

بررسی خواص حفاظت فوتوکاتدی پوشش TiO_2/WO_3 تهیه شده به روش سل-ژل

علیرضا دوستی^{۱*}، بهروز شایق بروجنی^۲ و رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۳

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مواد، گرایش خوردگی و حفاظت فلزات، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

^۲ استادیار، عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد

^۳ دانشیار، عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

تاریخ ثبت اولیه: ۹۳/۳/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۶/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۶/۲۲

چکیده

تیتانیا (اکسید تیتانیوم) یکی از ترکیباتی است که تحت تاثیر طیف ماوراء بنفش نور طبیعی فوتوکاتیو می شود. دیده شده که افزایش اکسید تنگستن این خاصیت را در برابر نورهای مصنوعی بهبود می بخشد. در این پژوهش، سل تیتانیوم با استفاده از پیش ماده آلکوکسیدی تهیه و سدیم تنگستات دی هیدراته به عنوان پیش ماده اکسید تنگستن در درصدهای مختلف به آن اضافه گردید. سل آماده شده به روش غوطه وری روی زیرلایه فولاد L316 پوشش داده شد. بررسی ساختار بلوری و مورفولوژی سطح پوشش ها به ترتیب توسط آنالیزهای XRD و FE-SEM انجام گرفت. از آنالیز (FTIR) جهت بررسی پیوندهای موجود در ساختار پوشش استفاده شد. جهت بررسی خواص حفاظت کنندگی فوتوکاتدی پوشش ها از آزمایش های پتانسیومتری و پلاریزاسیون تافل استفاده گردید. بررسی الگوهای XRD نشان داد که ورود اکسید تنگستن به ساختار تیتانیا اندازه بلورهای آن را کاهش داده است. از سوی دیگر تصاویر FE-SEM دلالت بر آن دارد که افزودن اکسید تنگستن باعث یکنواختی بیشتر ساختار نانوذرات اکسید تیتانیوم شده است. بررسی طیف سنجی مادون قرمز وجود پیوند بین Ti-O و W-O را تایید نمود. نتایج حاصل از آزمایش های پتانسیومتری نشان داد که افزودن اکسید تنگستن در درصدهای مختلف وزنی باعث بهبود خواص فوتوکاتدی پوشش اکسید تیتانیوم شده است.

کلمات کلیدی: حفاظت فوتوکاتدی، سل ژل، تیتانیوم دی اکسید، اکسید تنگستن.

Investigation of Photocathodic Protection Properties of TiO_2/WO_3 Coatings Prepared by Sol-Gel

Alireza Doosti^{*1}, Behrooz Shayegh Boroujeny² and Reza Ebrahimi Kahrizangi³

¹MSc Student of Islamic Azad University, Najaf Abad Branch, Department of Materials Engineering

²Assistant Professor of Shahre Kord University, Department of Materials Engineering

³Associate Professor of Islamic Azad University, Najaf Abad Branch, Department of Materials Engineering

Abstract

Titania (titanium oxide) is one the compositions that is photo-activated under UV radiation. It is shown the adding of tungsten oxide improves this property at the artificial light. In this research, the titanium sol was made by alkoxide precursor. Sodium tungstate di-hydrate was used as tungsten oxide precursor. Sodium tungstate di-hydrate was added to titanium sol in different percentage. Dip-coating method was used by means of preparation of coatings on 316L stainless steel substrate. Crystal structure and morphology of the coatings was investigated by XRD and FE-SEM, respectively. Bound characterization of coatings was carried out by FTIR. Potentiometry method and tafel polarization tests were used to characterization of photocathodic protection properties of coatings. The XRD results showed that the entrance of tungsten oxide into titania structure decreases its crystallites size. In the other hand, the FE-SEM results indicated that the tungsten oxide addition improves the coatings morphology. The bond between the Ti-O and W-O have confirmed by FTIR investigations. In addition, it was observed that the increase of weight percentage of tungsten oxide improves the photocathodic protection properties of coatings.

Keywords: Titanium Oxide, Tungsten Oxide, Sol-Gel, Nano composite coating.

*عهده دار مکاتبات

۱- مقدمه

شدن مقادیر مختلف اکسید تنگستن به پوشش اکسید تیتانیوم و بررسی خواص حفاظت فوتوکاتدی انجام نشده است. در این تحقیق پوشش های تیتانیومی دارای مقادیر مختلف اکسیدتنگستن بر روی فولاد زنگ نزن L316 به روش سل ژل ایجاد شده و سپس رفتار الکتروشیمیایی آنها در تاریکی و در حضور طیف ماورای بنفش و در محلول آب نمک مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف اصلی معرفی آندهای تیتانیاتنگستن برای استفاده در سیستم های حفاظت فوتوکاتدی است.

۲- نحوه آزمایش

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از تیتانیوم ایزوپروپوکساید به عنوان پیش ماده با درجه خلوص ۹۷ درصد، سدیم تنگستانات دی هیدراته با درجه خلوص ۹۹ درصد و اتانول با درجه خلوص ۹۹/۹ که همگی محصولات شرکت مرک (Merck, Germany) بودند استفاده شد. از اسیداستیک با خلوص ۸۵ درصد (Merck, Germany) و اسید کلریدریک با خلوص ۶۳ درصد (Merck, Germany) به منظور کنترل pH حدود ۳ استفاده شد [۸].

۲-۲- ایجاد پوشش های نانو کامپوزیتی اکسید

تیتانیوم- اکسید تنگستن

برای تولید سل اکسیدتیتانیوم ابتدا ۰/۴ مول اسیداستیک (۲۲ cc) با ۰/۱ مول استیل استون (CC ۱۰/۲) را مخلوط کرده و سپس در حین همزدن به آرامی به ۰/۱ مول ایزوپروپوکسیدتیتانیوم (CC ۳۰) اضافه شدند. سپس سل به مدت ۱ ساعت روی همزن قرار گرفت تا پیش ماده با اسیدها به خوبی واکنش دهد. پس از آن ۰/۶۵ مول آب مقطر (CC ۱۱/۷) و ۰/۲۷ مول اتانول (CC ۱۵/۷) را مخلوط کرده و خیلی آرام به ماده مورد نظر اضافه شدند. در پایان چند قطره اسیدکلریدریک به سل اضافه شد تا pH سل به محدوده ۳-۳/۵ برسد. در نهایت ظرف حاوی سل به مدت ۱۵ ساعت روی همزن قرار گرفت تا سل شفاف و پایدار تشکیل شود.

بررسی ها نشان داده که پوشش اکسیدتیتانیوم و مواد پایه آن گزینه های مناسبی برای حفاظت فوتوکاتدی فلزات هستند. این پوشش ها قادرند تحت تابش طیف ماورای بنفش (UV) از خود زوج الکترون حفره تولید نمایند. الکترون ها می توانند به درون فلز در تماس با پوشش انتقال یافته و با کاهش پتانسیل الکتریکی، از آن در مقابل خوردگی محافظت نمایند. آندهای فدا شونده معروفی نظیر روی نیز دقیقاً همین عمل را در سیستم های حفاظت کاتدی انجام می دهند ولی برخلاف آندهای فدا شونده، پوشش های TiO_2 به عنوان فوتوآندهای غیر فدا شونده عمل می کنند، چون در این نوع حفاظت واکنش آندی تجزیه TiO_2 نبوده بلکه تجزیه آب و یا جذب ترکیبات آلی توسط حفره های تولید شده طی تابش نور عامل اصلی تولید الکترون می باشد. تنها مشکل موجود، ترکیب مجدد (الکترون و حفره) در پوشش خالص TiO_2 است که کاربرد آن را در شرایط تاریک و عدم حضور نور محدود می سازد. این عیب را می توان توسط زوج نمودن آن با نیمه هادی دیگری که دارای سطح انرژی متفاوتی بوده و قادر است فرآیند ترکیب مجدد بار را کاهش دهد، مرتفع نمود [۱-۴]. شارژ های حاصله می توانند در تاریکی رها شده، پتانسیل را منفی تر نموده و باعث حفاظت کاتدی گردند. بر اساس این تئوری، در پژوهش های قبلی اثر کامپوزیت کردن اکسیدتیتانیوم با WO_3 بررسی شده است. در تحقیقی که توسط تانسوما و همکارانش صورت گرفت از این ماده برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی در تاریکی استفاده شد [۵]. همچنین کوپل های موفق مختلفی از TiO_2 با ترکیباتی نظیر SnO_2 [۶] یا CeO_2 [۷] تهیه شده که توانسته اند پتانسیل پلاریزاسیون (EP) فلز پایه را در زمان قطع نور در $V - 0/2$ نگهداری کنند. با این حال هنوز EP نسبتاً بالا بوده و برای حفاظت کاتدی فلزات کافی نیست و مطمئن بودن از اینکه خوردگی در این شرایط اتفاق نمی افتد قدری مشکل به نظر می رسد. به دلیل وجود ترک ها و عیوب در پوشش ها، دانسیته جریان های بالا در نواحی کوچک رو باز باعث تخریب موضعی پایه فلزی مورد حفاظت شده و باعث شیفت پیدا نمودن EP به سمت مقادیر منفی می گردد. لذا تاکنون پژوهشی در رابطه با اضافه

مورفولوژی پوشش‌های تهیه شده پس از سرد شدن در کوره توسط میکروسکوپ الکترونی با گسیل میدانی FE-SEM Hitachi S4160 (Cold Field Emission) و ساختار فازی آن‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (Philips) در شرایط کاری ۴۰KV و ۳۰mA، در محدوده ۹۰-۱۰ θ و محفظه‌ی نگهداری نمونه از جنس آلومینیوم، با لامپ مس ($k\alpha = 1/54.0598$) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از طیف سنجی مادون قرمز (FTIR-6309 JASCO-Japan) جهت بررسی پیوندهای موجود در پوشش استفاده گردید.

آزمون‌های پلازماسیون دینامیک تافل و پتانسیومتری بر اساس سیستم سه الکترودی صورت گرفت و اندازه‌گیری را با دستگاه پتانسیواستات مدل Parstat 2273 A انجام شد. الکتروود مرجع از نوع کالومل اشباع (SCE)، الکتروود کمکی گرافیت و الکتروود کاری فولاد L316 با سطح در معرض ۱ سانتی‌متر مربع استفاده شد. تمام پتانسیل‌های ارائه شده و نتایج، با الکتروود مرجع کالومل ارزیابی شد. محدوده پتانسیل انتخابی ۲۵۰- تا ۵۰۰ میلی‌ولت نسبت به کالومل اشباع و نرخ روبش ۱mv/s و دمای آزمایش را دمای اتاق در نظر گرفته شد. زمان غوطه‌وری نمونه را برای رسیدن به حالت تعادل توسط آزمایش E vs T مشخص گردید و زمان ۳۰ دقیقه انتخاب شد. از نرم افزار corr view جهت استخراج I_{cor} ، β_{cor} و β_{a} استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل (۱) الگوهای پراش پرتو x، برای پوشش‌های سنتز شده با نسبت‌های مختلف اکسیدتیتانیوم/اکسیدتنگستن، لایه نشانی شده بر روی زیرلایه‌های فولاد زنگ نزن L316 که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت شده‌اند، آورده شده است.

سپس به مقدار ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد وزنی سدیم‌تنگستات‌دی‌هیدراته به سل مورد نظر اضافه شد و محلول به مدت ۱۰ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا سل پایدار تشکیل شود.

۳-۲- آماده‌سازی و نحوه پوشش‌دهی

فولاد زنگ نزن L316 که علاوه بر کاربردهای مهندسی به عنوان ماده زیستی نیز کاربردهای فراوانی دارد، برای سطح زیرین پوشش انتخاب گردید. اعمال پوشش بر روی نمونه‌ها توسط دستگاه غوطه‌وری که به همین منظور طراحی و ساخته شد انجام گرفت. نمونه‌ها با سرعت ۵cm/min از درون محلول بیرون آورده شده و سپس در دمای ۷۰ $^{\circ}$ C خشک گردیدند. در نهایت نمونه‌ها در کوره عملیات حرارتی با سرعت ۳ $^{\circ}$ C/min تا دمای ۴۰۰ $^{\circ}$ C گرم شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی زیتترینگ قرار گرفتند. جدول (۱) مشخصات نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱. مشخصات نمونه‌های سنتز شده.

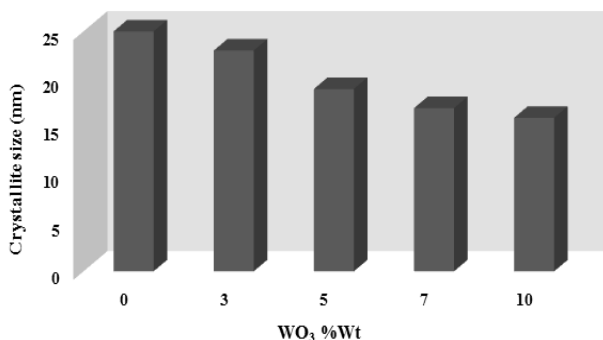
نمونه	درصد وزنی اکسید تنگستن نسبت به اکسید تیتانیوم	نرخ افزایش دما ($^{\circ}$ C/min)	دمای پخت ($^{\circ}$ C)	زمان پخت (min)
۱	TiO ₂ خالص	۳	۴۰۰	۳۰
۲	۳ درصد وزنی WO ₃	۳	۴۰۰	۳۰
۳	۵ درصد وزنی WO ₃	۳	۴۰۰	۳۰
۴	۷ درصد وزنی WO ₃	۳	۴۰۰	۳۰
۵	۱۰ درصد وزنی WO ₃	۳	۴۰۰	۳۰

۴-۲- بررسی‌های ساختاری و الکتروشیمیایی

دستگاه فوتوشیمیایی این تحقیق دارای جعبه‌ای به ابعاد ۳۰×۲۱×۴۰ سانتی‌متر به عنوان محفظه فوتوشیمیایی همراه با ورقه‌های الومینیومی قرار گرفته بر روی جداره‌های داخلی آن به منظور انعکاس نور و در نتیجه رسیدن نور بیشتر به سطح نمونه‌ها و همچنین ۳ لامپ UV ۸ وات برای نوردهی داخل جعبه می‌باشد. نمونه‌ها برای تابش‌دهی داخل محلول خورنده قرار گرفتند.

نیمه ارتفاع آن و θ زاویه براگ می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال، برای پوشش اکسیدتیتانیوم خالص برابر ۲۵ نانومتر محاسبه گردید.

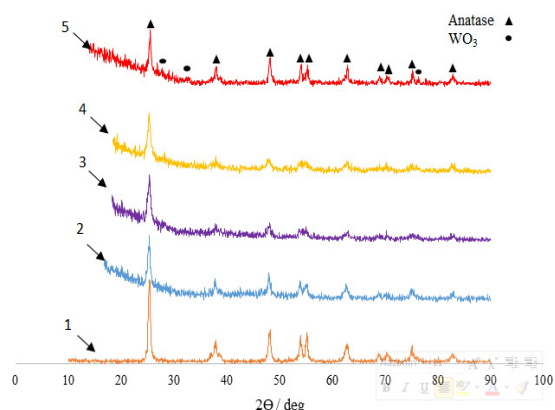
شکل (۲) تغییرات اندازه بلورک‌های اکسیدتیتانیوم را با افزایش درصد وزنی اکسیدتنگستن نشان می‌دهد با افزایش اکسیدتنگستن در پوشش مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های مربوط به فاز آناتاز کمتر شده است.



شکل ۲. تغییرات اندازه بلورک‌های TiO₂ با افزایش درصد وزنی WO₃ در ساختار پوشش برای نمونه‌های پخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش (°C/min) ۳.

اندازه بلورک‌های بدست آمده برای نمونه‌های (۲ تا ۵) به ترتیب برابر ۲۳، ۱۹، ۱۷ و ۱۶ نانومتر می‌باشد، که حاکی از رشد کم و کوچکتر شدن کریستال‌های اکسیدتیتانیوم می‌باشد. بدلیل نانساختار بودن پوشش و پایین بودن درصد اکسیدتنگستن در ساختار پوشش در نمونه‌های (۲ تا ۴)، پیک مربوط به اکسیدتنگستن مشاهده نمی‌شود. در نهایت با اضافه شدن ۱۰ درصد وزنی اکسیدتنگستن، نمونه شماره (۵)، پیک مربوط به اکسیدتنگستن مشاهده گردید.

شکل (۳) تصاویر مربوط به پوشش اکسیدتیتانیوم خالص را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. شکل‌های (۴) تا (۷) اثر افزایش اکسیدتنگستن را بر ریزساختار پوشش نشان می‌دهد. طبق تصاویر بدست آمده افزایش اکسیدتنگستن در ساختار پوشش باعث یکنواخت‌تر و همگن‌تر شدن نانوذرات اکسیدتیتانیوم شده است [۹]. به طوری که با افزایش اکسیدتنگستن تا ۷ درصد وزنی، شکل (۶)، ساختار پوشش از یکنواختی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار می‌باشد. با افزایش از این مقدار، طبق شکل (۷)، تخلخل‌های سطحی در ساختار پوشش مشاهده خواهد شد.



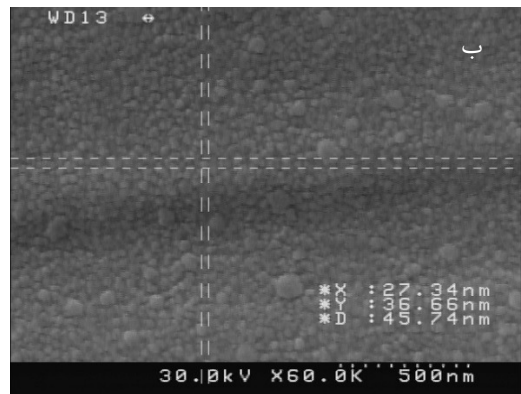
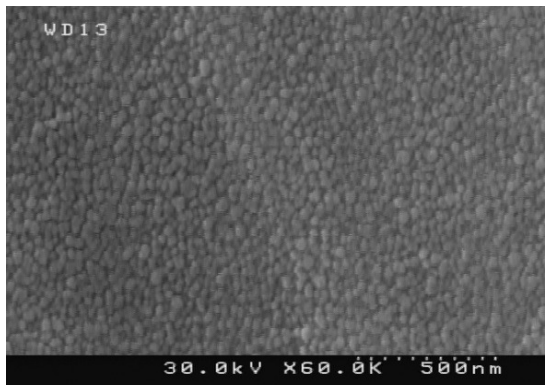
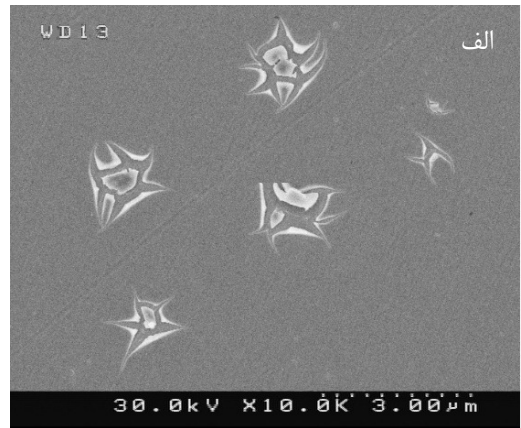
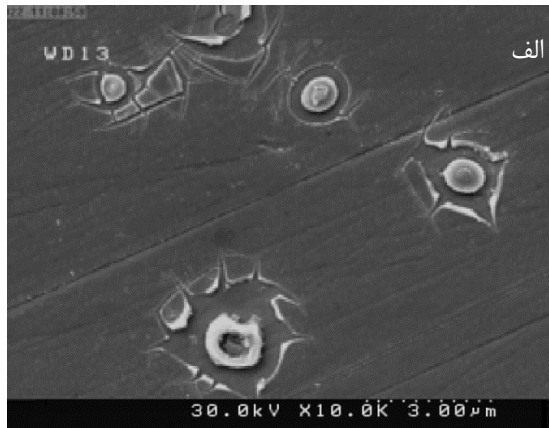
شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه TiO₂ خالص (۱) و نمونه‌های با ۳ درصد وزنی (۲)، ۵ درصد وزنی (۳)، ۷ درصد وزنی (۴) و ۱۰ درصد وزنی (۵)، اکسیدتنگستن، دمای پخت همه نمونه‌ها ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

مطابق پیک‌های پراش بدست آمده با استاندارد JCPDS:9-432 (این استاندارد مربوط به نرم‌افزار X'Pert High Score دستگاه XRD می‌باشد) نشان دهنده حضور TiO₂ به فرم آناتاز در پوشش می‌باشد.

طبق الگوی بدست آمده، نمونه شماره (۱) پوشش اکسیدتیتانیوم خالص است که فاز آناتاز را به خوبی نمایان کرده است. در پژوهش حاضر به علت اینکه پوشش TiO₂/WO₃ به صورت لایه نازک سنتز شده است، نمی‌توان از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها استفاده نمود، زیرا نمونه‌های تهیه شده به صورت لایه نازک به دلیل وجود تنش و در نتیجه کرنش تغییر محسوسی در پهنای خطوط پراش اشعه ایکس ایجاد می‌شود. لذا برای محاسبه اندازه بلورک باید از روشی استفاده نمود که تاثیر تنش و در نتیجه کرنش شبکه را نیز در محاسبه اندازه بلورک در نظر بگیرد. به همین دلیل به منظور محاسبه اندازه بلورک TiO₂ در پوشش از روش ویلیامسون-هال استفاده می‌شود. رابطه ویلیامسون-هال به فرم زیر می‌باشد.

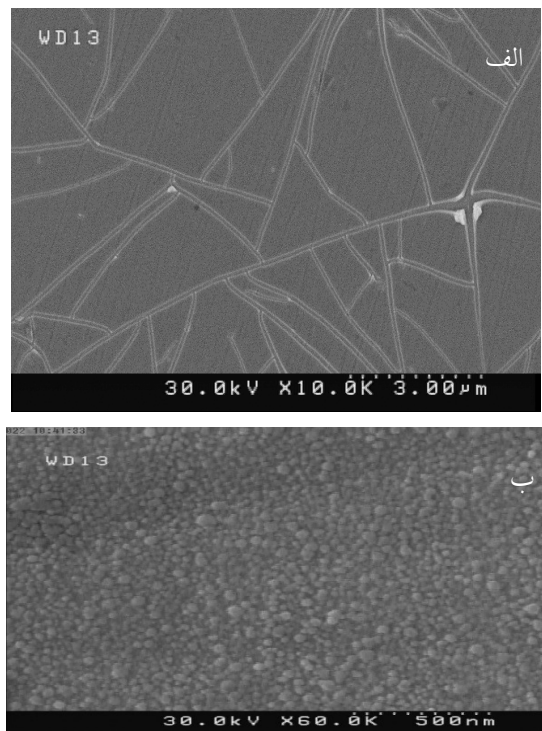
$$\Delta \cos \theta = \frac{0.9 \lambda}{D} - 2.1 \varepsilon \sin \theta \quad \text{معادله (۱)}$$

که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس (معمولاً لامپ مسی است که در این لامپ $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ می‌باشد)، D اندازه بلورک، A ثابت (معمولاً $A = 1$)، ε کرنش، β پهنای پیک در



شکل ۵. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه شماره (۳) پوشش TiO_2 ، ۵ درصدوزنی WO_3 در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، (الف) پوشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر، (ب) پوشش با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر.

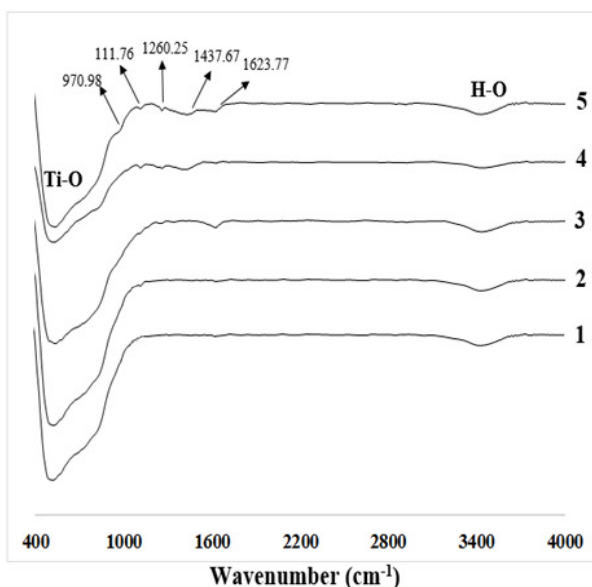
شکل ۳. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه شماره (۱) پوشش TiO_2 خالص در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، (الف) پوشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر، (ب) پوشش با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر.



شکل ۶. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه شماره (۴) پوشش TiO_2 ، ۷ درصدوزنی WO_3 در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، (الف) پوشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر، (ب) پوشش با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر.

شکل ۴. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه شماره (۲) پوشش TiO_2 ، ۳ درصدوزنی WO_3 در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، (الف) پوشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر، (ب) پوشش با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر.

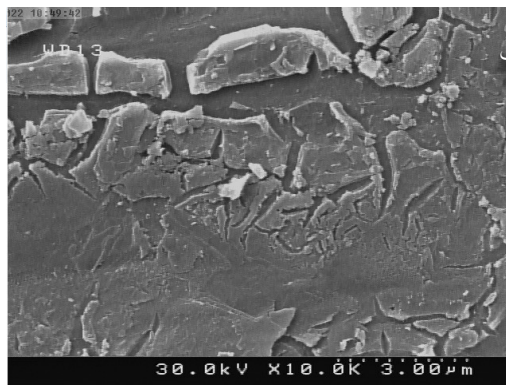
است، این نمونه‌ها در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت شده‌اند. جدول (۲) شامل نوع پیوند مربوط به هر کدام از نوارهای جذب می‌باشد. طبق آنالیز بدست آمده در عدد موج $517/79 \text{ cm}^{-1}$ پیوند بین Ti-O و $3432/67 \text{ cm}^{-1}$ پیوند بین H-O در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. با افزودن اکسیدتنگستن به ساختار پوشش، پیوند مربوط به W-O در نمونه‌های (۲ تا ۵) در عدد موج $1111/76 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود.



شکل ۸ آنالیز FTIR از سطح پوشش مربوط به نمونه‌های پخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه (۱) پوشش TiO_2 خالص، نمونه (۲) ۳ درصد وزنی WO_3 ، نمونه (۳) ۵ درصد وزنی WO_3 ، نمونه (۴) ۷ درصد وزنی WO_3 ، نمونه (۵) ۱۰ درصد وزنی WO_3 .

جدول ۲. نوع پیوند مربوط به هر یک از نوارهای جذب در طیف FTIR.

پیوند شیمیایی / طول موج cm^{-1}	پوشش TiO_2 خالص (۱)	۳ درصد WO_3 (۲)	۵ درصد WO_3 (۳)	۷ درصد WO_3 (۴)	۱۰ درصد WO_3 (۵)
Ti-O-Ti	۴۵۰ تا ۸۰۰	۴۵۰ تا ۸۰۰	۴۵۰ تا ۸۰۰	۴۵۰ تا ۸۰۰	۴۵۰ تا ۸۰۰
W-O	----	۱۱۱۱/۷۶	۱۱۱۱/۷۶	۱۱۱۱/۷۶	۱۱۱۱/۷۶
W=O	----	----	----	----	۹۷۰/۹۸
H-O	۱۶۷ تا ۳۴۳۲	۳۴۳۲/۶۷	۳۴۳۲/۶۷	۳۴۳۲/۶۷	۳۴۳۲/۶۷
H-O-H	----	----	۱۶۲۳/۷۷	۱۴۳۷/۶۷	-۱۶۲۳/۷۷ - ۱۴۳۷/۶۷ ۱۲۶۰/۲۵

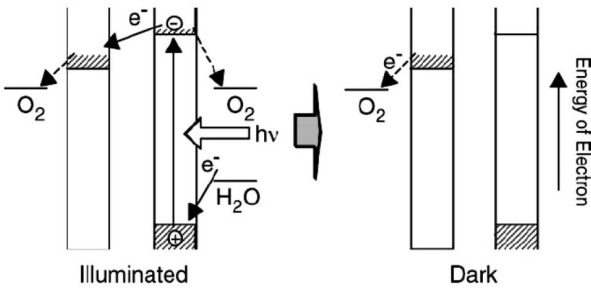


شکل ۷. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه شماره (۵) پوشش TiO_2 ، ۱۰ درصد وزنی WO_3 در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، (الف) پوشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر، (ب) پوشش با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر.

ایجاد ترک در پوشش عمدتاً به دلیل خروج الکل موجود در محلول و در حین خروج نمونه از درون آن اتفاق می‌افتد. البته بایستی توجه نمود که اختلاف در ضریب انبساط حرارتی پوشش و فولاد زنگ نزن نیز عامل مهم دیگری است که در هنگام عملیات حرارتی پوشش منجر به ترک خوردن آن می‌شود. گرچه می‌توان با اعمال پوشش‌های چند لایه میزان ترک‌ها را کاهش داد ولی بهرحال وجود ترک‌های ریز در پوشش‌های تیتانیایی، وجود خسارات موضعی در لایه زیرین را تشدید می‌نماید. و از طرفی در پوشش‌های کامپوزیتی اضافه کردن ماده دوم تاحدی موثر است و با گذشتن از حد اشباع خود باعث بوجود آمدن عیوب می‌شود. بنابراین با توجه به تصاویر بدست آمده در نمونه شماره (۴) با ۷ درصد وزنی اکسیدتنگستن، ساختار پوشش از یکنواختی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار بوده است.

در شکل (۸) آنالیز طیف سنجی مادون قرمز از سطح نمونه‌های لایه نشانی شده در مد انعکاسی نشان داده شده

هنگامی که پتانسیل به سمت منفی میل پیدا می‌کند باعث ذخیره فوتون‌های نور UV در نیمه‌هادی دوم (اکسید تنگستن) می‌گردد. طبق مکانیزم شکل (۱۰)، در اثر تابش نوری که انرژی فوتون‌های آن برابر با باند ممنوعه اکسیدتیتانیوم باشد جفت‌های الکترون حفره بوجود می‌آید.



شکل ۱۰. مکانیزم ذخیره انرژی در فوتو کاتالیست $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ [۴].

به این دلیل که انرژی باند هدایت WO_3 کمتر از اکسیدتیتانیوم است. این الکترون قبل از اینکه با اکسیژن واکنش کند، می‌تواند به باند هدایت WO_3 برود. الکترون‌ها به لایه‌های زیرین مهاجرت کرده و به پایه فلزی منتقل می‌شوند و موجب می‌شوند که پتانسیل فلز کم شود [۴].

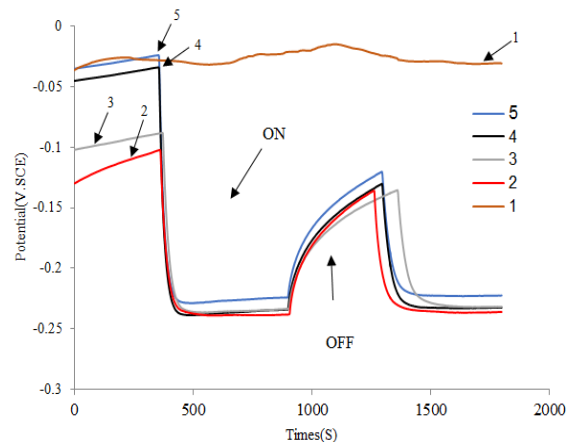
در سیستم‌های حفاظت کاتدی که از آندهای فدا شونده در آن‌ها استفاده می‌شود واکنش آندی خوردگی و انحلال فلز آند می‌باشد. شرط حفاظت، پایین‌تر بودن پتانسیل خوردگی آند نسبت به کاتد بوده و لازم است آند جریان الکترونی لازم برای حفاظت کاتد را تامین نماید. در سیستم حفاظت کاتدی که در آن‌ها از فوتو آندها استفاده می‌شود طبیعت واکنش‌های آندی، کاتدی انجام گرفته کاملاً متفاوت از سیستم‌های حفاظت کاتدی سنتی است.

در اثر برخورد نور UV به پوشش تیتانیا، زوج الکترون-حفره (h^0 و e^-) ایجاد می‌شود. حفره‌های به وجود آمده طی واکنش زیر مصرف می‌شوند:



الکترون‌های به جا مانده باعث کاهش پتانسیل الکتروود شده و چنانچه پوشش با فلزی رسانای دارای پتانسیل بیشتر در تماس باشد، به سمت آن جریان پیدا کرده و بر اساس تئوری حفاظت کاتدی باعث حفاظت فلز مذکور می‌گردد. شرط حفاظت پوشش در این سیستم‌ها نیز به طور مشابه

عدد موج $970/98 \text{ Cm}^{-1}$ در منحنی شماره (۵)، مربوط به ۱۰ درصد وزنی اکسید تنگستن، پیوند بین W=O را نشان می‌دهد. همچنین در عدد موج‌های $1260/25$ ، $1437/67$ و $1623/77 \text{ Cm}^{-1}$ پیوند بین H-O-H مشاهده می‌شود که ناشی از جذب سطحی رطوبت موجود در محیط است [۱۰ و ۱۱]. شکل (۹) آزمون پتانسیومتری را برای نمونه‌ها با درصد‌های مختلف اکسیدتنگستن، عملیات حرارتی شده در دمای 400°C درجه‌سنتی‌گراد را در بازه‌ی زمانی ۰ تا ۱۸۰۰ ثانیه نشان می‌دهد.



شکل ۹. آزمون پتانسیومتری برای نمونه‌های پخت شده در دمای 400°C درجه سانتی‌گراد در حالت تاریکی و در معرض نور UV، منحنی (۱) پوشش TiO_2 خالص (OFF)، منحنی (۲) ۳ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۳) ۵ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۴) ۷ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۵) ۱۰ درصد وزنی WO_3 .

منحنی شماره (۱) پوشش TiO_2 خالص را در حالت تاریکی نشان می‌دهد. با افزایش اکسیدتنگستن در منحنی‌های دیگر در بازه‌ی زمانی ۰ تا 400°C ثانیه که هنوز نمونه‌ها در معرض تابش نیستند هیچ تغییر پتانسیلی در نمونه‌های (۲) تا (۵) مشاهده نمی‌گردد. در بازه‌ی زمانی 400°C تا 800°C ثانیه به محض روشن شدن لامپ UV افت پتانسیل را داریم که نشان دهنده‌ی ذخیره انرژی (الکترون) جهت خواص حفاظت‌کنندگی فوتوکاتدی است. به طوری که در بازه زمانی 800°C تا 1200°C ثانیه با قطع شدن نور UV، پتانسیل به سمت مثبت میل پیدا می‌کند که نشان دهنده‌ی آزاد شدن الکترون است. همین‌طور در بازه‌ی زمانی 1200°C تا 1800°C ثانیه نیز با روشن شدن دوباره‌ی لامپ UV افت پتانسیل را مشاهده می‌کنیم.

است. در نتیجه بهترین خواص حفاظت کنندگی فوتوکاتدی در دمای عملیات حرارتی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد زمانی‌که پوشش عاری از تخلخل باشد و ساختاری یکنواخت و هموزن داشته باشد مربوط به منحنی شماره (۵) با ۷ درصد وزنی اکسید تنگستن بوده است.

جدول ۳. پارامترهای خوردگی محاسبه شده آزمون پلاریزاسیون دینامیک تافل در محلول ۳/۵ درصد NaCl برای نمونه‌های عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با نمونه خام (فولاد ۳۱۶L).

منحنی	I corr (mA / cm ²)	-E corr (mv)	-bc (mv dec ⁻¹)	ba (mv dec ⁻¹)
۱	۳/۴۶۵ E-۰۴	۴۵/۷۶	۹۵/۲۵	۱۱۰/۹۶
۲	۱/۰۱ E-۰۶	۳۰۰/۵۵	۲۹/۳۷	۴۷/۸۱
۳	۱/۲۴ E-۰۳	۲۹۹/۸۳	۱۲۱/۷۷	۱۱۱/۷۲
۴	۲/۱۲ E-۰۳	۳۶۸/۸۹	۱۰۲/۳۳	۷۰/۳۲
۵	۳/۴۶ E-۰۴	۴۵۱/۶۰	۱۲۶/۸۷	۱۱۹/۸۷
۶	۶/۸۱ E-۰۶	۴۰۶/۸۰	۱۲۳/۸۳	۸۸/۹۲

۴- نتیجه‌گیری

۱. بررسی نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو x حضور اکسیدتیتانیوم در فاز آناز را در پوشش سنتز شده نشان داد. تنها در ۱۰ درصد وزنی اکسید تنگستن، پیک WO₃ قابل مشاهده می‌باشد. با افزایش مقدار اکسید تنگستن به پوشش، اندازه بلورک‌های اکسیدتیتانیوم کاهش پیدا کرده است.

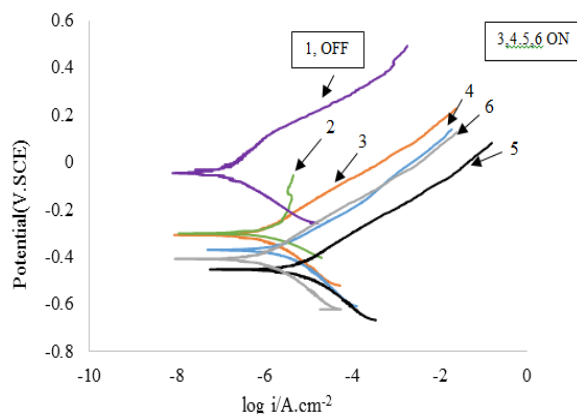
۲. طبق تصاویر حاصل از FE-SEM افزودن اکسید تنگستن باعث یکنواختی بیشتر ساختار پوشش گردیده است، به طوری‌که یکنواخت‌ترین ساختار در مقدار ۷ درصد وزنی اکسید تنگستن در ساختار پوشش بدست آمد و با افزایش از این مقدار باعث بوجود آمدن تخلخل در ساختار گردیده است.

۳. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مربوط به پوشش سنتز شده در درصدهای مختلف TiO₂/WO₃، تشکیل پیوندهای W-O و Ti-O را تایید نمود.

۴. افزایش اکسید تنگستن تا ۷ درصد وزنی سبب بهبود خواص حفاظت کنندگی فوتوکاتدی شده است. با افزایش

پایین‌تر بودن پتانسیل خوردگی آن نسبت به کاتد و تامین جریان الکترونی لازم جهت حفاظت آن است [۱۲].

شکل (۱۱) منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه‌ها با درصدهای مختلف اکسید تنگستن، عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را در محلول ۳/۵ درصد NaCl، در مقایسه با نمونه‌ی فولاد L316 نشان می‌دهد.



شکل ۱۱. آزمون پلاریزاسیون دینامیک تافل برای نمونه‌های پخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در حالت تاریکی و در معرض نور UV در مقایسه با نمونه خام، منحنی (۱) پوشش TiO₂ خالص، منحنی (۲) فولاد L ۳۱۶، منحنی (۳) ۳ درصد وزنی WO₃، منحنی (۴) ۵ درصد وزنی WO₃، منحنی (۵) ۷ درصد وزنی WO₃، منحنی (۶) ۱۰ درصد وزنی WO₃.

منحنی شماره (۱) پوشش TiO₂ خالص بدون قرار گرفتن تحت تابش نور UV را نشان می‌دهد. طبق جدول (۳) و شکل (۱۱) همان‌طور که مشخص است با اضافه شدن درصدهای مختلف اکسید تنگستن در ساختار پوشش، زمانی‌که تحت تابش نور UV قرار گرفتند پتانسیل به سمت منفی میل پیدا می‌کند. منفی‌ترین پتانسیل مربوط به منحنی شماره (۵) با ۷ درصد وزنی اکسید تنگستن است. با افزایش از این مقدار، پتانسیل به سمت مثبت میل می‌کند (منحنی شماره ۶)، در این منحنی با افزایش اکسید تنگستن در ساختار پوشش بدلیل بوجود آمدن تخلخل، الکترونی که از تابش نور UV بوجود می‌آید کاهش پیدا خواهد کرد همان‌طور که اشاره شد ایجاد ترک در پوشش عمدتاً به دلیل خروج الکل موجود در محلول و در حین خروج نمونه از درون آن اتفاق می‌افتد. پس وجود تخلخل و ترک (سطح روباز در پوشش) باعث کاهش ذخیره انرژی (الکترون) در ساختار پوشش گردیده

6. R. Subasri, T. Shinohara, "Investigations on SnO₂-TiO₂ composite photoelectrodes", *Journal of Electrochemistry Communications*, vol. 5, pp. 897-902, 2003.
7. S. Li, Q. Wang, T. Chen, "Study of cerium-doped nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of 316 L stainless steel", *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, pp. 1-9, 2012.
8. Eshaghi, M. Pakshira, R. Mozaffarinia, "Preparation and photo-induced superhydrophilicity of composite TiO₂-SiO₂-In₂O₃ thin film", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 7062-7066, 2010.
9. M.J. Zhou, Z. Zeng, L. Zhong, "Photogenerated cathode protection properties of nano-sized TiO₂/WO₃ coating", *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 1386-1391, 2009.
10. S. Masoomah, N. Abdoljavad, N. Hassan, "Preparation and Characterization of WO₃ Electrochromic Films Obtained by the Sol-Gel Process", *Journal of chemistry*, Vol. 25, No.2, 2006.
11. F. Shojaei, M. H. Loghmani, "Effect of Microwave Irradiation on Morphology and Size of Anatase Nano Powder: Efficient Photodegradation of 4-Nitrophenol by W-doped Titania", *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol. 33, No. 12, 2012.
12. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, "The Gel Route to TiO₂ photoanodes", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, Vol. 73, pp. 653-658, 1986.

از این مقدار، تخلخل در ساختار ایجاد شده که این امر باعث کاهش ذخیره الکترون در اکسیدتنگستن گردیده است.

۵. شرایط بهینه جهت سنتز نانوپوشش TiO₂/WO₃ برای دستیابی به بهترین خاصیت حفاظت کنندگی فوتوکاتدی در دمای عملیات حرارتی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در مقدار ۷ درصد وزنی WO₃ بدست آمد.

مراجع

1. H. Inoue, T. Matsuyama, B. Liu, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, "Photocatalyt Activities for Carbon Dioxide Reduction of TiO₂ Microcrystals Prepared in SiO₂ Matrice Using a Sol-Gel Method", *Chem. Lett*, vol. 45, pp. 653-669, 1994.
2. T. Tatsuma, S. Takeda, S. Saitoh, Y. Ohko, A. Fyijshima, "Bactericidal effect storage TiO₂-WO₃ photocatalyst in dark", *Journal of Electrochemistry Communications*, vol. 5, pp. 793-796, 2003.
3. E. Szalkowska, J. Gluszek, J. Masalski, W. Tylus, "Structure and Protective properties of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique", *Journal of Material Science Letters*, vol. 20, pp. 495-497, 2001.
4. B.H. Kim, J.H. Ahn, J.H. Jeong, Y.S. Jeong, K.O. Jeon, K.S. Hwang, "preparation of TiO₂ thin film on SiO₂ glass by aspicoating pyrolysis process", *Journal of Ceramic International*, vol. 32, pp. 223-225, 2006.
5. E. Szalkowska, J. Gluszek, J. Masalski, W. Tylus, "Structure and Protective properties of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique", *Journal Materials Science Letters*, Vol. 20, No. 6, pp. 495-497, 2001.