین می‌شوند. نمودار شکل ۴ نسبت تعداد ذرات در نواحی منظم به نواحی نامنظم،  $N_{ordered}/N$  را برای لایه‌ی نشست از ذرات با پتانسیل زتای متفاوت را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، با افزایش پتانسیل سطحی ذرات از 5 mV به 50 mV،  $N_{ordered}/N$  افزایش پیدا کرده و با افزایش بیشتر پتانسیل به 100 mV کاهش می‌یابد. علیرغم اینکه در این شبیه‌سازی‌ها از میدان الکتریکی قوی برای لایه‌نشانی استفاده شده است اما تغییر پتانسیل زتا بر میزان نواحی منظم در لایه‌ی نشست تأثیرگذار است. در شکل ۵ تصاویر لایه‌ی نشست پایانی که تنها شامل ذرات نواحی منظم است، نشان داده شده است. در این تصاویر اختلاف تعداد ذرات منظم لایه‌ی نشست از ذرات با پتانسیل 50 mV با دیگر مقادیر پتانسیل مشهود است.

یک ساختار منظم می‌شود. نتایج شکل ۵ در این پژوهش نشان می‌دهد که برای این افزایش دافعه یک حد بهینه وجود دارد. به طوری که در پتانسیل زتای 50 mV شاهد بیشترین میزان نظم هستیم. در حالی که در پتانسیل زتای 100 mV که یک مقدار حدی بالا محسوب می‌شود، این نظم مجددا کاهش یافته است. مقدار بالای پتانسیل زتا مانع از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر شده و جایابی ذرات را دشوار می‌سازد.

طبق نتایج تجربی [۴۴] و نیز شبیه‌سازی فرآیند EPD [۲۱] آرایش ذرات در سطح الکتروود نیز در تعیین میزان نظم نشست در لایه‌های بعدی تاثیر گذار است. بنابراین، در این پژوهش نیز تک لایه‌ی ذرات در فصل مشترک لایه نشست/الکتروود مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ آرایش ذرات در سطح الکتروود را برای چهار مقدار متفاوت پتانسیل زتای ذرات نشان می‌دهد. ذرات در این لایه بر طبق عدد همسایگی دو بعدی (تعداد همسایه‌ها در دو بعد) به دامنه‌های مشخصی قابل تفکیک هستند. دامنه‌های با ذرات آبی رنگ و سبز رنگ شامل ذرات با عدد همسایگی به ترتیب ۶ و ۴ هستند. دامنه‌های قرمز رنگ با ذرات با عدد همسایگی ۵ مرز بین دامنه‌های ذکر شده در قبل هستند. همانطور که دیده می‌شود آرایش ذرات در لایه‌ی اول به آرایش

در مقدار پتانسیل زتای 25 mV تعداد ذرات در مرزها کاهش یافته است ولی دامنه‌های چهارطرفه و شش طرفه با اندازه‌های نسبتاً کوچکی (شکل ۶) دیده می‌شوند. در مقدار پتانسیل زتای 50 mV که در شکل ۵ بیشترین میزان نظم را نشان می‌دهد، مرزها نسبتاً باریک شده‌اند و دامنه‌های چهارتایی و شش‌تایی با اندازه‌ی نسبتاً بزرگی قابل شناسایی هستند.

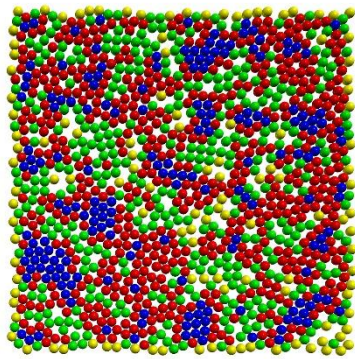
شکل ۵. تصاویر پرسپکتیو از جعبه‌ی شبیه‌سازی که تنها دامنه‌های منظم را در لایه‌ی نشست نهایی برای پتانسیل‌های زتای مختلف نمایش می‌دهد.



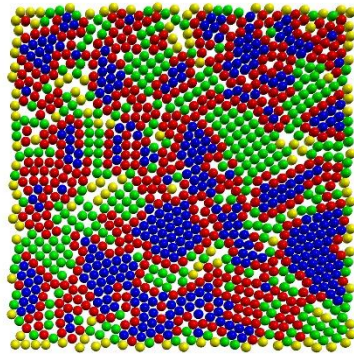
شکل ۵. تصاویر پرسپکتیو از جعبه‌ی شبیه‌سازی که تنها دامنه‌های منظم را در لایه‌ی نشست نهایی برای پتانسیل‌های زتای مختلف نمایش می‌دهد.

$\zeta=5\text{ mV}$

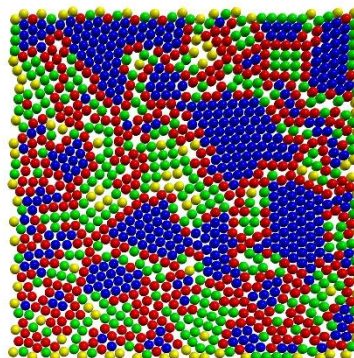
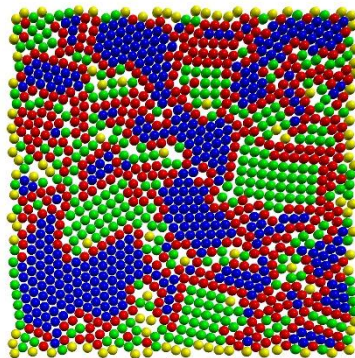
$\zeta=25\text{ mV}$



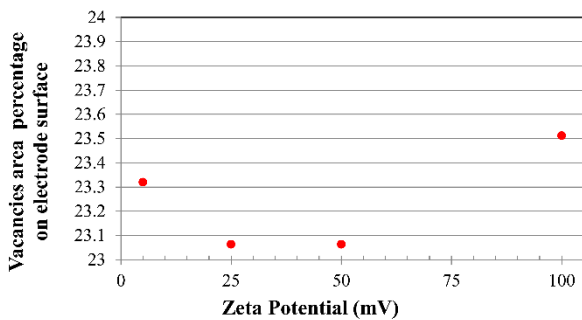
$\zeta=50$  mV



$\zeta=100$  mV



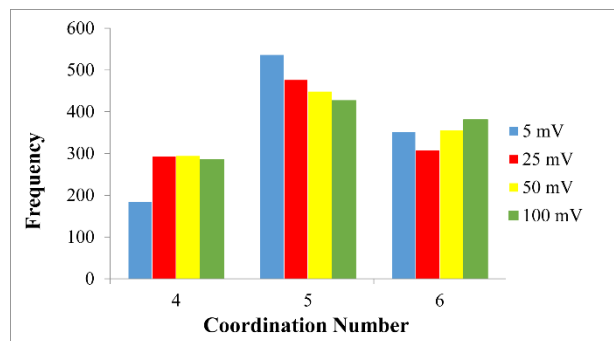
شکل ۶. آرایش ذرات در سطح الکتروود برای مقادیر مختلف پتانسیل زتا که در آن ذرات بر اساس عدد همسایگی در دو بعد رنگ آمیزی شده‌اند (آبی: عدد همسایگی ۶، قرمز: عدد همسایگی ۵، سبز: عدد همسایگی ۴ و زرد: عدد همسایگی کمتر از ۴).



شکل ۸. درصد مساحت جاهای خالی بر سطح الکتروود برای ذرات با پتانسیل زتای متفاوت.

الکتروود در شکل ۸ جستجو کرد. طبق این نمودار برای مقدار پتانسیل زتای 100 mV بیشترین درصد جاهای خالی مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که افزایش پتانسیل زتا در ابتدا باعث کاهش درصد فضای خالی در سطح الکتروود می‌شود که این امر به دنبال آرایش منظم‌تر ذرات در سطح الکتروود رخ می‌دهد. اما در ادامه پتانسیل زتای بیشتر به معنی دشواری قرار گرفتن ذرات

با دقت در هیستوگرام شکل ۷ دیده می‌شود که برای مقادیر پتانسیل زتا 50 mV و 100 mV توزیع دانه‌ها و ذرات در مرز دانه‌ها تقریباً مشابه است در صورتی که در شکل ۵ برای پتانسیل زتای 100 mV کاهش در مقدار نظم ذرات در لایه نشست نسبت به پتانسیل زتای 50 mV مشاهده شد. دلیل این تفاوت را می‌توان در تغییرات درصد فضاهای خالی بر سطح



شکل ۷. توزیع عدد همسایگی ذرات بر سطح الکتروود (لایه اول نشست) برای مقادیر متفاوت پتانسیل زتای ذرات نشست داده شده.

## منابع:

1. Obregón, S., Amor, G., Vázquez, A., "Electrophoretic deposition of photocatalytic materials", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 269, (2019), 236–255. doi: 10.1016/j.cis.2019.05.003.
2. Atiq Ur Rehman, M., Chen, Q., Braem, A., Shaffer, M. S. P., Boccaccini, A. R., "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes: recent progress and remaining challenges", *International Materials Reviews*, Vol. 66, No. 8, (2020), 533-562. doi: 10.1080/09506608.2020.1831299.
3. Chavez-Valdez, A., Shaffer, M. S. P., Boccaccini, A. R., "Applications of graphene electrophoretic deposition. A review", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, No. 6, (2013), 1502–1515. doi: 10.1021/jp3064917.
4. Boccaccini, A. R., Keim, S., Ma, R., Li, Y., Zhitomirsky, I., "Electrophoretic deposition of biomaterials", *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 7, No. (2010). doi: 10.1098/rsif.2010.0156.focus.
5. Sikkema, R., Baker, K., Zhitomirsky, I., "Electrophoretic deposition of polymers and proteins for biomedical applications", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 284, (2020), 102272. doi: 10.1016/j.cis.2020.102272.
6. Besra L., Liu, M., "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)", *Progress in Materials Science*, Vol. 52, No. 1, (2007), 1–61. doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
7. Ghashghaie, S., Marzbanrad, E., Raissi, B., Zamani, C., Riahifar, R., "Effect of Low Frequency Electric Field Parameters on Chain Formation of ZnO Nanoparticles for Gas Sensing Applications", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, No. 6, (2012), 1843–1850. doi: 10.1111/J.1551-2916.2012.05133.X.
8. Fattison, M., Domingos, R. F., Wilkinson, K. J., Tufenkji, N., "Deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles onto silica measured using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring", *Langmuir*, Vol. 25, No. 11, (2009), 6062–6069. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la804091h>
9. Dor, S., Rühle, S., Ofir, A., Adler, M., Grinis, L., Zaban, A., "The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticle agglomerates", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 342, No. 1–3, (2009), 70–75. doi: 10.1016/J.COLSURFA.2009.04.009.
10. Escribano, J. A., Gonzalo-Juan, I., Sanchez-Herencia, A. J., Ferrari, B., "AFM Characterization of the Nanoparticles Arrangement by Electrophoretic Deposition", *Key Engineering Materials*, Vol. 507, (2012), 61–66. doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.507.61.
11. Cerbelaud, M., Videcoq, A., Abélard, P., Fagnoux, C., Rossignol, F., Ferrando, R., "Self-Assembly of Oppositely Charged Particles in Dilute Ceramic Suspensions: Predictive Role of Simulations", *Soft Matter*, Vol. 6, No. 2, (2010), 370–382. doi: 10.1039/b908671d.
12. Barrett, D. J., Linley, M. D., Best, S. M., Cameron, R. E., "Fabrication of free standing collagen membranes by pulsed-electrophoretic deposition", *Biofabrication*, Vol. 11, No. 4, (2019), 045017. doi: 10.1088/1758-5090/AB331D.
13. Moritz K., Moritz, T., "ZrO<sub>2</sub> ceramics with aligned pore structure by EPD and their characterisation by X-ray computed tomography", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1203–1209. doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.05.034.
14. Pascall, A. J., Sullivan, K. T., Kuntz, J. D., "Morphology of electrophoretically deposited films on electrode strips", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, No. 6, (2013), 1702–1707. doi: 10.1021/jp306447n.
15. Keller, F., Nirschl, H., Dörfler, W., Woldt, E., "Efficient numerical simulation and optimization in electrophoretic deposition processes", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, No. 9, (2015), 2619–2630. doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2015.02.031.
16. Hong, C. W., "New concept for simulating particle packing in colloidal forming processes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 10, (1997), 2517–2524. doi: 10.1111/J.1151-2916.1997.TB03153.X.
17. Hong, C. W., "From Long-Range Interaction to Solid-Body Contact Between Colloidal Surfaces During Forming", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, No. 14, (1998), 2159–2167. doi: 10.1016/S0955-2219(98)00115-0.
18. Dodange, S., Riahifar, R., Raissi, B., Yaghmaee, M. S., Alhaji, A., "Heterocoagulation simulation of nano alumina and silica particle

در فواصل نزدیک تر است که باعث افزایش میزان فضای خالی در سطح الکتروود می‌گردد.

## ۴- نتیجه گیری:

در این پژوهش فرآیند لایه‌نشانی الکتروفوریتیک ذرات با پتانسیل‌های زتای متفاوت با استفاده از یک مدل دینامیک ذره‌ای که برهم‌کنش بین ذرات مجزا را مدل می‌کند، مورد مطالعه قرار گرفت. چهار سوسپانسیون مختلف از ذرات کلونیدی مشابه ولی با پتانسیل‌های زتا متفاوت  $\{-5, -25, -50, -100\}$  mV با کسر حجمی 0.05 تحت میدان الکتریکی ثابت قرار گرفته و لایه‌ی نشست به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که خواص و نحوه‌ی نشست ذرات مستقیماً به نحوه‌ی برهم‌کنش بین ذرات ارتباط دارد، با تغییر پتانسیل زتا تغییرات در ضخامت لایه‌ی نشست و ساختار چینش ذرات در لایه‌ی نشست مشاهده شد. با افزایش پتانسیل زتای ذرات از 5 mV به 50 mV ضخامت لایه‌ی نشست مرطوب افزایش یافت و سپس با افزایش پتانسیل سطحی به 100 mV تقریباً ثابت ماند. بررسی‌های ساختاری نشان داد که لایه‌ی نشست با ذرات 50 mV بیشترین میزان نظم را از خود نشان داد که این امر به واسطه‌ی افزایش برهم‌کنش دافعه الکترواستاتیکی است که باعث جایابی ذرات در مکان‌های منظم در لایه‌ی نشست می‌گردد. در حالی که در پتانسیل زتای 100 mV مقدار بالای پتانسیل زتا مانع از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر شده و جایابی ذرات را دشوار می‌سازد. آرایش ذرات در سطح الکتروود نیز برای پتانسیل زتای 50 mV نسبت به سایر پتانسیل‌ها از نظم بیشتری برخوردار است. دافعه‌ی بین ذرات احتمال قرارگیری ذرات در ساختارهای منظم‌تر را افزایش می‌دهد اما برای پتانسیل زتای 50 mV در مقایسه با 100 mV ساختار منظم‌تر و وجود عیوب (جاهای خالی) کمتر در سطح الکتروود منجر به نظم بیشتر در تشکیل لایه‌های بعدی می‌شود.

## سپاسگزاری:

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه مواد و انرژی به خاطر همکاری و در اختیار قرار دادن کامپیوترهای محاسباتی کمال تشکر و قدردانی را دارند.

- <https://docs.lammps.org/Manual.html>
41. Xu, H., Shapiro, I. P., Xiao, P., "The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, No. 5, (2010), 1105–1114. doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.021](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.021)
  42. Krüger, H. G., Knotz, A., Schindler, U., Kern, H., Boccaccini, A. R., "Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 3, (2004), 839–844. doi: [10.1023/B:JMASC.0000012912.96350.d2](https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000012912.96350.d2)
  43. Faken D., Jónsson, H., "Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics", *Computational Materials Science*, Vol. 2, No. 2, (1994), 279–286. doi: [10.1016/0927-0256\(94\)90109-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(94)90109-0)
  44. Trau, M., Seville, D. A., Aksay, I. A., "Field-Induced Layering of Colloidal Crystals", *Science*, Vol. 272, No. 5262, (1996), 706–709. doi: [10.1126/SCIENCE.272.5262.706](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.272.5262.706)
  45. Honeycutt J. D., Andersen, H. C. , "Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, No. 19, (1987), 4950–4963. doi: [10.1021/j100303a014](https://doi.org/10.1021/j100303a014)
- dispersion using discrete element method", *International Journal of Materials Research*, Vol. 113, No. 4, (2022), 259–270. doi: [10.1515/IJMR-2020-8123](https://doi.org/10.1515/IJMR-2020-8123)
19. Cordelair J., Greil, P., "Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition", *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, No. 3, (2004), 1017–1021. doi: [10.1023/B:JMASC.0000012935.48724.7f](https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000012935.48724.7f)
  20. Park, J. S., Saintillanb, D., "Direct numerical simulations of electrophoretic deposition of charged colloidal suspensions" *Key Engineering Materials*, vol. 507, (2012). 47–51, doi: [10.4028/www.scientific.net/KEM.507.47](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.507.47)
  21. Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale Particle-Based Model of Electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030–D3035. doi: [10.1149/2.0161511jes](https://doi.org/10.1149/2.0161511jes)
  22. Ma, J., Cheng, W., "Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition", *Materials Letters*, Vol. 56, No. 5, (2002), 721–727, doi: [10.1016/S0167-577X\(02\)00602-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00602-X)
  23. Flores P., Lankarani, H. M., *Contact Force Models for Multibody Dynamics*, Vol. 226. Cham: Springer International Publishing, (2016). doi: [10.1007/978-3-319-30897-5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30897-5)
  24. Thornton, C., *Granular Dynamics, Contact Mechanics and Particle System Simulations: A DEM study*, Vol. 24. Springer International Publishing, (2015). doi: [0.1007/978-3-319-18711-2](https://doi.org/0.1007/978-3-319-18711-2)
  25. Cundall P. A., Strack, O. D. L., "A discrete numerical model for granular assemblies", *Géotechnique*, Vol. 29, No. 1, (1979). 47–65. doi: [10.1680/geot.1979.29.1.47](https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47)
  26. J. S. Marshall and S. Li, *Adhesive particle flow: A discrete-element approach*, Cambridge University Press, (2012). doi: [10.1017/CBO9781139424547](https://doi.org/10.1017/CBO9781139424547)
  27. Hertz, H., "Über die Berührung fester elastischer Körper", *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, Vol. 92, (1881), 156–171. <https://www.degruyter.com/journal/kev/crll/html?lang=de>.
  28. Derjaguin, B. V., Muller, V. M., Toporov, Y. P., "Effect of contact deformations on the adhesion of particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 53, No. 2, (1975). 314–326. doi: [10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1)
  29. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd Edition, Elsevier, (2011). doi: [10.1016/C2011-0-05119-0](https://doi.org/10.1016/C2011-0-05119-0)
  30. Ringl C., Urbassek, H. M., "A LAMMPS implementation of granular mechanics: Inclusion of adhesive and microscopic friction forces", *Computer Physics Communications*, Vol. 183, No. 4, (2012), 986–992. doi: [10.1016/j.cpc.2012.01.004](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.01.004)
  31. Thorsten, P., Schwager, T., *Computational Granular Dynamics*, Springer Berlin, Heidelberg, (2005). doi: [10.1007/3-540-27720-X](https://doi.org/10.1007/3-540-27720-X)
  32. Derjaguin B., Landau, L., "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Progress in Surface Science*, Vol. 43, No. 1-4, (1993), 30–59. doi: [10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
  33. Verwey, E. J. W., "Theory of the stability of lyophobic colloids", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 51, No. 3, (1947), 631–636. doi: [10.1021/j150453a001](https://doi.org/10.1021/j150453a001)
  34. Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., *Particle Deposition and Aggregation*, edited by Williams R. A., Elsevier, (1995). <https://www.elsevier.com/books/>
  35. Kumar A., Higdon, J. J. L., "Origins of the anomalous stress behavior in charged colloidal suspensions under shear", *Physical review E: Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, Vol. 82, No. 5, (2010), 051401. doi: [10.1103/PhysRevE.82.051401](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051401)
  36. Ball R. C., Melrose, J. R., "A simulation technique for many spheres in quasi-static motion under frame-invariant pair drag and Brownian forces", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 247, No. 1–4, (1997), 444–472. doi: [10.1016/S0378-4371\(97\)00412-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(97)00412-3)
  37. Bolintineanu, D. S., Grest, G. S., Lechman, J. B., Pierce, F., Plimpton, S. J., Schunk, P. R., "Particle dynamics modeling methods for colloid suspensions", *Computational Particle Mechanics*, Vol. 1, No. 3, (2014), 321–356. doi: [10.1007/s40571-014-0007-6](https://doi.org/10.1007/s40571-014-0007-6)
  38. Bybee M. D., *Hydrodynamic simulations of colloidal gels: Microstructure, dynamics, and rheology*, University of Illinois at Urbana-Champaign, (2009).
  39. Giera, B., Zepeda-Ruiz, L. A., Pascall, A. J., Kuntz, J. D., Spadaccini, C. M., Weisgraber, T. H., "Mesoscale Particle-Based Model of Electrophoresis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 11, (2015), D3030–D3035. doi: [10.1149/2.0161511jes](https://doi.org/10.1149/2.0161511jes).
  40. Plimpton, S., "LAMMPS documentation", Available at: