مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

دوره ۱۲، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۲

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

حذف پارانیتروفنل از آب توسط پلیمرهای بر پایه سیکلودکسترین ۱-۱۳

آتوسا حیدری؛ نوشین سلمان تبریزی؛ لیلا داورپناه

بررسی عملکرد نانوژنراتور هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک مبتنی بر کامپوزیت اکسید روی: تأثیر الکترودهای مس و آلومینیوم ۱۵-۳۰

پویا پایداری؛ نگین معنوی زاده؛ علیرضا هادی؛ جواد کرمدل

تأثیر فشار گاز بر نیتریده شدن بدنه‌های سیلیسیم ۳۱-۴۲

مهدی اخوت قهفرخی؛ هودسا مجیدیان؛ محمد ذاکری

تأثیر ارتفاع و زوایه رأس نانومخروط‌های بورنیتریدی در خواص ساختاری و الکترونی: نظریه تابعی چگالی ۴۳-۶۳

فهیمه شجاعی

ساخت بوته زیرکونیایی با استفاده از فرایند قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین (LPIM) و بررسی مؤلّفه‌های مؤثر ۶۵-۷۷

جابر میرزایی؛ دانیال غفوری؛ حمیدرضا زارعی

ساخت و مشخصه یابی کامپوزیت زمینه آلیاژ هایپویوتکتیک آلومینیوم-سیلیسیوم تقویت‌شده با ذرات آمورف ۷۹-۹۱

محمدرضا رضائی؛ رضا ناظم نژاد؛ عرفان خان محمدی

به نام خدا

نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته

مدیرمسئول

حمید امیدوار

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

سردبیر

سعید حصارکی

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

مدیر اجرایی

علیرضا کلاهی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

هیئت تحریریه

محمدرضا اکبرپور آرباطان، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

علی‌اصغر بهنام قادر، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

محمد پازوکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

عباس چرخچی، دانشگاه ملی هنرها و صنایع دستی، پاریس، فرانسه

سعید حصارکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

علی زمانیان، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

منصور سلطانیه، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

سید فرشید کاشانی بزرگ، دانشگاه تهران، تهران، ایران

محسن کاظمی نژاد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

مرتضی مرادی البرزی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

صاحبعلی منافی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

نادر نظافتی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

محمدرضا نورانی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌ا...، تهران، ایران

کارشناس نشریه

مریم فولادیان

ویراستار ادبی

مژگان صفری، زهره خرمایی

ویراستار انگلیسی

مریم سبزواری

صفحه آرا

شهاب مقدس

گروه اجرایی

وحید حاج عبدالعلی بزاز، اسماعیل پولادی، روحا... چالویی

رد مسئولیت

مسئولیت صحت و سقم داده‌ها و نتیجه‌گیری‌های مقالات منتشرشده در نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته بر عهده نویسندگان مقالات است.

نقل از این نشریه با ذکر مأخذ بلامانع است. استفاده از جداول، نمودارها و تصاویر، مستلزم کسب مجوز از نویسندگان است.

نشریه مواد و فناوری‌های پیشرفته (شاپا چاپی: ۰۸۱۰-۲۷۸۳) (شاپای الکترونیکی: ۰۸۲۹-۲۷۸۳)

پایگاه وب: www.jamt.ir ، پست الکترونیکی: office@jem.ir و office@jamt.ir

شماره تماس: ۹-۳۶۲۸۰۰۴۰(۰۲۶) داخلی ۳۸۱ ، دورنگار: ۳۶۲۰۱۸۸۸(۰۲۶)

پژوهشگاه مواد و انرژی

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

فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته: دوره ۱۲، شماره ۳، (پاییز ۱۴۰۲)، ۹۱-۱

فهرست

حذف پارانیتروفنل از آب توسط پلیمرهای بر پایه سیکلودکسترین ۱-۱۳

آتوسا حیدری؛ نوشین سلمان تبریزی؛ لیلا داورپناه

بررسی عملکرد نانوژنراتور هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک مبتنی بر کامپوزیت اکسید روی: تأثیر الکترودهای مس و آلومینیوم ۱۵-۳۰

پویا پایداری؛ نگین معنوی زاده؛ علیرضا هادی؛ جواد کرمدل

تأثیر فشار گاز بر نیتریده شدن بدنه‌های سیلیسیم ۳۱-۴۲

مهدی اخوت قهفرخی؛ هودسا مجیدیان؛ محمد ذاکری

تأثیر ارتفاع و زوایه رأس نانومخروط‌های بورنیتریدی در خواص ساختاری و الکترونی: نظریه تابعی چگالی ۴۳-۶۳

فهیمه شجاعی

ساخت بوته زیرکونیایی با استفاده از فرایند قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین (LPIM) و بررسی مؤلّفه‌های مؤثر ۶۵-۷۷

جابر میرزایی؛ دانیال غفوری؛ حمیدرضا زارعی

ساخت و مشخصه یابی کامپوزیت زمینه آلیاژ هایپویوتکتیک آلومینیوم-سیلیسیوم تقویت‌شده با ذرات آمورف ۷۹-۹۱

محمدرضا رضائی؛ رضا ناظم نژاد؛ عرفان خان محمدی

Journal of Advanced Materials and Technologies

Journal Homepage: www.jamt.ir

Materials and Energy Research Center
MERC

Original Research Article- Extended Abstract

Removal of Paranitrophenol from Water by Cyclodextrin Based Polymers

Atousa Heidari [1], **Nooshin Salman Tabrizi** [2*], **Leila Davarpanah** [2]

[1] *M.Sc., Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran*
[2] *Assistant professor, Department of Energy, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran*

*Corresponding Author's Email: s.tabrizi@merc.ac.ir

Paper History:
Received: 2023-03-26
Revised in revised form: 2023-07-12
Scientific Accepted: 2023-08-15

Keywords:
Cyclodextrin
Paranitrophenol
Pollutant
Adsorption

Abstract: To date, a number of methods have been employed to remove paranitrophenol (PNP) as one of the organic pollutants and nitroaromatic compounds from water. In the present study, the PNP removal process was investigated using surface adsorption and synthesizing cyclodextrin-based adsorbents. To this end, beta-cyclodextrin polymer insoluble in water was first obtained in a green way using citric acid as a cross-linking agent with the efficiency of 81.25% at the swelling rate of 166.7 and after structural characterization, it was used in the adsorption experiments. To expand the contact surface area, some bases such as sawdust and alumina were used as the cyclodextrin supports, and the effect of different parameters on their adsorption capacity such as the contact time, pH, PNP initial concentration, temperature, and adsorbent dosage were studied. The experimental data were then fitted to the kinetics models and adsorption isotherms. It was found that for the synthesized adsorbents, the adsorption kinetics followed the pseudo-second-order equation, and the equilibrium data were more consistent with the Freundlich model. The q_{max} values for β-cyclodextrin-citric acid, β-cyclodextrin-sawdust, and β-cyclodextrin-alumina adsorbents were obtained as 40.98 mg/g, 43.29 mg/g, and 38.46 mg/g, respectively. Finally, the adsorption thermodynamic was investigated and the standard enthalpy, entropy, and Gibbs free energy changes were calculated.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.389008.1269 URL: https://www.jamt.ir/article_177465.html

1. INTRODUCTION

Paranitrophenol (PNP) is one of the nitroaromatic compounds that is a raw material or intermediate for the production of many chemical products such as explosives, drugs, pesticides, plastics, artificial colors, and wood preservatives. It is among the most toxic derivatives of parathion insecticide which is carcinogenic, dangerous, mutagenic, and toxic for mammals. These compounds are a type of organic molecules that contain at least one nitro group (NO_2-) attached to the aromatic ring. A low concentration of paranitrophenol (less than 100 mg/L) can be effectively degraded through biological treatment processes but its high concentration is difficult to biodegrade (Xiong, et al., 2018). Due to its high toxicity, carcinogenicity, and accumulation properties, paranitrophenol has been recognized by the US Environmental Protection Agency (EPA) as one of the priority pollutants (Xiong, et al., 2018). Various methods have been used so far to remove paranitrophenol from water including surface adsorption, catalytic oxidation with microwave, microbial degradation, photocatalytic degradation, electrofenton method, and electrochemical purification (Pandey & Mishra, 2014). Due to the ease of operation and availability of a wide range of adsorbents, surface adsorption has been proposed as one of the appropriate methods in water purification. Recently, several methods have been studied to develop cheaper adsorbents and materials that contain polysaccharides such as chitin, starch, and their derivatives. These biopolymers have attracted considerable attention owing to their special structures, chemical properties, high reactivity, and excellent selectivity towards aromatic compounds and metals, which is due to the presence of reactive groups in their polymer chains. An important type of starch derivatives is cyclodextrins (CDs) or cycloamyloses. Due to the presence of hydroxyl groups in glucose molecules, they seem quite polar. The presence of hydroxyl groups at both ends of the cone is the cause of the solubility of this substance in water. In addition, the presence of the central hydrophobic cavity allows them to accommodate hydrophobic host molecules. Therefore, inside the cyclodextrin cone is relatively non-polar while the outside of the molecule is hydrophilic that can dissolve in water. For this reason, cyclodextrins can form inclusion complexes (guest-host complexes) with a wide range of compounds through molecular complexation mechanism. In these complexes, the guest molecule is kept in the cyclodextrin cavity of the host. The aim of this study is to synthesize a polymer from beta-cyclodextrin using a green cross-linking agent such as citric acid, two bases of sawdust (which contains lignin, cellulose, and hemicellulose and polyphenolic groups) as well as alumina in order to increase the contact surface and improve the adsorption of PNP. So far, very few comprehensive studies have been carried out on the

Please cite this article as: Heidari, A., Salman Tabrizi, N., Davarpanah, L., "Removal of Paranitrophenol from Water by Cyclodextrin Based Polymers", ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, Vol. 12, No. 3, (2023), 1-13. https://doi.org/10.30501/jamt.2023.389008.1269

2783-0829/© 2023 The Author(s). Published by MERC.
This is an open access article under the CC BY license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

adsorption of the paranitrophenol in beta-cyclodextrin-based green polymers.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Synthesis of the adsorbents

Beta-cyclodextrin polymeric adsorbent cross-linked with citric acid: the method chosen for the synthesis of this adsorbent is the method proposed by Zhao et al. (Zhao, et al., 2009b). First, 1 g of polyvinyl alcohol was mixed in 25 ml of deionized water in a hot water bath in the temperature range of 70-80 °C for 90 min on the stirrer until it was completely dissolved in water and a completely clear solution was obtained. Then, 10 g of beta-cyclodextrin, 5 g of citric acid, 0.5 g of sodium dihydrogen phosphate, and another 25 ml of deionized water were added to the clear solution of polyvinyl alcohol. The resulting solution was still stirred in a hot water bath (for 30 min) until a completely homogeneous mixture was obtained. Next, the mixture was placed in a thermostatic oven at the temperature of 140 °C for four hours. In this synthesis, beta-cyclodextrin was the main reactant, citric acid the cross-linking agent, polyvinyl alcohol an additive that made beta-cyclodextrin more soluble in water, and sodium dihydrogen phosphate a catalyst.

Beta-cyclodextrin-alumina adsorbent: First, 0.1 g of polyvinyl alcohol was dissolved in five ml of deionized water using a hot water bath (temperature of 80 °C). Then, 1 g of alumina and 0.3 g of beta-cyclodextrin were added to the clear solution of polyvinyl alcohol, and the rest of the deionized water (5 ml) was consequently added to the mixture and then, it was placed in an ultrasonic bath for 10 min until it became homogeneous. In the next stage, the sample was again placed in a hot water bath until a uniform slurry was obtained and then, it was placed in the oven at the temperature of 45 °C for 24 h until the reaction was complete. Finally, the adsorbent became a powder.

β-cyclodextrin-sawdust polymeric adsorbent (β-CD-SD): The method chosen for the synthesis of β-cyclodextrin-sawdust polymer (β-CD-SD) is the method proposed by Hu et al.(Hu, et al., 2014). Here, the sawdust was sieved through a sieve with 60 and 80 meshes, carefully washed several times with deionized water, and then dried at 105°C for 24 h. Later, 2 g of sawdust, 5 g of beta-cyclodextrin, 3 g of citric acid, 0.5 g of sodium dihydrogen phosphate, and 50 ml of deionized water were mixed together and placed in an ultrasonic bath for 20 min, and the mixture was placed at the temperature of 160 °C for 15 min. The obtained solid was washed several times with hot water (75°C) and 50% alcohol and finally dried at 105°C. In this stage, the obtained solid was dark brown granules.

2.2. Characterization of the adsorbents

In order to characterize the synthesized adsorbents, XRD[1] analysis (Philips PW1825) was performed to determine the crystal phases. FTIR[2] (Bruker Vector 33) technique was employed to identify the chemical bonds, and the functional groups of the compounds. SEM[3] (Cambridge S-360) was also used to study the morphology and structure of the samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

To determine the characteristics of the adsorbents, several techniques were employed. The XRD analysis of beta-cyclodextrin-citric acid, beta-cyclodextrin-sawdust, and beta-cyclodextrin-alumina polymer adsorbents showed the characteristic peak attributed to the beta-cyclodextrin polymers appeared at $2\theta=18°$ (Abarca, et al., 2016). The characteristic peaks of alumina (ICDD, card number 00-010-0173 of α-Al_2O_3) were also detected (Mohammed, Khodair, & Khadom, 2020). The SEM images of the beta-cyclodextrin samples, beta-cyclodextrin-citric acid polymer, sawdust, beta-cyclodextrin-sawdust, alumina, and beta-cyclodextrin-alumina showed the morphology differences of the adsorbents and their bases. In these samples, coating the particles with beta-cyclodextrin layer reduced their surface roughness. The FTIR spectra of the beta-cyclodextrin-citric acid, beta-cyclodextrin-sawdust, and beta-cyclodextrin-alumina were recorded. The peak at 1746 cm^{-1} due to the stretching vibrations of C=O bonds belonged to the ester and carboxyl groups in the formed polymer. The peak at 1458 cm^{-1} was due to the C-O-C stretching vibration of the ester groups. The absorption caused by the ester groups indicated that the hydroxyl groups of beta-cyclodextrin reacted and condensed with the carboxyl groups of citric acid to form the beta-cyclodextrin polymer. The peak at 3448 cm^{-1} that emerged due to the stretching vibration of the O-H groups belonged to the hydroxyl and carboxyl groups in the beta-cyclodextrin polymer, indicating that the structure of beta-cyclodextrin was preserved in the formed polymer (Zhao, et al., 2009a, Patil Dipak, et al., 2012). The peaks of alumina at 444 cm^{-1} and 578 cm^{-1} were also detected in the structure of beta-cyclodextrin-alumina adsorbent, showing that the adsorbent was placed on the alumina.

In addition to the main polymer adsorbent (betacyclodextrin-citric acid), adsorption tests on the betacyclodextrin-sawdust and betacyclodextrin-alumina adsorbents were also carried out, and the obtained results were analyzed. The change in their adsorption capacity over time was also studied. The time required to reach equilibrium for the adsorbents was about 210 min. The kinetic data were fitted to pseudo-first-order and pseudo-second-order models, and the kinetic parameters were calculated. It was revealed that the correlation coefficients for fitting the data with the pseudo-second order model were larger than those of the other model (Li, et al., 2011). The tests showed that the removal percentage of paranitrophenol was reduced with the increase in the pH, and the maximum amount of removal was obtained at the pH of 4.48. According to the tests, paranitrophenol in the aqueous solution was moderately acidic (pKa ~7.15), and the formation of ionic form in water was highly dependent on pH. In case

[1] X-Ray diffraction
[2] Fourier-transform infrared spectroscopy
[3] Scanning Electron Microscopy

the pH value of the solution exceeds the pKa value (the environment becomes alkaline), paranitrophenol is converted to the negative phenolate ions. On the contrary, at the pH values lower than pKa, the molecular form of paranitrophenol is present in the solution, and paranitrophenol is adsorbed molecularly on the surface of the adsorbent. According to the findings, with the increase in the adsorbent dosage, the percentage of the paranitrophenol removal increased, and the removal percentages at the same dosage of the adsorbents were different. In order to investigate the adsorption isotherms, five concentrations were selected for paranitrophenol and after reaching the equilibrium, the concentration values were fitted to Langmeier and Freundlich isotherms. The values of the correlation coefficients (R^2) for the Freundlich isotherm were larger, consistent with the results from the previous research (Tang, et al., 2007). The nature of reaction (either endothermic or exothermic) can be determined by examining the changes in the amount of adsorption based on temperature variations. Thermodynamic parameters were obtained from the thermodynamic distribution coefficients at different temperatures. The thermodynamic parameters for the adsorption of paranitrophenol by all the adsorbents were evaluated. The negative sign of the standard enthalpy changes ($\Delta H°$) indicated the exothermic nature of the process, the negative standard entropy changes ($\Delta S°$) confirmed the reduction of disorder in the solid-liquid interface, and the negative value of $\Delta G°$ denoted the spontaneity of the adsorption reaction (Cotoruelo, et al., 2012).

4. CONCLUSION

In this study, three environmentally-friendly adsorbents with satisfactory efficiency and low risk were synthesized using beta-cyclodextrin. In fact, the greenness of beta-cyclodextrin and other reagents used in the synthesis process is one of the highlights of this research. The synthesized adsorbents were used to remove paranitrophenol from water. The kinetics of all three adsorption models followed the pseudo-second order model. The equilibrium data of the adsorbent showed more compatibility with the Freundlich model. The q_{max} values for beta-cyclodextrin-citric acid, beta-cyclodextrin-sawdust, and beta-cyclodextrin-alumina adsorbents were obtained as 40.98, 43.29, and 38.46 mg/g, respectively. Upon increasing the pH, the removal percentage of paranitrophenol by all three adsorbents decreased. In all of the adsorbents under study, increasing the adsorbent amount elevated the removal percentage of paranitrophenol. The thermodynamic analysis of the adsorption revealed that the reactions were spontaneous and exothermic with reduced entropy at the solid-liquid interface.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Materials and Energy Research Center (MERC) for financial support and providing laboratory and analysis facilities.

6. REFERENCES

1. Abarca R.L., et al. (2016). Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component. *Food chemistry*, *196*, 968-975. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.023
2. Cotoruelo LM et al. (2012). Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, *184*,176–183. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.026
3. Hu, Q. et al. (2014). Equilibrium and kinetics of aniline adsorption onto crosslinked sawdust-cyclodextrin polymers. *RSC Advances*, *4*(75), 40071-40077. https://doi.org/10.1039/C4RA05653A
4. Li, X., Zhao, B., Zhu, K., & Hao, X. (2011). Removal of Nitrophenols by Adsorption Using β-Cyclodextrin Modified Zeolites. Chinese Journal of Chemical Engineering, 19(6), 938-943. doi:https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60075-X
5. Mohammed, A.A., Khodair, Z.T., Khadom, A.A., (2020). Preparation and investigation of the structural properties of α-Al_2O_3 nanoparticles using the sol-gel method. *Chemical Data Collections*, *29*, 100531. https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100531
6. Pandey, S., Mishra, S.B., (2014). Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum. Carbohydrate polymers, 113, 525-531. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.047
7. Patil Dipak, R., et al. (2012). FTIR, 1 H-NMR Spectral, Powder X-ray diffraction and DSC studies of β-cyclodextrin-para-chlorobenzonitrile. *Research Journal of Chemical Sciences*, *2*(10), 60-63. www.isca.in
8. Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., Zhang, J., (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, *143*(1-2), 49–56. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.066
9. Xiong, Z., et al., (2018). Comparative study on degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by mFe/Cu/O3 and mFe0/O3 processes. Journal of industrial and engineering chemistry, 59, 196-207. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.024
10. Zhao, D., et al. (2009). Water-insoluble β-cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*. *63*(3-4), 195-201. https://doi.org/10.1007/s10847-008-9507-4

فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته

Journal Homepage: www.jamt.ir

مقاله کامل پژوهشی

حذف پارانیتروفنل از آب توسط پلیمرهای بر پایه سیکلودکسترین

آتوسا حیدری[۱]، نوشین سلمان تبریزی[۲*]، لیلا داورپناه[۲]

[۱] کارشناس ارشد، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

[۲] استادیار، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۱/۰۶

دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده: ۱۴۰۲/۰۴/۲۱

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۵/۲۴

کلیدواژه‌ها:

سیکلودکسترین،

پارانیتروفنل،

آلاینده،

جذب سطحی

چکیده تاکنون روش‌های زیادی برای حذف پارانیتروفنل (PNP) از آب به‌عنوان یکی از آلاینده‌های آلی و از ترکیبات نیتروآروماتیک به‌کار رفته است. در پژوهش حاضر، حذف این آلاینده توسط جذب سطحی و با سنتز جاذب‌ها برپایه سیکلودکسترین موردبررسی قرار گرفت. ازاین‌رو، ابتدا پلیمر بتاسیکلودکسترین نامحلول در آب به‌روشی سبز توسط سیتریک اسید به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی، با راندمان ۸۱/۲۵ درصد و نرخ تورم ۱۶۶/۷ به‌دست آمد و پس از مشخصه‌یابی‌های ساختاری، در آزمایش‌های جذب مورداستفاده قرار گرفت. درادامه باتوجه‌به ظرفیت جذب به‌دست‌آمده برای پلیمر موردنظر، از برخی پایه‌ها ازجمله خاک‌اره و آلومینا به‌منظور افزایش سطح تماس استفاده شد و بعد از نشاندن سیکلودکسترین بر روی این پایه‌ها، اثر پارامترهای مختلف (ازجمله زمان تماس، pH، غلظت اولیه پارانیتروفنل، دما و مقدار جاذب) بر روی ظرفیت جذب آن‌ها بررسی شد. همچنین معادلات سینتیکی و ایزوترم‌های جذب مورد تحلیل قرار گرفتند و مشخص شد که برای جاذب‌های سنتزشده، سینتیک جذب از مدل شبه‌درجه‌دوم پیروی می‌کند و داده‌های تعادلی با مدل فرندلیچ سازگاری بیشتری دارند. مقادیر q_{max} برای جاذب‌های بتاسیکلودکسترین-سیتریک، بتاسیکلودکسترین-خاک‌اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا به‌ترتیب ۴۰/۹۸، ۴۳/۲۹ و ۳۸/۴۶ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. همچنین ترمودینامیک جذب نیز بررسی و تغییرات آنتالپی، انتروپی و انرژی آزاد گیبس استاندارد برای هر سه مدل جاذب محاسبه شد.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.389008.1269 URL: https://www.jamt.ir/article_177465.html

۱- مقدمه

پارانیتروفنل[1] (PNP) یکی از ترکیبات نیتروآروماتیک است که یک ماده‌ی خام و یا حدواسط برای تولید بسیاری از محصولات شیمیایی مانند مواد منفجره، داروها، آفت‌کش‌ها، پلاستیک‌ها، رنگ‌های مصنوعی و مواد نگهدارنده چوب است. پارانیتروفنل یکی از سمی‌ترین مشتقات حشره‌کش پاراتیون[2] است که برای پستانداران سرطان‌زا، خطرناک، جهش‌زا و سمی است. این ترکیبات نوعی از مولکول‌های آلی بوده که شامل حداقل یک گروه نیترو($-NO_2$) متصل به حلقه‌ی آروماتیک هستند. غلظت پایین پارانیتروفنل (کمتر از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) می‌تواند به طور موثر توسط فرآیندهای تصفیه‌ی بیولوژیکی تجزیه شود، اما غلظت بالای آن به سختی تجزیه‌ی بیولوژیک می‌شود. پارانیتروفنل به علت سمیت بالا، سرطان‌زایی و خاصیت تجمع، توسط آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا[3] (EPA) به عنوان یکی از آلاینده‌های اولویت‌دار شناخته شده است (Chern & Chien, 2003; Nakatsuji,

[1] Paranitrophenol
[2] Parathion
[3] Environmental Protection Agency

*عهده‌دار مکاتبات: نوشین سلمان تبریزی

نشانی: ایران، کرج - مشکین دشت - بلوار امام خمینی- پژوهشگاه مواد و انرژی، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰

پیام نگار: s.tabrizi@merc.ac.ir

Salehi, & Kawase, 2015; Pandey & Mishra, 2014; Xiong et al., 2018; Zhang et al., 2015).

روش‌های مختلفی برای حذف پارانیتروفنل از آب مورد استفاده قرار گرفته که عبارتند از: جذب سطحی، اکسیداسیون کاتالیزوری با مایکروویو، تخریب میکروبی، تخریب فتوکاتالیستی، روش الکترونتون و تصفیه‌ی الکتروشیمیایی (Pandey & Mishra, 2014). جذب سطحی به دلیل سهولت راهبری و در دسترس بودن طیف گسترده‌ای از جاذبها، به عنوان یکی از روش‌های مناسب در تصفیه‌ی آب مطرح شده است. به تازگی روش‌های متعددی برای توسعه جاذب‌های ارزان‌تر و موثرتر که حاوی پلی ساکاریدها هستند مورد مطالعه قرار گرفته است، به ویژه، پلی ساکاریدهایی مانند کیتین ، نشاسته و مشتقات آن‌ها. این بیوپلیمرها به دلیل ساختار ویژه، خواص شیمیایی منحصر به فرد، واکنش‌پذیری بالا و انتخاب پذیری عالی نسبت به ترکیبات آروماتیک و فلزات، که به خاطر حضور گروه‌های واکنش‌پذیر در زنجیره‌های پلیمری آن‌هاست، توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. یک نوع مهم از مشتقات نشاسته، سیکلودکسترین‌ها[1] (CDs) یا سیکلوآمیلوزها هستند. آنها به علت داشتن گروه‌های هیدروکسیل در مولکول‌های گلوکز کاملا قطبی به نظر می‌آیند، ولی با توجه به ساختار فضایی خاصی که اختیار می‌کنند ویژگی‌های جالب و منحصربه فردی دارند. حضورگروه‌های هیدروکسیل در دو انتهای مخروط، موجب انحلال‌پذیری این ماده در آب می‌شود. حلالیت بتاسیکلودکسترین از سایر سیکلودکسترین‌ها (آلفا- و گاما-سیکلودکسترین) کمتر است. همچنین حضور حفره‌ی آب‌گریز مرکزی باعث می‌شود بتوانند ملکول‌های میزبان آب-گریز را در خود جای دهند. بنابراین داخل مخروط سیکلودکسترین نسبتا غیر قطبی است در حالی که بیرون مولکول آبدوست است و می‌تواند در آب حل شود. به همین دلیل سیکلودکسترین‌ها می‌توانند کمپلکس‌های درهم جای (کمپلکس‌های مهمان-میزبان) را با گستره‌ی وسیعی از ترکیبات از طریق مکانیسم کمپلکس شدن مولکولی تشکیل دهند. در این کمپلکس‌ها، مولکول مهمان درون حفره سیکلودکسترین میزبان نگه داشته می‌شود.

در این تحقیق هدف سنتز پلیمری از بتاسیکلودکسترین با یک عامل اتصال دهنده‌ی عرضی سبز مانند سیتریک اسید، و استفاده از دو پایه (خاک اره و آلومینا) به منظور بهبود ظرفیت جذب پارانیتروفنل است. خاک اره شامل لیگنین، سلولز و همی سلولز و گروه‌های پلی فنلی است که نقش مهمی در پیوند رنگ‌ها از طریق مکانیسم‌های مختلف دارد (Aydin, Bulut, & Yavuz, 2004).

در سال های قبل تحقیقاتی در این زمینه انجام شده است بعنوان مثال در سال ۲۰۱۶ قاسم ذوالفقاری (Zolfaghari, 2016) تعاملات میزبان-مهمان را با استفاده از کربن نانومتخلخل حاوی بتاسیکلودکسترین به منظور حذف پارانیتروفنل و آفت‌کش‌ها بررسی کرد. این پژوهشگر در آزمایشات خود ظرفیت جذب ماکسیمم را ۱۰۰ میلی گرم بر گرم گزارش کرد. در سال ۲۰۱۷ سما سالگین و همکاران (Salgın, Salgın, & Vatansever, 2017) نانواسفنجی بر پایه‌ی سیکلودکسترین با استفاده از هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HMDI) به عنوان عامل اتصال عرضی سنتز نمودند و تاثیر پارامترهای واکنش را بر روی سنتز جاذب بررسی کردند و در نهایت از این جاذب به منظور حذف پارانیتروفنل استفاده نمودند. آزمایشات آن‌ها نشان داد که ایزوترم جذب سازگاری بیشتری با مدل لانگمویر دارد و ظرفیت جذب ماکسیمم آن‌ها ۱ میلی گرم بر گرم بود. در سال ۲۰۲۰ تیان و همکاران، با استفاده از اکسید گرافن و بتا سیکلودکسترین به عنوان مواد اولیه و اپی کلروهیدرین به عنوان عامل اتصال عرضی، جاذبی سنتز نموده و عملکرد آن را در جذب پارانیتروفنل بررسی کردند. ظرفیت جذب این جاذب ۱۱۷,۲۸ میلی‌گرم بر گرم در دمای جذب ۳۱۳ کلوین و در pH حدود ۸,۰ گزارش شد (Tian, et al., 2020).

نوآوری تحقیق حاضر در استفاده از واکنشگرهای کاملا سبز و استفاده از دو پایه مختلف به منظور افزایش سطح و بهبود ظرفیت جذب است. همچنین تاکنون بررسی جامعی در خصوص انجام آزمایشات کامل جذب و یافتن جزئیات فرایند جذب پارانیتروفنل بر روی پلیمرهای سبز بتاسیکلودکسترین انجام نشده است.

[1] Cyclodextrins

۲- روش تحقیق

مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق از شرکت مرک و با خلوص بالا (Analytical Grade) تهیه شدند.

۲-۱- سنتز جاذب‌ها

جاذب پلیمری بتاسیکلودکسترین اتصال عرضی شده با سیتریک اسید: روشی که برای سنتز این جاذب انتخاب شد روش دانگ ژاو و همکاران (Zhao, et al., 2009a) است. به این صورت که ابتدا ۱ گرم پلی وینیل الکل در ۲۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه در یک حمام آب گرم در محدوده‌ی دمایی ۸۰-۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه بر روی استیرر مخلوط و کاملا در آب حل شد و یک محلول کاملا شفاف به دست آمد. سپس ۱۰ گرم بتاسیکلودکسترین، ۵ گرم سیتریک اسید و ۰/۵ گرم سدیم دی هیدروژن فسفات و ۲۵ میلی لیتر دیگر آب دیونیزه به محلول کاملا شفاف پلی وینیل الکل اضافه شد. محلول حاصله همچنان در حمام آب گرم همزده شد (به مدت نیم ساعت) تا زمانی که یک مخلوط کاملا همگن به دست آمد. سپس مخلوط در یک آون ترموستاتیک در دمای ۱٤۰ درجه-ی سانتی‌گراد و به مدت ٤ ساعت قرار گرفت. از آن‌جایی که ظرف واکنش در داخل آون کاملا باز بود، آب موجود در واکنش به بیرون رانده شد و درنتیجه واکنش پلیمریزاسیون آغاز شد. در این سنتز بتاسیکلودکسترین واکنش‌دهنده‌ی اصلی، سیتریک اسید عامل اتصال عرضی، پلی وینیل الکل یک ماده‌ی افزودنی که باعث حلالیت بیشتر بتاسیکلودکسترین در آب شده و سدیم دی هیدروژن فسفات نیز کاتالیزور بود. راندمان اتصال عرضی عبارت است از (Zhao, et al., 2009a):

$$Y = \frac{Wc-Wp}{Wc} * 100 \qquad \text{(معادله ۱)}$$

در این رابطه پارامترهای Wc وزن جاذب بعد از پلیمریزاسیون در دمای ۱٤۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است و Wp وزن جاذب بعد از شست و شوی نهایی و خشک شدن در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است که هر دو نیز بر حسب گرم هستند.

نرخ تورم[1] (SR) پلیمر در آب به صورت زیر محاسبه می‌شود (Farris, et al., 2009):

$$SR = \frac{W1-W0}{W0} * 100 \qquad \text{(معادله ۲)}$$

دراین‌رابطه W_0 وزن پلیمر بتاسیکلودکسترین و W_1 وزن پلیمر متورم‌شده برحسب گرم است.

- **جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا:** ابتدا ۰/۱ گرم پلی وینیل‌الکل در ۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه با استفاده از حمام آب داغ (دمای ۸۰ درجه سلسیوس) حل شد. سپس ۱ گرم آلومینا و ۰/۳ گرم بتاسیکلودکسترین به محلول شفاف پلی‌وینیل‌الکل افزوده شد و بقیه آب دیونیزه (۵ میلی‌لیتر) نیز به مخلوط اضافه گردید و بعد به‌مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت[2] قرار گرفت تا همگن شد. سپس نمونه مجدداً در حمام آب داغ قرار گرفت تا یک دوغاب یکدست به‌دست آمد. بعدازآن در گرم‌خانه در دمای ٤۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۲٤ ساعت قرار گرفت تا واکنش تکمیل شد. درنهایت جاذب به‌صورت پودری درآمد.

سنتز جاذب پلیمری بتاسیکلودکسترین-خاک اره (β-CD-SD): روشی که برای سنتز پلیمر بتاسیکلودکسترین-خاک اره (β-CD-SD) انتخاب شد روش هو و همکاران (Hu, et al., 2014) است. به‌این‌صورت‌که، ابتدا خاک‌اره (مش ۸۰-٦۰) توسط الک با مش‌های ٦۰ و ۸۰ الک شد و سپس چندین‌بار بادقت توسط آب دیونیزه شست‌وشو داده شد. بعد در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۲٤ ساعت خشک شد. ۲ گرم خاک‌اره، ۵ گرم بتاسیکلودکسترین، ۳ گرم سیتریک اسید، ۰/۵ گرم سدیم دی‌هیدروژن فسفات و ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه با هم مخلوط شده و در یک حمام فراصوت به‌مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفتند. سپس مخلوط در دمای ۱٦۰ درجه سلسیوس به-مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. جامد به‌دست‌آمده چندین‌بار توسط آبگرم (دمای ۷۵ درجه سلسیوس) و الکل ۵۰ درصد شست‌وشو داده شد و درنهایت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شد. در این مرحله، گرانول‌های جامد به‌دست‌آمده به‌رنگ قهوه‌ای تیره بود.

[1] Swelling rate
[2] Ultrasonic bath

۲-۲- مشخصه یابی جاذب‌ها

بعد از سنتز جاذب‌های موردنظر، جهت مشخصه‌یابی آن‌ها از آنالیزهای XRD (Philips PW1825) جهت تعیین ساختار بلوری، FTIR (Bruker Vector 33) جهت شناسایی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی ترکیبات، و SEM (Cambridge S-360) برای بررسی ریخت‌شناسی و ساختار استفاده شد.

۲-۳- آزمایش‌های جذب

جهت اندازه‌گیری غلظت پارانیتروفنل (PNP) در محلول، از روش طیف‌سنجی نوری[1] (T80+ -PG Instruments Limited) و جذب بیشینه نور در λ_{max} حدود ۳۱۳/۵ نانومتر و تهیه منحنی کالیبراسیون استفاده شد.

به‌منظور بررسی سینتیک جذب، مقدار ۸۰۰ میلی‌گرم جاذب در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از پارانیتروفنل قرار گرفت و سپس هر ۲۰ دقیقه یک‌بار، میزان جذب آن توسط دستگاه طیف‌سنج نوری خوانده شد و بعد از تبدیل این مقادیر جذب به غلظت (توسط نمودار کالیبراسیون با دقت ۰/۱ mg/L) ظرفیت جذب هر یک محاسبه شد. رابطه درصد حذف (R) و ظرفیت تعادلی جاذب به‌صورت زیر می باشد:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \quad \text{(معادله ۳)}$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad \text{(معادله ٤)}$$

دراین‌رابطه q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب (mg/g)، V حجم محلول پارانیتروفنل برحسب لیتر(L) ، C_0 و C_e به‌ترتیب غلظت اولیه و تعادلی محلول پارانیتروفنل برحسب mg/L و W مقدار جاذب مصرفی برحسب گرم (g) است.

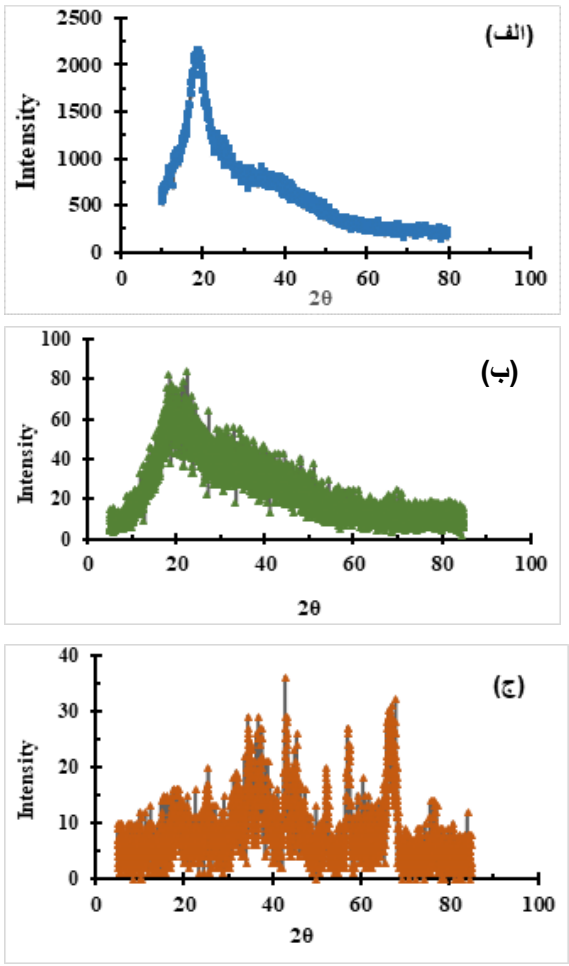
به‌منظور بررسی اثر pH بر روی ظرفیت جذب ابتدا چند pH، (۲/۱۰-۲/۳۵) انتخاب شد که با استفاده از سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال، pH توسط دستگاه پی‌اچ متر بر روی این مقادیر تنظیم شد. سپس مقدار مشخص جاذب (۰/۱ گرم) به ارلن‌های حاوی پارانیتروفنل (۲۵ میلی‌لیتر با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) اضافه گردید و بعد از رسیدن به زمان تعادل، مقدار جذب آن‌ها از روی دستگاه خوانده شد. برای بررسی اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب نیز مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم) در ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر محلول پارانیتروفنل در پی اچ ٦/۲۵ و با ثابت در نظر گرفتن سایر عوامل (غلظت اولیه، زمان، دما و pH) انتخاب شد. به‌منظور بررسی اثر دما بر روی ظرفیت جذب چند دما (۲۰، ۳۰ و ٤٠ درجه سلسیوس) انتخاب و آزمایش‌های جذب در این دماها انجام شدند.

۳- نتایج و بحث

اَشکال (۱-الف، ب و ج) به‌ترتیب آنالیز XRD جاذب-های پلیمر بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید، بتاسیکلودکسترین-خاک اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا را نشان می‌دهند. قله مشخصه مربوط به پلیمرهای بتاسیکلودکسترین در ۲θ=۱۸ درجه ظاهر می‌شود که در این اَشکال دیده می‌شود (Abarca, et al., 2016). همچنین قله‌های مشخصه آلومینا (۲θ تقریبا ۵۲/۵، ٤۳/۸، ۳۵، ۵۷/٤، ۲۵/٤، ٦۸/۱، ۳۷/۷ و ٦٦/۵ درجه) در شکل (ج) دیده می‌شود . (ICDD، کارت مرجع شماره ۰۱۷۳-۰۱۰-۰۰ برای آلفا-آلومینا) (Mohammed, et al., 2020).

شکل (۲) تصاویر SEM نمونه‌های بتاسیکلودکسترین (الف)، پلیمر بتاسیکلودکسترین-اسید سیتریک (ب)، خاک‌اره (پ)، بتاسیکلودکسترین-خاک‌اره (ت)، آلومینا (ث) و بتاسیکلودکسترین-آلومینا (ج) را در ابعاد ۱ میلی‌متر جهت مقایسه ریخت‌شناسی جاذب‌های ساخته‌شده و پایه‌هایشان نشان می‌دهد. به‌نظر می‌رسد که در این نمونه‌ها، پوشش ذرات با لایه بتاسیکلودکسترین سبب کاهش زبری سطح شده است. شکل (۳) طیف‌های FTIR بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید، بتاسیکلودکسترین-خاک‌اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا را نشان می‌دهد.

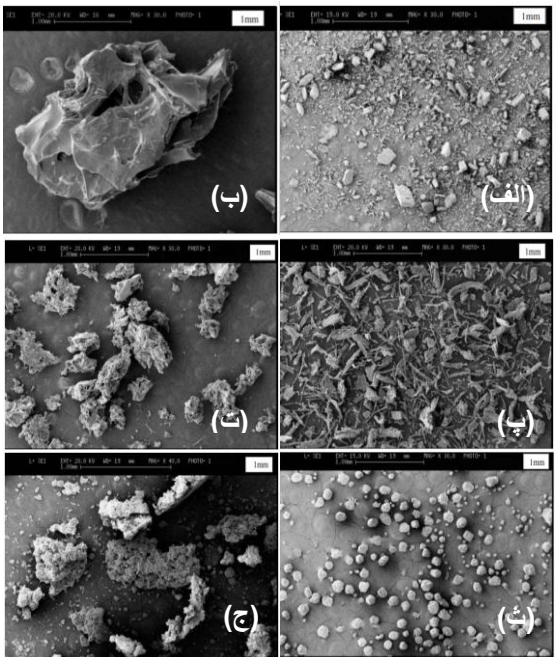
[1] Spectrophotometry



شکل ۱. آنالیز XRD پلیمر بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید (الف)، بتاسیکلودکسترین-خاک اره (ب)، بتاسیکلودکسترین-آلومینا (ج)

قله ظاهرشده در ۱۷۴۶ cm^{-1} در شکل (۳-الف) ناشی از ارتعاشات کششی پیوندهای C=O مربوط به گروه‌های استر و کربوکسیل در پلیمر تشکیل‌شده، است. همچنین قله‌ای در ۱۴۵۸ cm^{-1} وجود دارد که به‌دلیل ارتعاش کششی C-O-C گروه‌های استر است. جذب ناشی از گروه‌های استر می تواند به‌این‌معنا باشد که گروه‌های هیدروکسیل بتاسیکلودکسترین با گروه‌های کربوکسیل سیتریک اسید واکنش داده و متراکم شده و درنتیجه پلیمر بتاسیکلودکسترین تشکیل شده است.

همچنین پیک مشاهده شده در ۳۴۴۸cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی گروه‌های O-H است که به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در پلیمر بتاسیکلودکسترین مرتبط است که نشان می‌دهد ساختار بتاسیکلودکسترین در پلیمر تشکیل شده حفظ شده است (Patil Dipak R., 2012; Zhao, et al., 2009a).



شکل ۲. تصاویر SEM بتا سیکلودکسترین (الف)، پلیمر بتا سیکلودکسترین-اسید سیتریک (ب)، خاک اره (پ)، بتاسیکلودکسترین-خاک اره (ت)، آلومینا (ث)، بتاسیکلودکسترین-آلومینا (ج)

با توجه به شکل(۳-ب)، پیک ظاهر شده در ۳۴۵۱cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در جاذب مورد نظر می‌باشد و پیک ظاهر شده در ۱۷۴۷cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوندهای C=O مربوط به گروه‌های استر است. همچنین می‌توان دریافت که ساختار بتاسیکلودکسترین در جاذب حفظ شده است. این بدین معناست که پلیمر بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید بر روی سطح خاک اره تشکیل شده است که با کار کیوآی هیو و همکاران (Hu et al., 2014) مطابقت دارد.

شکل (۳-ج) نشان می‌دهد که قله‌های ظاهرشده در ۳۴۰۶، ۲۹۳۲، ۱۶۵۳، ۱۱۵۸ و ۱۰۳۱cm^{-1} مربوط به بتاسیکلودکسترین است و برخی قله‌های آلومینا نیز در ساختار جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا آمده‌اند (قله‌های ۴۴۴ و ۵۷۸ cm^{-1}). بنابراین می‌توان دریافت که جاذب موردنظر بر روی آلومینا نشانده شده است.

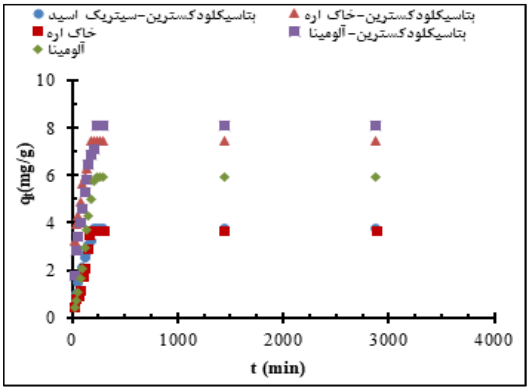
در این بخش علاوه بر جاذب پلیمری اصلی (بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید)، آزمایشات جذب بر روی جاذب‌های بتاسیکلودکسترین-خاک اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا نیز انجام و نتایج بررسی می‌شوند.

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی جذب پارانیتروفنل

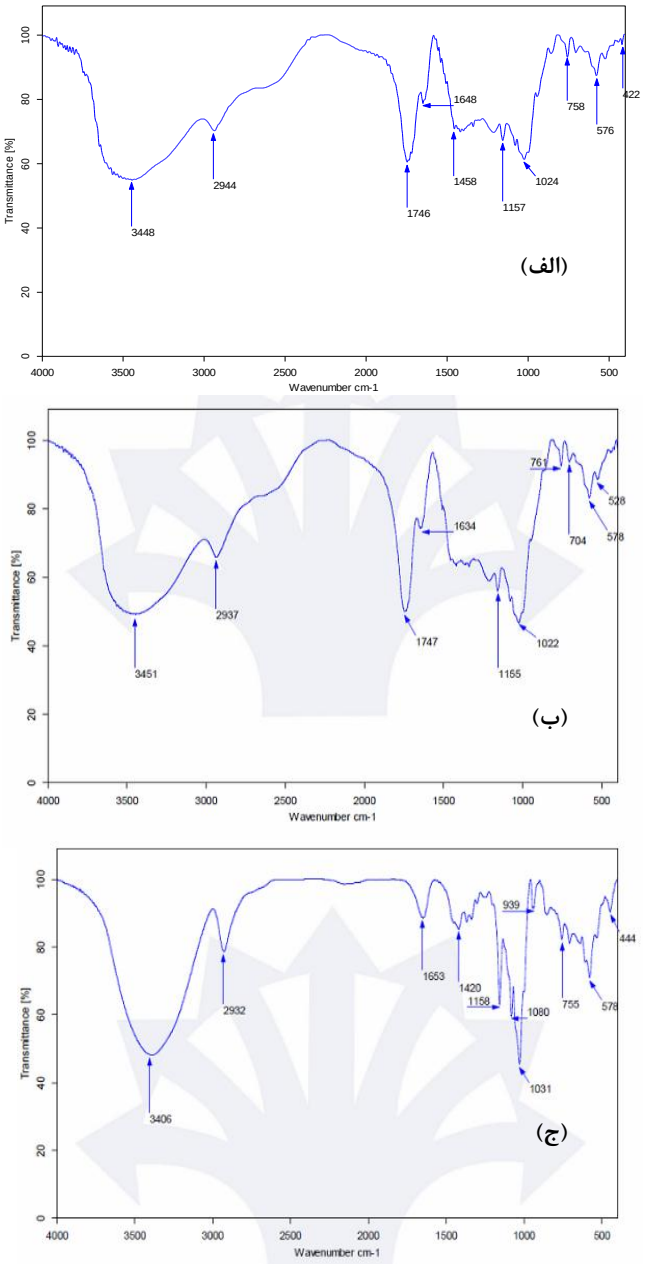
R^2	q_e (mg/g)	K_1(1/min)	شبه درجه اول $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$
۰/۹۸۴۴	۴/۴۵	۰/۰۱۱۲	جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید
۰/۹۸۸۸	۵/۵۲	۰/۰۱۰۷	جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره
۰/۹۸۹۴	۸/۷۱	۰/۰۱۰۳	جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا
R^2	q_e (mg/g)	K_2(g/mg.min)	شبه درجه دوم $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
۰/۹۹۲	۸/۸۹	۰/۰۰۰۳۶	جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید
۰/۹۸۹۲	۷/۹۵	۰/۰۰۳۰۵	جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره
۰/۹۹۱۷	۱۲/۵۹	۰/۰۰۰۵	جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا

در شکل (۴) تغییرات ظرفیت جذب با گذشت زمان برای سه مدل جاذب به‌همراه خاک‌اره و آلومینا نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست زمان رسیدن به تعادل برای جاذب‌ها حدود ۳ ساعت و ۳۰ دقیقه است. همچنین داده‌های سینتیکی با مدل‌های شبه‌درجه‌اوّل و شبه‌درجه‌دوم برازش شده و پارامترهای سینتیکی در جدول (۱) نشان داده شده است. در شکل (۵) دیده می‌شود که ضریب هم‌بستگی برای برازش داده‌ها با معادله شبه‌درجه دوم، بزرگ‌تر و نزدیک به واحد است (Li, et al., 2011).

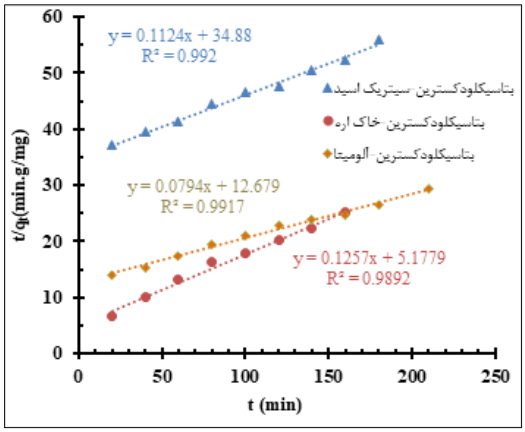
اثر pH بر درصد حذف پارانیتروفنل در شکل (۶) مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل پیداست با افزایش pH درصد حذف پارانیتروفنل کاهش می‌یابد؛ البته این کاهش تا pH حدود ۶/۹۳ شدت ملایم‌تری دارد؛ اما بعدازاین pH، کاهش بیشتری در درصد حذف به‌وجود می‌آید و بیشترین مقدار حذف در pH=۴/۴۸ رخ می‌دهد.



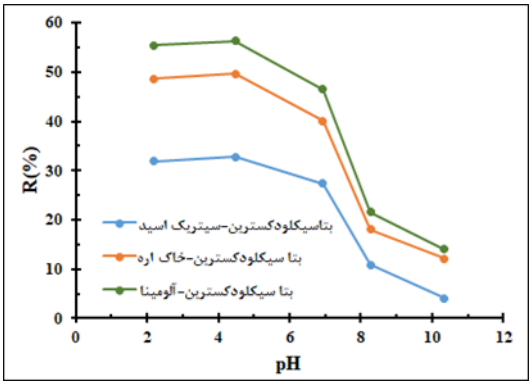
شکل ۴. نمودار تغییرات ظرفیت جذب با گذشت زمان



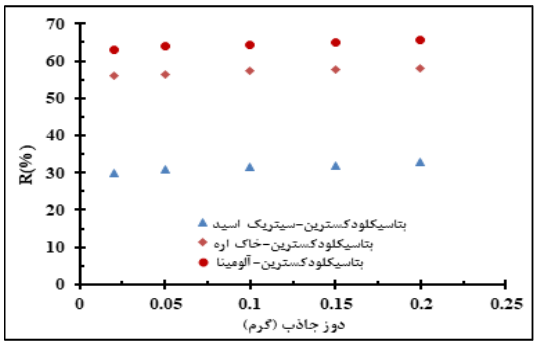
شکل ۳. طیف FTIR پلیمر بتا سیکلودکسترین-اسید سیتریک (الف)، بتاسیکلودکسترین-خاک اره (ب)، بتاسیکلودکسترین-آلومینا (ج)



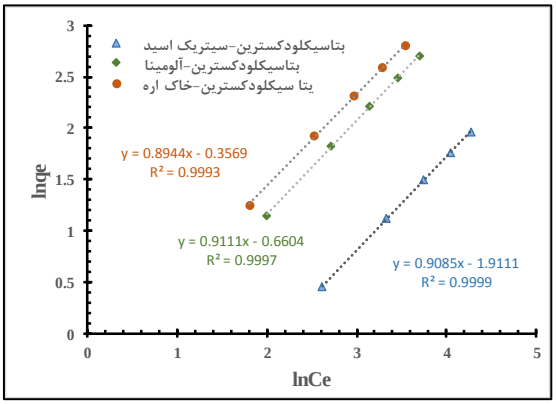
شکل ۵ . نمودار برازش داده‌ها با معادله شبه درجه دوم



شکل ٦. نمودار اثر pH بر روی درصد حذف پارانیتروفنل



شکل ۷. نمودار اثر مقدار جاذب بر روی درصد حذف پارانیتروفنل



شکل ۸ . نمودار ایزوترم جذب فروندلیچ برای سه مدل جاذب

پارانیتروفنل در محلول آبی به‌طور متوسط اسیدی است (pKa ~۷/۱۵) و تشکیل فرم یونی در آب به‌شدت وابسته به pH است. زمانی‌که pH محلول بیشتر از pKa شود (محیط بازی شود)، پارانیتروفنل به یون‌های منفی فنولات تبدیل می‌شود؛ درحالی‌که در pH های کمتر از pKa فرم ملکولی پارانیتروفنل در محلول وجود دارد و پارانیتروفنل به‌صورت مولکولی و نه به‌صورت یونی (آنیون‌های فنولات)، بر سطح جاذب جذب می شود. به‌همین‌دلیل است که در pH های بازی، جذب پارانیتروفنل کمتر است. بنابراین می‌توان گفت که تعاملات مولکولی ازجمله پیوند هیدروژنی، تعاملات آب‌گریز و نیروهای واندروالس عوامل مهم در جذب پارانیتروفنل بر روی جاذب هستند (Ofomaja, 2011). شکل (۷) تأثیر دُز جاذب بر روی درصد حذف پارانیتروفنل را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست با افزایش دُز جاذب، درصد حذف پارانیتروفنل مقداری افزایش یافته و درصد حذف در دُز یکسان برای جاذب‌ها متفاوت است.

به‌منظور بررسی ایزوترم‌های جذب، ۵ غلظت برای پارانیتروفنل انتخاب شد (۲۰، ٤٠، ٦٠، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و ۲۵ میلی‌لیتر از هر یک در یک ارلن قرار گرفت. سپس مقدار ۰/۱ گرم جاذب در هر ارلن ریخته شد و بعد از رسیدن به تعادل، جذب نوری هر یک خوانده شد. سپس مقادیر تعادلی با ایزوترم‌های لانگمیر و فرندلیچ تطبیق داده شدند. همان‌طور که از مقادیر ضرایب هم‌بستگی (R^2) در جدول (۲) پیداست، برای هر سه مدل جاذب، مدل ایزوترم فرندلیچ با داده‌های تعادلی سازگاری بیشتری دارد که با تحقیقات قبلی مطابقت دارد (Tang, et al., 2007). در این مدل، سطح ناهمگن و با مکان‌هایی با انرژیِ مختلفِ جذب، فرض می‌گردد. در رابطه فرندلیچ n و K_f ثوابت فرندلیچ هستند که پارامتر n نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب و معیاری از قدرت جذب است. در اینجا n بزرگ‌تر از یک است که مطلوب بودن فرایند جذب را می‌رساند. همچنین K_f نیز نشان‌دهنده ظرفیت جذب است. جدول (۳) ظرفیت جذب گزارش‌شده توسط برخی از مطالعات قبلی را نشان می‌دهد.

با بررسی تغییرات میزان جذب برحسب دما می‌توان ماهیت واکنش (گرماگیر یا گرماده بودن) را تعیین کرد.

جدول ۲. پارامترهای تعادلی جذب پارانیتروفنل

مدل فرندلیچ $\ln(q_e)=\ln(K_f)+1/n\ln(C_e)$	K_f	n	R^2
جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید	۰/۱۴	۱/۱۰	۰/۹۹۹۹
جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره	۰/۶۹	۱/۱۱	۰/۹۹۹۳
جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا	۰/۵۱	۱/۰۹	۰/۹۹۹۷
مدل لانگمویر $\frac{C_e}{q_e}=\frac{C_e}{q_m}+\frac{1}{K_1 q_m}$	K_l(L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید	۰/۰۰۲۹	۴۰/۹۸	۰/۹۸۷۵
جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره	۰/۰۰۵۸	۴۳/۲۹	۰/۹۹۱۲
جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا	۰/۰۰۴۴	۳۸/۴۶	۰/۹۹۰۱

جدول ۳. ظرفیت جذب گزارش شده توسط برخی از مطالعات قبلی

جاذب	ظرفیت جذب (mg/g)	مرجع
بتا سیکلودکسترین پیوند خورده به سیلیکاژل	۴۱/۵	Shen et al., (2015)
کربن نانومتخلخل حاوی بتاسیکلودکسترین	۱۰۰	Zolfaghari, (2016)
نانواسفنج بر پایه‌ی سیکلودکسترین	۱	Salgın et al., (2017)
بتا سیکلودکسترین بر پایه اکسید گرافن	۱۱۷/۲۸	Tian et al., (2020)
پلیمری از بتاسیکلودکسترین و اپی کلرو هیدرین	۴۰/۸۹	(Pratt, Wilson, Kozinski, & Mohart, (2010)
ترپلیمرهای بتاسیکلودکسترین-کیتوسان-گلوتارآلدهید	۴۵/۴	Wilson, Pratt, & Kozinski, (2013)

پارامترهای ترمودینامیکی از اختلاف ثابت تعادل ترمودینامیکی K (ضریب توزیع ترمودینامیکی) برحسب تغییرات دما به‌دست می‌آیند. K برای واکنش جذب به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$K=\frac{C_{Ae}}{C_e} \quad \text{(معادله ۵)}$$

که C_{Ae} (mg/g) و C_e (mg/g) به‌ترتیب مقادیر آلاینده جذب‌شده بر جاذب و غلظت تعادلی آن در محلول هستند. مقادیر C_{Ae} و C_e می‌توانند از مدل ایزوترم مناسب فرآیند بدست آمده و در محاسبات استفاده شوند.

تغییرات آنتالپی استاندارد ΔH° (J/mol) و انتروپی استانداردِ ΔS° (J/mol.K) جذب سطحی، از شیب و عرض از مبدأ منحنی وانت هوف[1]، (ln(K) versus 1/T)، به‌دست می‌آید (Khan & Singh, 1987), (Kheirabadi, Tabrizi, & Sangpour, 2019)

$$\ln(K)=-\frac{\Delta H^\circ}{RT}+\frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{(معادله ۶)}$$

که در آن R ثابت جهانی گاز (۸/۳۱۴ J/mol K)، و T درجه‌حرارت مطلق کلوین (K) است و تغییرات انرژی آزاد گیبس ΔG° (J/mol) نیز از رابطه زیر به‌دست می‌آید: (Salman Tabrizi et al., 2018), (Salman Tabrizi & Yavari, 2016).

$$\Delta G^\circ=-RT\ln(K) \quad \text{(معادله ۷)}$$

جدول (۴) پارامترهای ترمودینامیکی را برای جذب پارانیتروفنل توسط سه جاذب سنتزشده نشان می‌دهد. علامت منفی تغییرات آنتالپی استاندارد، نشانگر گرمازا بودن فرایند، تغییرات منفی انتروپی استاندارد، نشان‌دهنده کاهش بی‌نظمی در فصل مشترک جامد-مایع در فرایند جذب سطحی و مقدار منفی ΔG° نیز نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن واکنش جذب است (Cotoruelo, et al., 2012).

[1] Van't Hoff

جدول ٤. پارامترهای ترمودینامیکی جذب پارانیتروفنل

جاذب	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)		
			۳۲۸ (K)	۲۹۳ (K)	۲۷۷ (K)
جاذب بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید	-٤/٥٠	-۱۲/۹۲	-۱۱/٤۳	-۱۱/٦۳	-۱۱/٦٥
جاذب بتاسیکلودکسترین-خاک اره	-۷/۸۰	-۱٥/۹٥	-۱۳/٤٦	-۱۳/٤۷	-۱۳/۹۰
جاذب بتاسیکلودکسترین-آلومینا	-۲۳/٦۱	-۱۹/٦٥	-۱۲/۰۰	-۱۲/٤۸	-۱۳/۲٦

٤- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از بتاسیکلودکسترین، سه مدل جاذب با کارایی مناسب، کم‌خطر و دوستدار محیط‌زیست سنتز شد که درواقع سبز بودن بتاسیکلودکسترین و سایر واکنشگرهای مورداستفاده در فرایند سنتز از نکات برجسته این پژوهش است.

جاذب‌های سنتزشده، برای حذف پارانیتروفنل از آب استفاده شدند. سینتیک هر سه مدل جاذب از مدل شبه‌درجه‌دوم پیروی کرد. داده‌های تعادلی برای هر سه مدل جاذب با مدل فرندلیچ سازگاری بیشتری نشان داد. با افزایش pH درصد حذف پارانیتروفنل توسط هر سه جاذب کاهش یافت. مقدار q_{max} برای جاذب‌های بتاسیکلودکسترین-سیتریک اسید، بتاسیکلودکسترین-خاک‌اره و بتاسیکلودکسترین-آلومینا به‌ترتیب ٤۰/۹۸، ٤۳/۲۹ و ۳۸/٤٦ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. برای هر سه مدل جاذب، افزایش مقدار جاذب، درصد حذف پارانیتروفنل را بهبود بخشید. با بررسی ترمودینامیک جذب برای سه مدل جاذب مشخص شد که ماهیت واکنش جذب، گرماده، خودبه‌خودی و همراه با کاهش انتروپی بوده است.

٥- سپاسگزاری

مولفین از پژوهشگاه مواد و انرژی جهت حمایت مالی و در اختیار گذاشتن تسهیلات آزمایشگاهی و آنالیز تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

1. Abarca, R. L., Rodríguez, F. J., Guarda, A., Galotto, M. J., & Bruna, J. E. (2016). Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component. *Food Chem, 196*, 968-975. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.023
2. Abarca, R. L., Rodríguez, F. J., Guarda, A., Galotto, M. J., & Bruna, J. E. (2016). Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing an essential oil component. *Food Chem, 196*, 968-975. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.023
3. Aydin, A. H., Bulut, Y., & Yavuz, O. (2004). Acid dyes removal using low cost adsorbents. *International Journal of Environment and Pollution, 21*(1), 97-104. https://doi.org/10.1504/IJEP.2004.004179
4. Chern, J.-M., & Chien, Y.-W. (2003). Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. *Water Res, 37*(10), 2347-2356. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00038-1
5. Cotoruelo, L. M., Marqués, M. D., Díaz, F. J., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J. J., & Cordero, T. (2012). Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal, 184*, 176-183. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.026
6. Farris, S., Schaich, K. M., Liu, L., Piergiovanni, L., & Yam, K. L. (2009). Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review. *Trends in Food Science & Technology, 20*(8), 316-332. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.04.003
7. Hu, Q., Gao, D.-W., Pan, H., Hao, L., & Wang, P. (2014). Equilibrium and kinetics of aniline adsorption onto crosslinked sawdust-cyclodextrin polymers. *RSC Advances, 4*(75), 40071-40077. https://doi.org/10.1039/C4RA05653A
8. Khan, A. A., & Singh, R. P. (1987). Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H+, Na+ and Ca2+ forms. *Colloids and Surfaces, 24*(1), 33-42. https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80259-7
9. Kheirabadi, N. R., Tabrizi, N. S., & Sangpour, P. (2019). Removal of Nitrate from Water by Alginate-Derived Carbon Aerogel Modified by Protonated Cross-Linked Chitosan. *Journal of Polymers and the Environment, 27*(8), 1642-1652. http://doi.org/10.1007/s10924-019-01458-3
10. Li, X., Zhao, B., Zhu, K., & Hao, X. (2011). Removal of Nitrophenols by Adsorption Using β-Cyclodextrin Modified Zeolites. *Chinese Journal of Chemical Engineering, 19*(6), 938-943. doi:https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60075-X
11. Mohammed, A. A., Khodair, Z. T., & Khadom, A. A. (2020). Preparation and investigation of the structural properties of α-Al2O3 nanoparticles using the sol-gel method. *Chemical Data Collections, 29*, 100531. https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100531
12. Nakatsuji, Y., Salehi, Z., & Kawase, Y. (2015). Mechanisms for removal of p-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron. *J Environ Manage, 152*, 183-191. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.012
13. Ofomaja, A. E. (2011). Kinetics and pseudo-isotherm studies of 4-nitrophenol adsorption onto mansonia wood sawdust. *Industrial Crops and Products, 33*(2), 418-428. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.036
14. Pandey, S., & Mishra, S. B. (2014). Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum. *Carbohydr Polym, 113*, 525-531. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.047
15. Patil Dipak R., I. P. G., Singh Kripal, Dalal Dipak S. (2012). FTIR, 1 H-NMR Spectral, Powder X-ray diffraction and DSC studies of β-cyclodextrin-para-chlorobenzonitrile. *Research Journal of Chemical Sciences, 2*(10), 60-63. http://www.isca.in/rjcs/Archives/v2/i10/10.ISCA-RJCS-2012-156.php

16. Pratt, D. Y., Wilson, L. D., Kozinski, J. A., & Mohart, A. M. (2010). Preparation and sorption studies of β-cyclodextrin/epichlorohydrin copolymers. *Journal of Applied Polymer Science, 116*(5), 2982-2989. https://doi.org/10.1002/app.31824
17. Salgın, S., Salgın, U., & Vatansever, Ö. (2017). Synthesis and Characterization of β-Cyclodextrin Nanosponge and Its Application for the Removal of p-Nitrophenol from Water. *CLEAN – Soil, Air, Water, 45*(10), 1500837. https://doi.org/10.1002/clen.201500837
18. Salman Tabrizi, N., Yavari, M., & Raeisi Kheirabadi, N. (2018). Fabrication of Adsorbent from Coconut Coir by EDM Method for Removal of Nitrate from Aqueous Solutions %J Journal of Advanced Materials and Technologies. *7*(1), 45-52. https://doi.org/10.30501/jamt.2018.91678
19. Shen, H.-M., Zhu, G.-Y., Yu, W.-B., Wu, H.-K., Ji, H.-B., Shi, H.-X., . . . Zheng, Y.-F. (2015). Fast adsorption of p-nitrophenol from aqueous solution using β-cyclodextrin grafted silica gel. *Applied Surface Science, 356*, 1155-1167. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.203
20. Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., & Zhang, J. (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials, 143*(1), 49-56. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.066
21. Tian, H., Zeng, H., Zha, F., Tian, H., & Chang, Y. (2020). Synthesis of Graphene Oxide–Supported β-Cyclodextrin Adsorbent for Removal of p-Nitrophenol. *Water, Air, & Soil Pollution, 231*(10), 495. https://doi.org/10.1007/s11270-020-04865-8
22. Wilson, L. D., Pratt, D. Y., & Kozinski, J. A. (2013). Preparation and sorption studies of β-cyclodextrin–chitosan–glutaraldehyde terpolymers. *Journal of Colloid and Interface Science, 393*, 271-277. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.046
23. Xiong, Z., Cao, J., Lai, B., & Yang, P. (2018). Comparative study on degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by mFe/Cu/O3 and mFe0/O3 processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 59*, 196-207. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.024
24. Yavari, M., & Salman Tabrizi, N. (2016). Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Silk Cocoon %J International Journal of Engineering. *29*(9), 1191-1197. https://www.ije.ir/article_72783.html
25. Zhang, B., Li, F., Wu, T., Sun, D., & Li, Y. (2015). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions using nanographite oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 464*, 78-88. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.020
26. Zhao, D., Zhao, L., Zhu, C.-S., Huang, W., & Hu, J. (2009b). Water-insoluble β-cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 63*, 195-201. https://doi.org/10.1007/s10847-008-9507-4
27. Zhao, D., Zhao, L., Zhu, C.-S., Huang, W.-Q., & Hu, J.-L. (2009a). Water-insoluble β-cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, *63*(3), 195-201. doi:10.1007/s10847-008-9507-4. https://doi.org/10.1007/s10847-008-9507-4
28. Zolfaghari, G. (2016). β-Cyclodextrin incorporated nanoporous carbon: Host–guest inclusion for removal of p-Nitrophenol and pesticides from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal, 283*, 1424-1434. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.110

Journal of Advanced Materials and Technologies

Journal Homepage: www.jamt.ir

Materials and Energy Research Center
MERC

Original Research Article- Extended Abstract

Performance Investigation of Piezo/Triboelectric Hybrid Nanogenerator based on Zinc Oxide Composite: Copper and Aluminum Effect

Pouya Paydari [1], Negin Manavizadeh [2*], Alireza Hadi [3], Javad Karamdel [3]

[1] *PhD Student, Department of Electrical Engineering, South Tehran Branch, Azad University, Tehran, Iran*
[2] *Associate Professor, Faculty of Electrical Engineering, K. N. Toosi University, Tehran, Iran*
[3] *Assistant Professor, Department of Electrical Engineering, South Tehran Branch, Azad University, Tehran, Iran*

*Corresponding Author's Email: manavizadeh@kntu.ac.ir

Paper History:
Received: 2023-04-26
Revised in revised form: 2023-06-03
Scientific Accepted: 2023-10-15

Keywords:
Hybrid Nanogenerator
Piezoelectric
Triboelectric
ZnO Nanostructure
PDMS Composite

Abstract: Energy harvester devices have garnered enormous attention in various technologies, such as wearing and portable devices. The current study aims to design and fabricate tribo/piezoelectric hybrid nanogenerators with electrodes made of Aluminum and Copper and Zinc Oxide nanostructures composite embedded in the PDMS. According to the morphology studies, Zinc Oxide nanosheets grew uniformly in the (103) crystal direction on the Aluminum substrate. In contrast, the nanorods that grew on the Copper substrate were disorderly with a large angle to the surface. The results indicate that the 1000 rpm deposition PDMS layer sample with Aluminum electrodes and Zinc Oxide nanosheets generated the highest voltage and current equal to 120 V and 24 µA, respectively. Both Copper and Aluminum electrodes coupled with ZnO nanosheets nanogenerator had the lowest voltage, current, and power generation. The hybrid nanogenerator with two aluminum electrodes and Zinc Oxide nanosheets generated the highest power equal to 0.97 Wm-2. According to the obtained results from the characterization of hybrid piezo/triboelectric nanogenerators, Aluminum electrodes with Zinc Oxide nanosheets embedded in PDMS exhibited better performance, hence a suitable option for harvesting mechanical energy for self-charging devices.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.392805.1273 URL: https://www.jamt.ir/article_186606.html

1. INTRODUCTION

Economic and technological developments are the outcomes of global industrial revolution. The globalization procedure raises the problem of electrical energy consumption which is the main source of different industries. Owing to the reduction in fossil fuels resources, as the main energy resources, harvesting energy from renewable resources is a valuable approach to meet the global energy demands (Olabi & Abdelkareem, 2022; Sen & Ganguly, 2017). Exploiting energy harvesting devices not only offers a solution to energy crisis but also plays a considerable role in human survival. Mechanical Energy is the most abundant and accessible energy in human environment and daily activities that can be harvested by nanogenerators. Amongst all types of nanogenerators, Triboelectric and piezoelectric nanogenerators exhibit significant potential due to their unique advantageous characteristics. Triboelectric nanogenerators function based on electrostatic induction principles (Deng et al., 2022; Luo et al., 2021; Pyo et al., 2021). They can effectively aggregate ambient mechanical energy and convert it into electricity endlessly. Some of their advantages such as broad material availability, small volume, low cost, low-frequency response, and relatively high electrical output make them appropriate for powering self-powered sensors (Kim et al., 2021; Tan et al., 2020). On the other hand, piezoelectric nanogenerators are introduced as one of the important techniques for environmental mechanical vibration, stress, and strain. Thanks to the electromechanically coupling effect in inherent piezoelectric material, nanogenerator based on piezoelectric materials can convert vibration into electricity. Piezoelectricity exists in different material categories such as in ceramics, single crystals, and polymers. Piezoelectric ceramics including ZnO, BaTiO3 (BTO), and PZT have attracted interest in piezoelectric-based generators (Azimi et al., 2021; Pusty & Shirage, 2022; Zaszczynska, Gradys, & Sajkiewicz, 2020).

Please cite this article as: Paydari, P., Manavizadeh, N., Hadi, A.R., Karamdel, J., "Performance Investigation of Piezi/Triboelectric Hybrid Nanogenerator based on Zinc Oxide Composite: Copper and Aluminum Effect", ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, Vol. 12, No. 3, (2023), 15-30. https://doi.org/10.30501/jamt.2023.392805.1273

2783-0829/© 2023 The Author(s). Published by MERC.
This is an open access article under the CC BY license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Zinc Oxide (ZnO) is a non-ferroelectric material with a wurtzite crystal structure and polarization along the c-axis [35, 36]. Although Zinc Oxide has a lower piezo-electric constant than those of PZT and BTO, its low dielectric (ε_r) and moderate piezoelectric strain constant (e) result in a higher piezoelectric voltage constant. Additionally, ZnO can be synthesized through various methods to form different nanostructures, making it a feasible material for piezoelectric nanogenerators. It is noteworthy that in addition to its high piezoelectricity, ZnO stands out for wearable and implantable energy harvesting devices due to its low cost, abundance, tunability, ease of fabrication, and nontoxicity (Afshari, Golshan Bafghi, & Manavizadeh, 2022; Bafghi & Manavizadeh, 2020; Y.-G. Kim et al., 2022; Vallem et al., 2021). Unlike other piezo-ceramics that contain toxic elements like lead, different forms of Zinc oxide including nanoarrays and nanoparticles are particularly noted for their excellent biocompatible material. Materials biocompatibility is a key factor in wearable electronics. Polydimethylsiloxane (PDMS) is considered an ideal biocompatible material for flexible wearable electrical sensors and energy harvesters. Its inherent elasticity allows PDMS to be twisted, rolled, folded, compressed, and stretched (Kim, Dudem, & Yu, 2018; Paydari et al., 2023). Tribo-piezoelectric hybrid nanogenerators (HNG) can overcome the challenge of high electrical output performance of nanogenerators. Hybrid nanogenerators offer a promising approach for high-power flexible wearable devices (Dong, Peng, & Wang, 2020; Shakthivel et al., 2021).

2. Experimental Methods

ZnO/PDMS composite was fabricated on different substrates. Pieces of 2x2 cm^2 Aluminum and copper tape were utilized as the substrates. Followed by the deposition of Zinc oxide seed layer on the substrates through the spin coating method and subsequent annealing process, ZnO nanostructures were synthesized through the hydrothermal method. The growth process was carried out at 90 ℃ for 2.5 h. In the next step, the PDMS matrix, with a proportion of 1:10 for silicon elastomer curing and base, was deposited onto the as-grown nanostructures using the spin coating method to achieve a uniform layer. While fabricating hybrid tribo/piezo nanogenerator, Aluminum and copper tape were utilized due to their ease of access, fabrication, and cost-effectiveness. Finally, a PET band was used to place two parts of the nanogenerator in front of each other (Figure 1). To investigate the performance of hybrid nanogenerators, four nanogenerators with different electrodes were fabricated. Additionally, the effect of PDMS thickness on the performance of triboelectric nanogenerators was studied. The samples were tested under the force and frequency of 5N and 4 Hz, respectively.

S1: Both electrodes were made of Aluminum. ZnO nanosheets were synthesized on one of the electrodes, and the PDMS layer was deposited with 1000 and 2000 rpm, each for 10s using a spin coater.

S2: Both electrodes were made of Aluminum. ZnO nanosheets were synthesized on one of the electrodes, and the PDMS layer was spin-coated with 1000 rpm and 10s.

S3: Electrodes were made of Aluminum and Copper. ZnO nanosheets were synthesized on the Aluminum electrode and PDMS layer was spin-coated with 1000 rpm and 10s.

S2: Both electrodes were made of Copper. ZnO nanorods were synthesized on one of the electrodes, and the PDMS layer was spin-coated with 1000 rpm and 10s.

3. Results

The structural and morphological properties of ZnO nanostructure synthesized on Aluminum and Copper were studied using XRD and FESEM analyses. The results show that the nanostructures grown on Aluminum were in nanosheet forms, and most of them were oriented along the (103) crystal direction. On the contrary, ZnO nanorods growing on Copper tape were oriented along the (102), (101), and (002) crystal direction. According to the results of voltage and current analyses, Sample S2 with a thicker PDMS layer generated a voltage and current of 120 V and 24 µA, respectively. Sample S1, with thinner PDMS and Aluminum electrodes, produced the voltage and current of 65v and 22 µA, respectively. Sample S3, with Aluminum and Copper electrodes, had the lowest generated voltage and current of about 58V and 8 µA, respectively. Sample S4, with two copper electrodes, generated the voltage and current of 81V and 15 µA, respectively. Moreover, the maximum generated power of the Samples S2, S3, and S4 under different resistance loads was approximately 0.97, 0.28, and 0.8 Wm^{-2}, respectively. Of note, Sample S2 charges a 0.5µF capacitance to 5.5V in 30s.

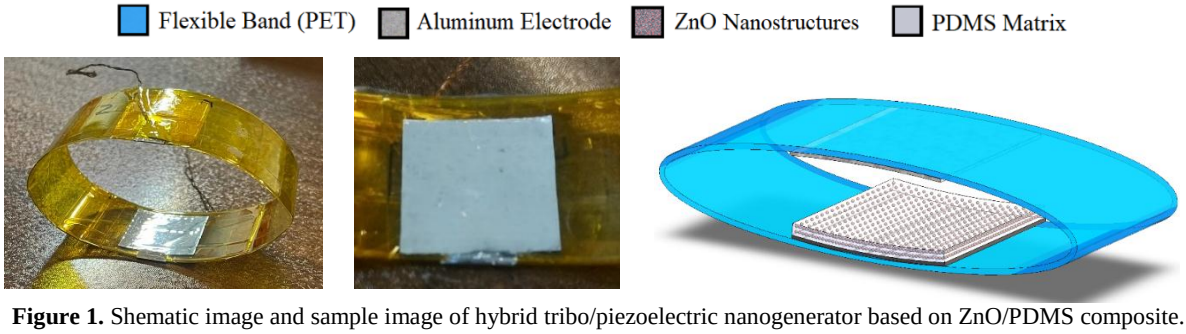


Figure 1. Shematic image and sample image of hybrid tribo/piezoelectric nanogenerator based on ZnO/PDMS composite.

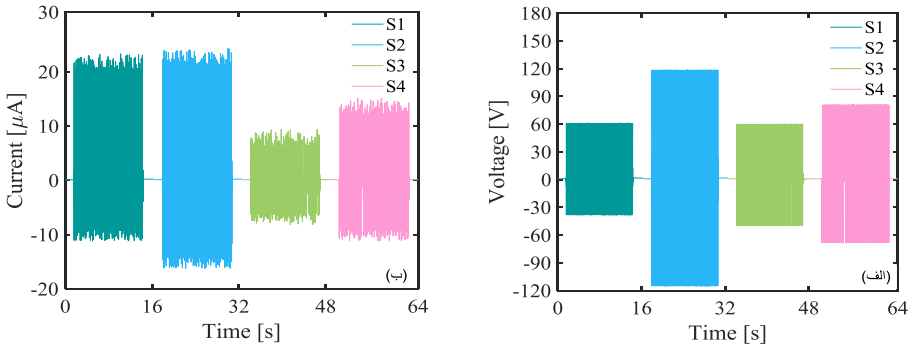


Figure 2. Voltage and Current generated by hybrid piezo/triboelectric nanogenerators with different electrodes and composite thickness.

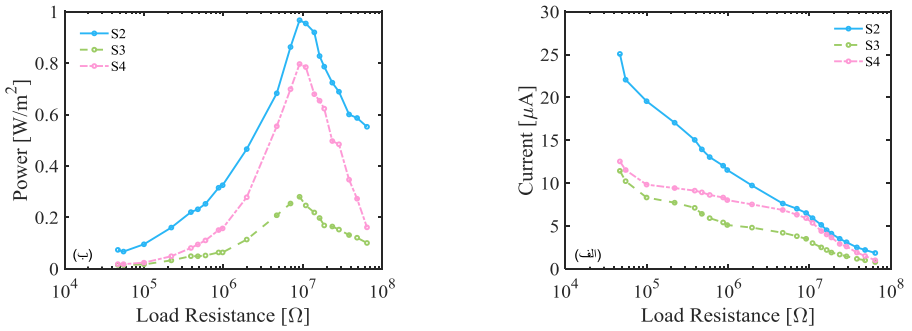


Figure 3. Power and current generated by hybrid piezo/triboelectric nanogenerators under different load resistances.

4. REFERENCES

1. Afshari, F., Golshan Bafghi, Z., & Manavizadeh, N. (2022). Unsophisticated one-step synthesis super hydrophilic self-cleaning coating based on ZnO nanosheets. *Applied Physics A, 128*(1), 75. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00339-021-05222-0
2. Azimi, S., Golabchi, A., Nekookar, A., Rabbani, S., Amiri, M. H., Asadi, K., & Abolhasani, M. M. (2021). Self-powered cardiac pacemaker by piezoelectric polymer nanogenerator implant. *Nano Energy*, *83*, 105781. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105781
3. Bafghi, Z. G., & Manavizadeh, N. (2020). Low power ZnO nanorod-based ultraviolet photodetector: effect of alcoholic growth precursor. *Optics & Laser Technology*, *129*, 106310. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106310
4. Deng, W., Zhou, Y., Libanori, A., Chen, G., Yang, W., & Chen, J. (2022). Piezoelectric nanogenerators for personalized healthcare. *Chem Soc Rev*, *51*(9), 3380-3435. https://doi.org/10.1039/d1cs00858g
5. Dong, K., Peng, X., & Wang, Z. L. (2020). Fiber/Fabric-Based Piezoelectric and Triboelectric Nanogenerators for Flexible/Stretchable and Wearable Electronics and Artificial Intelligence. *Adv Mater*, *32*(5), e1902549. https://doi.org/10.1002/adma.201902549
6. Kim, D. H., Dudem, B., & Yu, J. S. (2018). High-performance flexible piezoelectric-assisted triboelectric hybrid nanogenerator via polydimethylsiloxane-encapsulated nanoflower-like ZnO composite films for scavenging energy from daily human activities. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(7), 8525-8535. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00834
7. Kim, J.-N., Lee, J., Lee, H., & Oh, I.-K. (2021). Stretchable and self-healable catechol-chitosan-diatom hydrogel for triboelectric generator and self-powered tremor sensor targeting at Parkinson disease. *Nano Energy*, *82*, 105705. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105705
8. Kim, Y.-G., Song, J.-H., Hong, S., & Ahn, S.-H. (2022). Piezoelectric strain sensor with high sensitivity and high stretchability based on kirigami design cutting. *npj Flexible Electronics*, *6*(1), 52. https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41528-022-00186-4
9. Luo, X., Zhu, L., Wang, Y. C., Li, J., Nie, J., & Wang, Z. L. (2021). A flexible multifunctional triboelectric nanogenerator based on MXene/PVA hydrogel. *Advanced Functional Materials*, *31*(38), 2104928. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202104928
10. Olabi, A. G., & Abdelkareem, M. A. (2022). Renewable energy and climate change. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *158*, 112111. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111
11. Paydari, P., Manavizadeh, N., Hadi, A., & Karamdel, J. (2023). The morphology effect of embedded ZnO particles-based composite on flexible hybrid piezoelectric triboelectric nanogenerators for harvesting biomechanical energy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *105*(2), 337-347. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10971-022-06019-0
12. Pusty, M., & Shirage, P. M. (2022). Insights and perspectives on graphene-PVDF based nanocomposite materials for harvesting mechanical energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 164060. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164060
13. Pyo, S., Lee, J., Bae, K., Sim, S., & Kim, J. (2021). Recent Progress in Flexible Tactile Sensors for Human-Interactive Systems: From Sensors to Advanced Applications. *Adv Mater*, *33*(47), e2005902. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202005902
14. Sen, S., & Ganguly, S. (2017). Opportunities, barriers and issues with renewable energy development–A discussion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *69*, 1170-1181. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.137
15. Shakthivel, D., Dahiya, A. S., Mukherjee, R., & Dahiya, R. (2021). Inorganic semiconducting nanowires for green energy solutions. *Current Opinion in Chemical Engineering*, *34*, 100753. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100753
16. Tan, C., Dong, Z., Li, Y., Zhao, H., Huang, X., Zhou, Z., Jiang, J. W., Long, Y. Z., Jiang, P., Zhang, T. Y., & Sun, B. (2020). A high performance wearable strain sensor with advanced thermal management for motion monitoring. *Nat Commun*, *11*(1), 3530. https://doi.org/10.1038/s41467-020-17301-6
17. Vallem, V., Sargolzaeiaval, Y., Ozturk, M., Lai, Y. C., & Dickey, M. D. (2021). Energy Harvesting and Storage with Soft and Stretchable Materials. *Adv Mater*, *33*(19), e2004832. https://doi.org/10.1002/adma.202004832
18. Zaszczynska, A., Gradys, A., & Sajkiewicz, P. (2020). Progress in the Applications of Smart Piezoelectric Materials for Medical Devices. *Polymers (Basel)*, *12*(11), 2754. https://doi.org/10.3390/polym12112754

فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته

Journal Homepage: www.jamt.ir

مقاله کامل پژوهشی

بررسی عملکرد نانوژنراتور هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک مبتنی بر کامپوزیت اکسید روی: تأثیر الکترودهای مس و آلومینیوم

پویا پایداری[۱]، نگین معنوی‌زاده[۲*]، علیرضا هادی[۳]، جواد کرمدل[۳]

[۱] دانشجوی دکتری، گروه مهندسی برق، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران‌جنوب، تهران، ایران

[۲] دانشیار، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

[۳] استادیار، گروه مهندسی برق، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران‌جنوب، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱٤۰۲/۰۲/۰٦

دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده: ۱٤۰۲/۰۳/۱۳

پذیرش قطعی: ۱٤۰۲/۰۷/۲۳

کلیدواژه‌ها:

نانوژنراتور هیبریدی،

تریبوالکتریک،

پیزوالکتریک،

نانوصفحه اکسید روی،

کامپوزیت PDMS.

چکیده ذخیره‌سازهای انرژی در بسیاری از فنّاوری‌ها نظیر افزاره‌های پوشیدنی و قابل‌حمل، مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند. در این مطالعه نانوژنراتورهای هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک با الکترودهایی از جنس آلومینیوم و مس مبتنی‌بر کامپوزیت نانوساختارهای اکسید روی نهفته در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، ساخته شده‌اند. مطابق بررسی‌های ریخت‌شناسی، نانوصفحات اکسید روی به‌طور یکنواخت در جهت (۱۰۳) روی بستر آلومینیوم رشد کرده‌اند؛ درمقابل، نانومیله‌های رشدکرده بر بستر مس، یکنواخت نبوده و زاویه زیادی نسبت به سطح دارند. نتایج نشان می‌دهد نمونه‌ای که از لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (با سرعت لایه‌نشانی ۱۰۰۰ دور در دقیقه)، الکترودهای آلومینیوم و نانوصفحه اکسیدروی تشکیل شده است، بیشترین میزان ولتاژ و جریان را به‌ترتیب برابر با ۱۲۰ ولت و ۲٤ میکروآمپر، تولید می‌کند. نانوژنراتور ساخته‌شده با الکترودهایی از جنس مس و آلومینیوم همراه با نانوصفحه اکسیدروی، کمترین میزان ولتاژ، جریان و توان تولیدی را دارد. نانوژنراتور هیبریدی با دو الکترود آلومینیم و نانوصفحات اکسیدروی، بیشترین توان را که برابر با $۰/۹۷ Wm^{-2}$ است، تولید می‌کند. براساس نتایج به‌دست‌آمده از مشخصه‌یابی نانوژنراتورهای هیبریدی پیزو/تریبوالکتریکی ساخته‌شده، الکترودهای آلومینیومی که نانوصفحات اکسید روی نهفته در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان را دارند، عملکرد بهتری را نشان می‌دهند و می‌توانند گزینه مناسبی برای برداشت انرژی مکانیکی برای دستگاه‌های خودشارژ باشند.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.392805.1273 URL: https://www.jamt.ir/article_186606.html

۱- مقدمه

پیشرفت‌های فنّاوری و اقتصادی یکی از پیامدهای مهم انقلاب صنعتی است. فرایند جهانی شدن، تقاضا را برای انرژی الکتریسیته به‌عنوان منبع انرژی صنایع مختلف افزایش داده است (Olabi & Abdelkareem, 2022; Sen & Ganguly, 2017; Zobaa & Bansal, 2011). باتوجه‌به کاهش سریع منابع محدود سوخت فسیلی به‌عنوان منبع اصلی انرژی، برداشت انرژی از منابع تجدیدپذیر مانند خورشید، باد و آب یک رویکرد ارزشمند برای تامین انرژی موردنیاز جهان است (Rahimzadeh, Samadi, & Shams Mohammadi, 2023; Rangel-Martinez, Nigam, & Ricardez-Sandoval, 2021). استفاده از دستگاه‌های برداشت انرژی، نه‌تنها راه‌حلی برای مسئله بحران انرژی است؛ بلکه نقش مهمی در فقرزدایی و بقای انسان دارد (Khatua & Kim, 2022; H. Kim et al., 2022; Panda et al., 2022). زندگی روزمرّه در مسیر رسیدن به جامعه مدرن، در بسیاری از جنبه‌ها مبتنی بر تعامل بین انسان و

*عهده‌دار مکاتبات: نگین معنوی‌زاده

نشانی: ایران، تهران، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

پیام نگار: manavizadeh@kntu.ac.ir

دستگاه‌های هوشمند است. به‌لطف فنّاوری اینترنت اشیاء، دستگاه‌های هوشمند می‌توانند علاوه‌بر انسان، با یکدیگر نیز مرتبط باشند تا زندگی روزمرّه را تسهیل کنند (Liu, Guo, & Lee, 2021; Zhu et al., 2021). استفاده گسترده از دستگاه‌ها و حسگرهای قابل‌حمل شخصی، توجه به دستگاه‌های خودتوان پایدار را برای شخصی‌سازی نظارت بر سلامت پزشکی، سنجش حرکت انسان و ربات‌های انسان‌نما افزایش داده است؛ بنابراین، طراحی دستگاه‌های خودشارژ که انرژی موردنیاز را از حرکات و ارتعاشات بدن انسان برداشت کنند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بسیاری از تحقیقات به تولید دستگاه‌های نظارتی زیست‌پزشکی که عملکرد بلندمدت پایدار دارند، معطوف شده است (Chen et al., 2020; Luo et al., 2021; Pyo et al., 2021). برداشت انرژی بیومکانیکی از بدن انسان به‌دلیل پایداری و سازگاری با محیط‌زیست، در مطالعات انرژی مورد توجه قرار گرفته است. برداشت‌کننده انرژی پوشیدنی مطلوب، یک دستگاه انعطاف‌پذیر و کم‌وزن است که طیف وسیعی از حرکات مانند ضربه زدن با انگشت، تنفس و حرکت بدن را برای تامین انرژی دستگاه‌های الکترونیکی یا استفاده در شبکه‌های حسگر، ثبت می‌کند (Deng et al., 2022; Kim et al., 2021; Shi, He, & Lee, 2019; Tan et al., 2020; Zou, Raveendran, & Chen, 2020).

برداشت کارآمد انواع مختلف انرژی مکانیکی که به‌عنوان فراوان‌ترین و دردسترس‌ترین انرژی شناخته‌شده در فعالیت‌های روزانه ما است؛ توسط نانوژنراتورها انجام می‌شود (Duan et al., 2022). در میان انواع نانوژنراتورها، نانوژنراتورهای تریبوالکتریک و پیزوالکتریک به‌دلیل مزایای منحصربه‌فردشان پتانسیل قابل‌توجهی دارند (Asna Ashary & Hashemi, 2021; Zhao et al., 2021). نانوژنراتورهای تریبوالکتریک براساس باردار شدن بر پایه اثر تریبوالکتریک و اصول القای الکترواستاتیک کار می‌کنند (Mariello, 2022; Tat et al., 2021). به‌عنوان‌مثال از طریق جفت شدن این اصول، می‌توان انرژی مکانیکی محیط مانند انرژی بیومکانیکی، انرژی باد و انرژی موج آب را به‌طور مؤثر و پیوسته توسط نانوژنراتورهای تریبوالکتریک به الکتریسیته تبدیل کرد (Shi et al., 2023; Wang et al., 2022; Wang et al., 2020; Ye et al., 2021). مزیت‌هایی مانند دردسترس بودن، تنوع مواد، اندازه کوچک و هزینه کم، پاسخ به بسامد پایین و خروجی الکتریکی کم‌وبیش بالا، نانوژنراتورهای تریبوالکتریک را به‌طور ایده‌آل برای تامین انرژی اینترنت اشیاء و سایر حسگرهای خودتوان با استفاده از انرژی بیومکانیکی، مناسب می‌سازد (Cho et al., 2020; Dong, Peng, & Wang, 2020; Libanori et al., 2022; Wang et al., 2021). از سوی دیگر، نانوژنراتورهای پیزوالکتریک به‌عنوان یکی از رویکردهای امیدوارکننده برای برداشت ارتعاش، تنش یا کرنش مکانیکیِ محیط، با در نظر گرفتن مزایایی همچون اثر جفت الکترومکانیکی در مواد پیزوالکتریک ذاتی، معرفی می‌شوند (Pusty & Shirage, 2022; Singh, Kumar, & Khare, 2021). اگرچه نانوژنراتور پیزوالکتریک برای یک نیروی بزرگ با تغییر شکل کوچک، مناسب است؛ اما سبکی، هزینه کم و ساخت آسان، آن را به گزینه مناسبی برای تبدیل ارتعاش به الکتریسیته تبدیل کرده است. پیزوالکتریک را می‌توان در دسته‌های مختلف مواد مانند سرامیک‌ها، تک‌کریستال‌ها و پلیمرها مشاهده کرد. سرامیک‌های پیزوالکتریک ازجمله اکسیدروی (ZnO)، تیتانات باریم $BaTiO_3$ (BTO) و تیتانات زیرکونات سرب (PZT) برای استفاده در نانوژنراتورهای پیزوالکتریک، توجه و علاقه بسیاری را به‌خود جلب کرده‌اند (Azimi et al., 2021; Shi et al., 2019; Zaszczynska, Gradys, & Sajkiewicz, 2020).

اکسیدروی (ZnO) یک ماده غیرفروالکتریک از نوع کریستالی ورتزایت است که در امتداد محور c قطبیده می‌شود (Afshari, Golshan Bafghi, & Manavizadeh, 2022; Bafghi & Manavizadeh, 2020; Tsai et al., 2021). اگرچه اکسیدروی نسبت به PZT و BTO (باریوم تیتانات) دارای ثابت پیزوالکتریک پایین است، ولی ثابت دی‌الکتریک پایین (ε_r) و کرنش پیزوالکتریک متوسط (e) آن، منجر به ولتاژ پیزوالکتریک بالاتر می‌شود (Chowdhury et al., 2019; Y.-G. Kim et al., 2022; Vallem et al., 2021). علاوه‌براین، اکسیدروی می‌تواند در نانوساختارهای متنوعی سنتز شود که استفاده از آن را برای افزاره ها و حسگرهای برداشت پیزوالکتریک انعطاف‌پذیر، امکان‌پذیر می‌کند (Farajollahi et al., 2020; Le, Ahmadipour, & Pung, 2020; Rezaie et al., 2021). در روش سنتز هیدروترمال، نانوسیم‌های عمودی اکسیدروی به‌طور معمول در امتداد محور c رشد می‌کنند که همان جهت قطبش است؛ درنتیجه عملکرد خروجی نانوژنراتورهای پیزوالکتریک مبتنی‌بر اکسیدروی را

بهبود می‌بخشد (Pan et al., 2020; Tu et al., 2020). شایان ذکر است که اکسیدروی علاوه‌بر خاصیت پیزوالکتریک بالا به‌دلیل هزینه کم، فراوانی، قابلیت مقیاس‌پذیری، سهولت ساخت و غیرسمی بودن، برای استفاده در دستگاه‌های برداشت انرژی قابل-پوشیدن و کاشت، متمایز است (Rao et al., 2019; Rezaie, Bafghi, & Manavizadeh, 2020)؛ درحالی‌که سایر پیزوسرامیک‌ها به‌دلیل محتوای سرب، سمی هستند. اَشکال مختلف اکسیدروی ازجمله نانوآرایه‌ها و نانوذرات به‌ویژه به‌عنوان یک ماده زیست‌سازگار عالی شناخته می‌شوند (Hamid & Çelik-Butler, 2018; Hao et al., 2019; Shirmohammadli, Manavizadeh, & Bafghi, 2019).

زیست‌سازگاری مواد یکی از عوامل کلیدی در لوازم الکترونیکی پوشیدنی است. پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS)[1] به‌عنوان یک ماده زیست‌سازگار ایده‌آل برای سنسورهای الکترونیکی پوشیدنیِ انعطاف‌پذیر و برداشت‌کننده‌های انرژی، معرفی شده است. خاصیت ارتجاعی ذاتی باعث می‌شود که پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به‌طور اختیاری پیچ خورده، لوله شده، تا شده، فشرده یا کشیده شود (Kim, Dudem, & Yu, 2018)؛ درحالی‌که اکسیدروی ویژگی‌های شکننده و غیرقابل‌تغییر دارد. ترکیبی از اکسیدروی با یک ماده آلی انعطاف‌پذیر مانند پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، توجه فزاینده‌ای را در دستگاه‌های زیست‌سازگار انعطاف‌پذیر به‌خود جلب کرده است. جاسازی پرکننده معدنی در یک پلیمر، یک رویکرد ویژه برای تهیه یک دسته کامپوزیت جدید برای افزایش عملکرد با کاربردهای گسترده است. این راهبرد، خواص منحصربه‌فرد الکتریکی، مغناطیسی، نوری، حرارتی و پیزوالکتریکی ذرات معدنی را در مقیاس میکرو یا نانو با ویژگی‌های ماتریس پلیمری (ازجمله فرایندپذیری، انعطاف‌پذیری و پایداری) ادغام می‌کند و همچنین مانع از شکنندگی پیزوسرامیک می‌شود (Paydari et al., 2023).

نانوژنراتورهای هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک می‌توانند بر چالش عملکرد خروجی الکتریکیِ پایین نانوژنراتورها غلبه کنند (Mariello, 2022). اگرچه نانوژنراتورهای پیزوالکتریک دارای ولتاژ خروجی پایینی هستند؛ بااین‌حال، روش برداشت پیزوالکتریک را می‌توان در مکان‌های مختلف با تأثیر کمتری از شرایط خارجی مانند رطوبت و دما اعمال کرد (Shakthivel et al., 2021). از جنبه دیگر، عملکرد ولتاژ خروجی پایدار نانوژنراتورهای تریبوالکتریک را می‌توان تحت تغییرشکل‌های مختلف حفظ کرد؛ درحالی‌که جریان خروجی پایین آن یک چالش بزرگ برای بهره‌برداری گسترده از آن بوده است (Wang et al., 2019). نانوژنراتورهای هیبریدی می‌توانند یک راهبرد برای دستگاه‌های پوشیدنی انعطاف‌پذیر با توان بالا باشند. در کنار هم قرار دادن اثر تریبوالکتریک و پیزوالکتریک با استفاده از یک فیلم کامپوزیت، عملکرد کلی خروجی را به‌دلیل بهبود انتقال الکترون و القای بار اضافی در سراسر ماده فعال که به‌عنوان نانوژنراتور هیبریدی نامیده می‌شود، افزایش می‌دهد (Dong, Peng, & Wang, 2020). در این پژوهش چهار نانوژنراتور هیبریدی با نانوساختارهای رشدداده‌شده بر روی سطح که فواصل آن‌ها با پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان پر شده، مورد بررسی قرار گرفته است. نانوساختارهای اکسیدروی بر روی دو بستر متفاوت آلومینیوم و مس رشد داده شده‌اند. این دو بستر به‌عنوان الکترود هم، در نظر گرفته می‌شوند. در این بخش به بررسی تأثیر جنس الکترود و همچنین اثر نوع و محور قرارگیری نانوساختار پیزوالکتریک بر روی عملکرد نانوژنراتور هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک پرداخته خواهد شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)[2] و تجزیه‌وتحلیل پراش اشعه ایکس برای مطالعه خواص ساختاری و ریخت‌شناسی نانوساختار استفاده شده است. اثر نوع نانوساختار اکسیدروی در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و همچنین ضخامت لایه بر ولتاژ خروجی و عملکرد جریان نانوژنراتورها بررسی شده است. علاوه‌براین، توان خروجی نانوژنراتورها در مقاومت بارهای مختلف و نحوه شارژ خازن مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

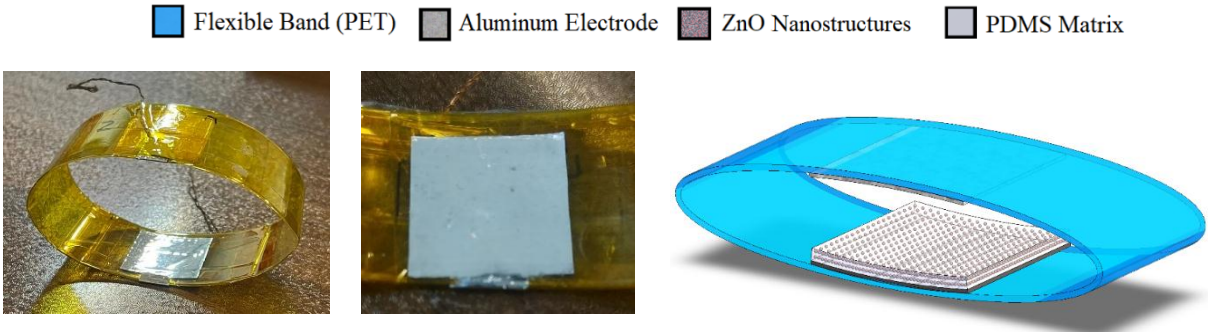
کامپوزیت اکسیدروی/ پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (ZnO/PDMS) بر روی بسترهای متفاوت که به‌روش لایه‌نشانی هیدروترمال تولید شده، ساخته شد. از موادی با درجه خلوص بالا همچون روی استات دوآبه ($Zn(CH_3CO_2)_2{\cdot}2H_2O$)، روی

[1] Polydimethylsiloxane
[2] Field emission scanning electron microscopy

نیترات شش‌آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)، هگزامتیلن‌تترامین ($C_6H_{12}N_4$) و اتانول استفاده شده است. درابتدا نمونه‌هایی از چسب مس و آلومینیوم به‌اندازه ۲×۲ سانتی‌متر در محلولی از آب دیونیزه، استون و اتانول که به نسبت مساوی با هم ترکیب شده‌اند، در دستگاه فراصوت[1] شسته می‌شوند. پیش از رشد نانوساختارهای اکسیدروی نیاز است تا بر روی زیرلایه، بستری از اکسیدروی لایه‌نشانی شود. برای این منظور از محلول حاوی زینک‌استات و اتانول استفاده می‌شود. این محلول به‌مدت ۲ ساعت به‌وسیله همزن مغناطیسی مخلوط می‌شود. سپس با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به‌مدت ۳۰ ثانیه به‌وسیله لایه‌نشانی دورانی، روی بستر لایه‌نشانی می‌شود. درنهایت، زیرلایه اکسیدرویِ لایه‌نشانی‌شده در کوره با دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت ٦ ساعت قرار داده می‌شود.

پس از آماده‌سازی بستر اکسیدروی، به رشد نانوساختارها پرداخته می‌شود. برای رشد نانومیله به‌روش حمام شیمیایی، از دو ماده زینک نیترات شش‌آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) و هگزامتیلن تترا آمین ($C_6H_{12}N_4$) استفاده می‌شود. این دو ماده با غلظت‌های مساوی در آب دیونیزه حل می‌شوند. تفلون نگهدارندهِ زیرلایه اکسیدروی به‌مدت ۲/۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس، در محلول غوطه‌ور می‌شود.

پس از سنتز نانوساختار اکسیدروی، کامپوزیت پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ساخته شده است. درابتدا، پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، با مخلوط کردن یک پایه الاستومری سیلیکونی و یک عامل پخت الاستومری سیلیکونی به نسبت ۱۰:۱، ساخته می‌شود. پس از سنتز نانوساختار و گرما دیدن نمونه‌ها، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با استفاده از لایه‌نشانی دورانی بر روی نمونه‌های سنتزشده، لایه‌نشانی می‌شود تا لایه یکنواختی از آن بر سطح و همچنین لابه‌لای نانوساختارهای اکسیدروی قرار گیرد. برای ساخت نانوژنراتورهای هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک، چسب‌های آلومینیوم و مس به‌دلیل دسترسی آسان، مقرون‌به صرفه‌بودن و سادگی در ساخت، به‌عنوان الکترود انتخاب شده اند. لایه کامپوزیت اکسیدروی/پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به‌عنوان یک ماده تریبوالکتریک با پلاریته منفی عمل می‌کند؛ درحالی‌که لایه چسب آلومینیوم به‌عنوان یک ماده تریبوالکتریک با پلاریته مثبت و همچنین به‌عنوان یک الکترود در نظر گرفته می‌شود. لایه‌های کامپوزیتی به الکترودهای آلومینیومی پایینی متصل می شوند و درنهایت نانوژنراتورهای هیبریدی مربع‌شکل با چسباندن دو الکترود در مقابل یکدیگر و با به‌کارگیری یک نوار از جنس PET[2] (پلی‌اتیلن ترفتالات) که ماده مناسبی برای نانوژنراتورهای مکانیکی انعطاف‌پذیر است، آماده می‌شوند. طرحواره نانوژنراتور هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک مبتنی‌بر نانوساختارهای اکسید روی نهفته در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. طرحواره ساختار نانوژنراتور هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک برپایه کامپوزیت ZnO/PDMS

برای بررسی نحوه عملکرد نانوژنراتورهای هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک با نانوساختارهای رشدیافته بر روی سطح، ابتدا باید ضخامت مناسب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان مشخص شود. برای این منظور، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با دو ضخامت مختلف

[1] Ultrasonic
[2] Polyethylene terephthalate

با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی دورانی، بر روی الکترود آلومینیوم لایه‌نشانی شده و مشخصات الکتریکی نانوژنراتور تریبوالکتریک برپایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان بررسی گردیده است. در نمونه اوّل، محلول پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان آماده‌شده (به نسبت ۱:۱۰)، درابتدا به‌مدت ۱۰ ثانیه با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و بلافاصله بعد از آن، با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به‌مدت ۱۰ ثانیه روی آلومینیوم لایه‌نشانی می‌شود. برای نمونه دوم، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به‌مدت ۱۰ ثانیه با یک‌بار لایه‌نشانی، روی آلومینیوم قرار می‌گیرد.

برای بررسی عملکرد نانوژنراتور هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک با الکترودهای متفاوت، ٤ نمونه نانوژنراتور به‌شرح زیر ساخته شده است.

S1: دو الکترود از جنس آلومینیوم که روی یکی از الکترودها، نانوصفحه اکسیدروی رشد داده شده و لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به‌روش لایه‌نشانی دورانی، ۱۰ ثانیه با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و ۱۰ ثانیه با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شده است. این نمونه دارای لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نازک‌تر است.

S2: دو الکترود از جنس آلومینیوم که روی یکی از الکترودها، نانوصفحه اکسیدروی رشد داده شده و لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به‌روش لایه‌نشانی دورانی، ۱۰ ثانیه با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شده است. این نمونه دارای لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ضخیم‌تر است.

S3: یک الکترود از جنس مس و الکترود دیگر از جنس آلومینیوم است که روی الکترود آلومینیومی نانوصفحه اکسیدروی رشد داده شده و لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با روش لایه‌نشانی دورانی ۱۰ ثانیه با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شده است.

S4: دو الکترود از جنس مس که روی یکی از الکترودها، نانومیله اکسیدروی رشد داده شده و لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با روش لایه‌نشانی دورانی ۱۰ ثانیه با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه لایه‌نشانی شده است.

برای بررسی خصوصیات ریخت‌شناسی و ساختاری اشکال مختلف نانوساختارهای اکسیدروی سنتزشده به‌روش هیدروترمال، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با استفاده از Hitachi S-4160 (۲۰ کیلوولت، ساخت کشور ژاپن) و تجزیه‌وتحلیل پراش اشعه ایکس (XRD)[1] توسط Philips Expert و با تابش Cu-kα (آنگستروم λ=۱/٥٤۱۸) مورد استفاده قرار گرفت.

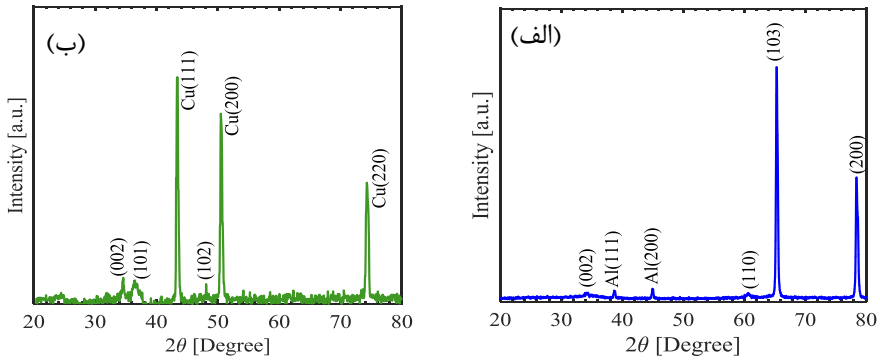
برای مقایسه تأثیر جنس الکترودها و نوع نانوساختار، از دو الکترود مس و آلومینیوم و همچنین نانوساختارهای نانوصفحه و نانومیله استفاده شد. عملکرد نانوژنراتورهای هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک تحت نیروی اعمالی ۵ نیوتن و بسامد ٤ هرتز مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه‌براین، مشخصات الکتریکی نانوژنراتورهای هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک توسط یک اسیلوسکوپ دیجیتال (DSO 2100، MEGATEK) بررسی شد.

۳- نتایج

نانوساختارهای اکسیدروی یکی از مواد پیزوالکتریک مهم هستند که به‌دلیل روش سنتز ساده و مقرون‌به‌صرفه، توجه بسیاری را به‌خود جلب کرده‌اند. یکی از مهم‌ترین پارامترها در مطالعه نانوساختار اکسیدروی در کاربردهای متفاوت، بررسی ساختار کریستالی آن است. ساختار کریستالی نانوصفحات و نانومیله‌های اکسیدروی که به‌ترتیب بر روی آلومینیوم و مس رشد داده شده‌اند، در شکل (۲) قابل‌بررسی است. قله‌های الگوی پراش اشعه ایکس در زاویه‌های ۳٤/٥، ٦۰/۸ و ٦٥/۳ درجه قرار دارند که به‌ترتیب جهت‌های کریستالی (۰۰۲)، (۱۱۰) و (۱۰۳) را نشان می‌دهند. یک قله اصلی در جهت کریستالی (۱۰۳) قرار دارد که نشان می‌دهد نانوصفحات اکسید روی بر روی آلومینیوم، بیشتر در این جهت رشد کرده‌اند (شکل ۲-الف). نانوصفحات اکسیدروی بر روی بستر آلومینیوم به‌طور یکنواخت رشد کرده‌اند. همچنین دو قله دیگر در ۳۸/٥ و ٤٥ درجه مشاهده می‌شوند که مربوط به بستر آلومینیومی است. قله‌هایی با شدت کم به زوایای شیب اضافی نانوصفحات سنتزشده دلالت دارند. شکل (۲-ب) آنالیز پراش اشعه ایکس نانومیله‌های اکسیدروی بر روی بستر مس را نشان می‌دهد. نانومیله‌های اکسیدروی در راستاهای (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۱۰۲)

[1] X-Ray Diffraction

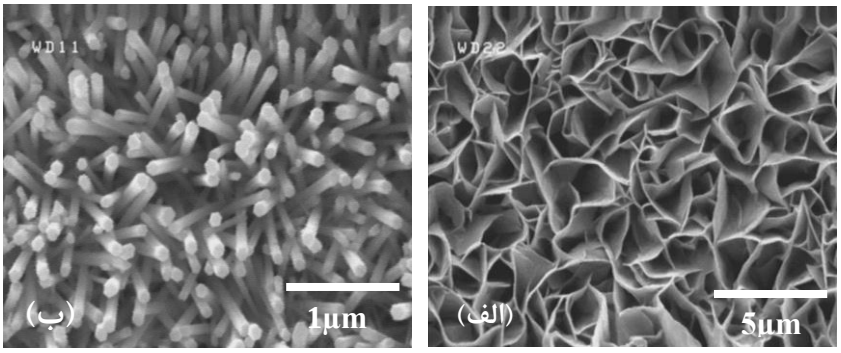
قرار دارند که قله‌های آنها به‌ترتیب در زوایای ۳۴/۵، ۳۶/۵ و ۴۸ درجه، واقع شده‌اند. به‌دلیل‌آنکه نانومیله‌های اکسیدروی به‌صورت یکنواخت و متراکم رشد نکرده‌اند؛ در آنالیز پراش اشعه ایکس، قله‌های مربوط به مس با شدت زیاد ظاهر شده‌اند.



شکل ۲. نمودار پراش اشعه ایکس (الف) نانوصفحات اکسیدروی بر روی زیرلایه آلومینیوم، و (ب) نانومیله‌های اکسیدروی بر روی مس.

ازآنجایی‌که شعاع یونی روی (۰/۷۲ آنگستروم) و آلومینیوم (۰/۵۴ آنگستروم) به‌یکدیگر نزدیک هستند، آلومینیوم به‌خوبی در شبکه اکسیدروی جذب می‌شود. به‌طور دقیق‌تر، قله مربوط به صفحه (۱۰۳) به یک لایه سطحیِ توسعه‌یافته توسط یک منطقه بسیار فعالِ رشد هنگام لایه‌نشانیِ زیرلایه اکسیدروی اختصاص داده می‌شود، که در آن مهاجرت یا انتشار عناصر در مقایسه با لایه‌های زیرین مستقل‌تر است. سطوح انرژیِ متناظر این حالت موضعی، در ناحیه نوار ممنوعه قرار دارد. مطابق سطوح انرژی، این حالت‌ها قادر به تبادل بار با نوار هدایت نانوصفحات اکسیدروی و یا محلول آبی هستند. بنابراین، شرایط رشد در لایه سطحی که در مراحل اولیهِ رشد شکل می‌گیرد، در درجه اوّل توسط ماهیت بستر یعنی آلومینیوم مشخص می‌شود (Wang et al., 2013).

شکل (۳-الف) ریخت‌شناسی نانوصفحات اکسیدروی را نشان می‌دهد. همان‌طورکه در شکل مشخص است، نانوصفحات اکسیدروی به‌طور یکنواخت با ضخامت ۱۵ تا ۴۵ نانومتر و طول ۱ تا ۱/۷ میکرومتر، روی بستر رشد کرده‌اند. ازآنجایی‌که بستر آلومینیومی است، ریخت‌شناسی پوسته‌مانند کریستال اکسیدروی رشد می‌کند؛ درنتیجه آلومینیوم باید مسئول اثر سرکوب در جهت (۰۰۱) باشد. باتوجه‌به سازوکار رشد نانوساختارهای دوبعدی اکسیدروی، بارهای سطحی قطبی (۰۰۱) را می‌توان با عوامل غیرفعال جبران کرد. یک مثال معروف، کمک اسیدسیتریک است که روی سطح (۰۰۱) اکسیدروی جذب می‌شود و سپس رشد در امتداد محور c را کند می‌کند.



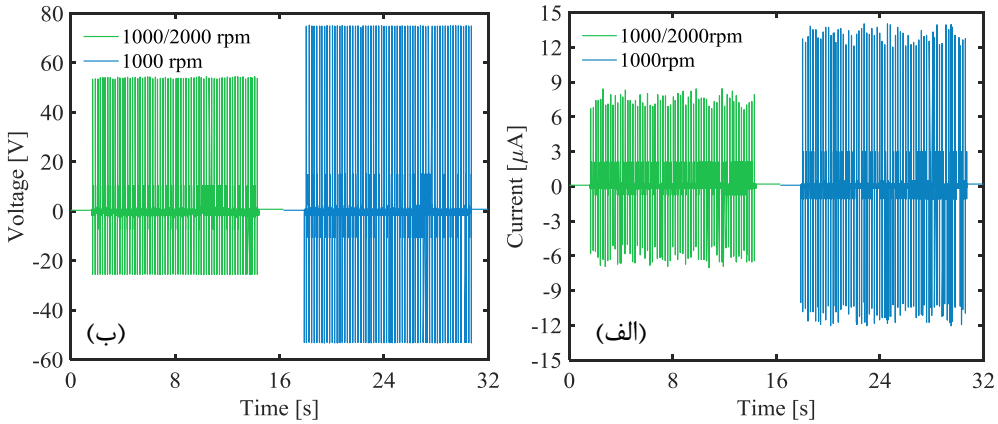
شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نانوصفحهٔ اکسیدروی بر روی بستر آلومینیوم و (ب) نانومیله‌های اکسیدروی بر روی بستر مس.

افزایش غلظت OH- در محلول می‌تواند از ترکیب مؤثر یون‌های $Zn(OH)_4^{2-}$، جلوگیری کند و رشد کریستال را در

جهت (۰۰۱) سرکوب کند. در این حالت، عامل غیرفعال‌کننده برای کنترل رشد آرایه‌های نانوصفحات دوبعدی اکسیدروی باید $Al(OH)_4^-$ باشد که از واکنش شیمیایی بین OH- و بستر آلومینیوم تشکیل می‌شود و شاید به یون Zn^{2+} می‌چسبد و مانع از رشد در جهت (۰۰۱) می‌شود (Thi & Lee, 2017).

شکل (۳-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانومیله‌های اکسیدروی بر روی بستر مس را نشان می‌دهد. نانوساختارهای اکسیدروی بر روی بسترهای آلومینیوم و مس به‌روش حمام شیمیایی و تحت یک محلول رشد و با شرایط یکسان، رشد داده شده‌اند؛ اما وجود بستر آلومینیوم باعث رشد نانوصفحات اکسیدروی شده است؛ درحالی‌که بر روی بستر مس، نانومیله‌های اکسیدروی به‌ضخامت ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر و طول ۱ تا ۱/۵ میکرومتر رشد کرده‌اند. همان‌طور که در تصویر FESEM مشخص است، نانومیله‌های اکسیدروی بر روی بستر مس با زیرلایه لایه‌نشانی‌شده به‌روش شیمیایی، بسیار نامنظم و با زاویه‌های متفاوت رشد کرده‌اند. این شیوه رشد نانومیله‌ها، باعث کاهش اثر پیزوالکتریک نانومیله‌های اکسیدروی می‌شود؛ زیرا بیشترین ضریب پیزوالکتریک متعلق به نانومیله‌های اکسیدروی رشدیافته در جهت محور c است که به‌صورت عمود بر سطح هستند.

برای بررسی نحوه عملکرد نانوژنراتورهای هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک با نانوساختارهای رشدیافته بر روی سطح، ابتدا باید ضخامت مناسب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) مشخص شود. شکل (٤) ولتاژ و جریان دو نانوژنراتور تریبوالکتریک بر پایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان را نشان می‌دهد. در این شکل نشان داده شده است که نانوژنراتور تریبوالکتریک با لایه ضخیم‌تر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، ولتاژ مداربار ۷۸ ولت و نانوژنراتور با پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نازک‌تر، مقدار کمتری حدود ۵۵ ولت را تولید می‌کند. همان‌طورکه در شکل (٤-الف) مشخص است، نانوژنراتور با لایه ضخیم‌تر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، جریان بیشتری حدود ۱۳ میکروآمپر و نانوژنراتور با پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نازک‌تر، جریانی حدود ۷ میکروآمپر را تولید می‌نماید؛ درنتیجه، نانوژنراتور تریبوالکتریک با پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نازک‌تر عملکرد بهتری را از خود نشان می‌دهد. حال به بررسی عملکرد ٤ نمونه نانوژنراتور هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک ساخته‌شده با الکترودهای متفاوت پرداخته می‌شود.

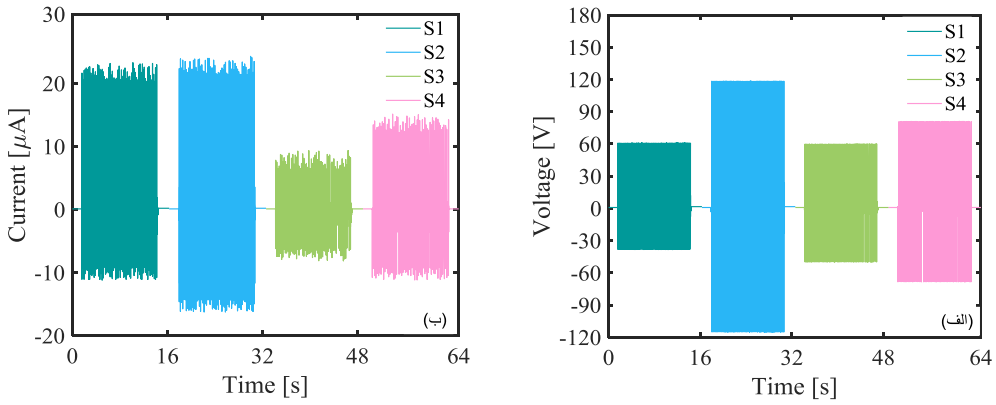


شکل ٤. مشخصات الکتریکی نانوژنراتور تریبوالکتریک برپایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (الف) جریان اتصال‌کوتاه و (ب) ولتاژ مداربار

نمونه‌های نانوژنراتور هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک مبتنی بر کامپوزیت نانوصفحه اکسیدروی/ پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با دو ضخامت متفاوتِ لایه کامپوزیت لایه‌نشانی‌شده، بررسی شده است (نمونه S1 و S2). اولین پارامتر برای بررسی عملکرد نانوژنراتورهای هیبریدی ساخته‌شده، اندازه‌گیری ولتاژ مداربار این نانوژنراتورهاست. شکل (۵-الف) ولتاژ مداربار نانوژنراتورهای ساخته‌شده را نشان می‌دهد. درابتدا با مقایسه نمودار نمونه‌های S1 و S2 مشخص می‌شود که نمونه S2 با لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسانِ ضخیم‌تر که تنها یک‌بار با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه لایه‌نشانی شده است، ولتاژ بیشتری در حدود ۱۲۰ ولت دارد؛ درحالی‌که نمونه S1 با لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نازک‌تر که به‌صورت متوالی با

سرعت‌های ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ دور در دقیقه، هرکدام به‌مدت ۱۰ ثانیه لایه‌نشانی شده است، ولتاژ مدارباز در حدود ٦٥ ولت تولید می‌کند؛ بنابراین با توجه به داده‌های بالا، نمونه‌های S3 و S4 با لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسانی که با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۱۰ ثانیه با دستگاه لایه‌نشانی دورانی، لایه‌نشانی شده‌اند، ساخته می‌شود. نمونه S3 با لایه اکسیدروی/پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با دو الکترود متفاوت مس و آلومینیوم ساخته شده است. الکترود آلومینیوم که روی آن کامپوزیت نانوصفحه اکسیدروی رشد داده شده، به‌همراه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان که لایه‌ای نانوساختارها نیز قرار گرفته است، به‌عنوان تریبوی منفی و الکترود مس به‌عنوان لایه تریبوی مثبت در نظر گرفته می‌شود. این نمونه، ولتاژی برابر با ۵۸ ولت را تولید می‌کند. در نمونه S4، هر دو الکترود از جنس مس هستند که روی یکی از آن‌ها نانومیله‌های اکسیدروی رشد داده شده است. پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، لایه تریبوی منفی است که با لایه‌نشانی دورانی روی نانوساختار اکسید با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه لایه‌نشانی شده است. در این حالت نانومیله‌های اکسیدروی در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نهفته شده است. این نمونه تحت نیروی ۵ نیوتن و بسامد ٤ هرتز، ولتاژی برابر با ۸۱ ولت را تولید می‌کند.

همچنین مطابق شکل (۵-ب) که جریان اتصال‌کوتاه نانوژنراتورهای هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک را نشان می‌دهد، نمونه S2 که هر دو الکترود آن از جنس آلومینیوم است و لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسانِ پرکننده بین نانوصفحات اکسیدروی با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۱۰ ثانیه لایه‌نشانی شده است، بیشترین میزان جریان اتصال‌کوتاه را دارد که برابر با ٢٤ میکروآمپر است. نمونه S1 که ساختاری مانند نمونه S2 دارد اما لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان پرکننده آن نازک‌تر است و با دو سرعت ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ دور در دقیقه به‌طور متوالی لایه‌نشانی شده است، جریان اتصال‌کوتاه کمی کمتر، به‌مقدار میانگین ۲۲ میکروآمپر تولید می‌کند. در نمونه S3 که یکی از الکترودهای آن آلومینیوم و دیگری مس است، کمترین میزان جریان به‌اندازه ۸ میکروآمپر تولید می‌شود. نمونه S4 نیز جریان اتصال‌کوتاهی برابر با ۱۵ میکروآمپر را تولید می‌کند. مطابق نتایج به‌دست‌آمده، نمونه S2 بهترین عملکرد را از نظر تولید ولتاژ و جریان دارد؛ زیرا علاوه‌بر تک‌کریستال بودنِ ساختار نانوصفحه اکسیدروی (مطابق با نتایج XRD)، این نانوساختار براساس تصاویر SEM، به‌طور یکنواخت بر روی سطح رشد کرده است؛ بنابراین میزان بار تولیدشده سطحی به‌دلیل غیریکنواختی سطح عایق که منجر به افزایش ولتاژ مدارباز می‌شود و همچنین افزایش بار تولیدشده در نانوساختار به‌دلیل ضریب تریبوالکتریک بالا در نانوساختار با لبه تیز، جریان اتصال‌کوتاه افزایش می‌یابد. در مورد نمونه S4 که هر دو الکترود از جنس مس هستند، به‌دلیل زاویه زیاد نانومیله‌ها، عدم‌یکنواختی در رشد نانوساختار در تمام سطح الکترود و وجود زبری سطح ماده تریبوی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نسبت به حالت الکترود آلومینیوم و نانوصفحه اکسیدروی، ولتاژ مدارباز و جریان اتصال‌کوتاه کمتری تولید می‌شود.

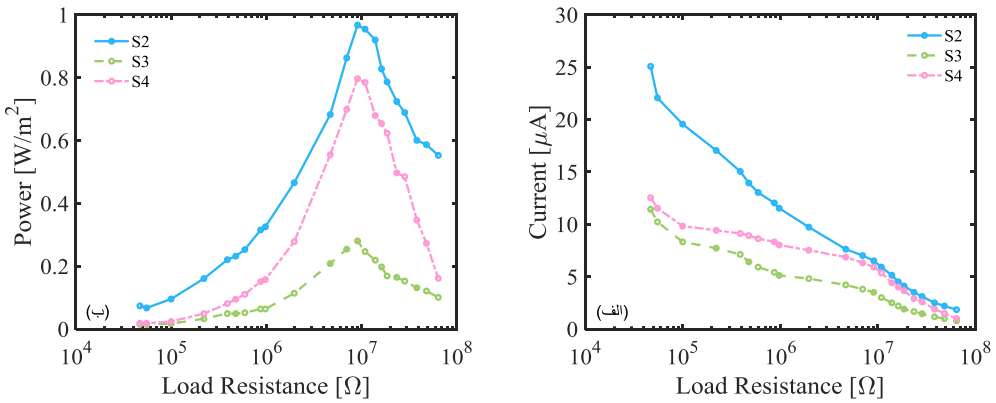


شکل ۵. (الف) ولتاژ مدارباز و (ب) جریان اتصال کوتاه نانوژنراتورهای هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک با الکترودهای مختلف و ضخامت متفاوت لایهٔ پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان.

توان خروجی در مقاومت بارهای مختلف، یک پارامتر مهم برای ارزیابی عملی نانوژنراتور است. چگالی توان نانوژنراتورهای هیبریدی براساس الکترودها و نانوساختارهای مختلف اکسیدروی تحت مقاومت بارهای مختلف در شکل (٦) نشان داده شده است. جریان خروجی همه نانوژنراتورهای هیبریدی ساخته‌شده، با افزایش مقاومت بار خارجی از ۱۰ کیلواهم به ٦٥ مگااُهم، کاهش یافت. بیشینه چگالی توان خروجی با استفاده از معادله (۱) به‌دست می‌آید.

$$w = \frac{R_L I^2}{A} \quad \text{(معادله ۱)}$$

در این فرمول R_L مقاومت بار، I جریان گذرنده از مقاومت و A مساحت کامپوزیت است. بیشینه توان خروجی همه نانوژنراتورهای هیبریدی، در مقاومت ۱۰ مگااُهم، تولید شده است. بیشترین توان تولیدی، مربوط به لبه نمونه S2 است که هر دو الکترود آن از جنس آلومینیوم بوده و از کامپوزیت نانوصفحه اکسیدروی در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان استفاده شده است. توان این نانوژنراتور برابر با ۰/۹۷ Wm^{-2} است. توان تولیدشده در نمونه‌های S3 و S4 به‌ترتیب برابر با ۰/۲۸ Wm^{-2} و ۰/۸ Wm^{-2} است. با توجه به اینکه نانوژنراتور نمونه S3 که یکی از الکترودهای آن از جنس آلومینیوم و دیگری از جنس مس است، ولتاژ و جریان کمی دارد، بنابراین کمترین توان تولیدشده را دارد.

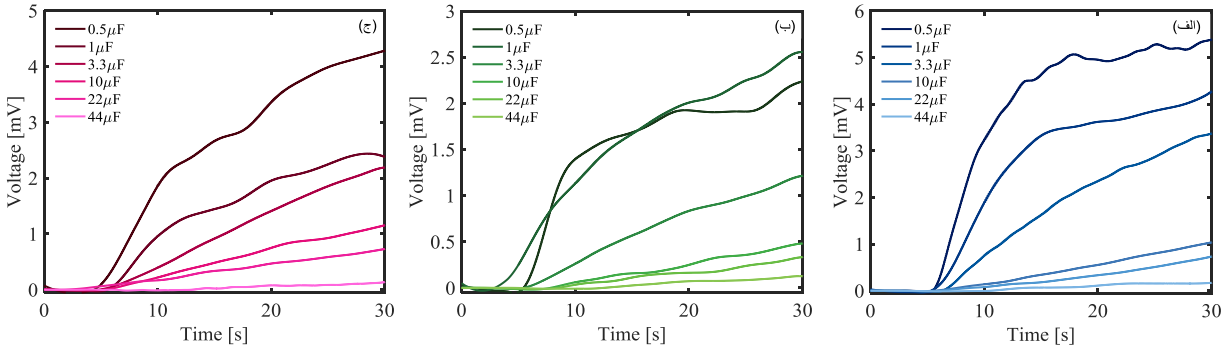


شکل ٦. نمودار (الف) جریان و (ب) توان تولیدشده در مقاومت بارهای متفاوت توسط نانوژنراتورهای هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک.

شکل (۷) منحنی‌های شارژ خازن به‌دست‌آمده را نشان می‌دهد. نانوژنراتورهای هیبریدی ساخته‌شده می‌توانند خازن‌ها را به‌طور مؤثر شارژ کنند. فرایند شارژ خازن‌ها به‌مدت ۳۰ ثانیه بررسی شده است. در این بازه زمانی، نانوژنراتو هیبریدی مبتنی‌بر کامپوزیت پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/نانوساختار اکسیدروی (نمونه S2)، خازن ۰/۵ میکروفاراد دارای ولتاژ ذخیره‌شده بیشتری حدود ۵/۵ ولت است که به‌دلیل تولید ولتاژ بالاتر، پیشتر مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷-الف). در نمونه S3، خازن ۰/۵ میکروفاراد دارای ولتاژ ذخیره‌شده‌ای حدود ۲/٦ ولت است (شکل ۷-ب) که این مقدار برای نمونه S4 برابر با ٤/۳ ولت است (شکل ۷-ج). منحنی‌های شارژ خازن تأیید می‌کنند که نانوژنراتور هیبریدی مبتنی‌بر اکسیدروی/پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در نمونه S2 می‌تواند به‌عنوان منبع انرژی خودتوان برای لوازم الکترونیکیِ قابل‌حمل استفاده شود. ازآنجایی‌که نانوژنراتورهای هیبریدیِ پیشنهادی می‌توانند سیگنال الکتریکی را در پاسخ به نیروهای مکانیکی واردشده، تولید کنند؛ ازاین‌رو، از این نانوژنراتورهای هیبریدی نیز می‌توان جهت ساخت سنسورهای خودتوان، استفاده کرد.

براساس نتایج به‌دست‌آمده از مشخصه‌یابی نانوژنراتورهای هیبریدی پیزو/تریبوالکتریکی ساخته‌شده، الکترودهایی از جنس آلومینیوم عملکرد بهتری را نشان می‌دهند. در جدول (۱)، نانوژنراتورهای هیبریدی مبتنی‌بر کامپوزیت پیزوالکتریک/تریبوالکتریکِ گزارش‌شده توسط دیگر گروه‌های پژوهشی با نانوژنراتورهای پیشنهادی مقایسه شده‌اند. در این کار تحقیقی، انتخاب ماده‌ای با ضریب پیزوالکتریک بالا و به‌کارگیری مواد با اختلاف الکترون‌خواهی قابل‌توجه، منجر

به افزایش جریان و درنتیجه توان تولیدی شده است. بنابراین در سطح کوچک و نیروی اعمالی استاندارد، عملکرد بهتری را از خود نشان می‌دهد. همچنین، ساخت این نوع نانوژنراتور علاوه‌بر مقرون‌به‌صرفه‌بودن، فرایند ساخت راحت‌تر و درنتیجه هزینه کمتری را در بر دارد؛ درنتیجه می‌تواند پیشنهاد مناسبی جهت بهره‌برداری از انرژی مکانیکی باشد.



شکل ۷. نمودار شارژ خازن‌ها با نانوژنراتورهای هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک (الف) S2، (ب) S3، (ج) S4.

جدول ۱. مقایسه نانوژنراتورهای هیبریدی مبتنی بر کامپوزیت پیزو الکتریک تریبوالکتریک با نانوژنراتورهای پیشنهادی.

مرجع	ساختار	V_{OC} [V]	I_{SC} [μA]	توان خروجی [Wm^{-2}]
(He et al., 2019)	پودر PZT/ سیلیکون رابر با ذرات PTFE	۶۰	۱۷	۰/۱۱
Sahatiya, Kannan, & Badhulika, 2018)	نانوفیبر PVDF/ کاغذ سلولزی و نانوصفحات MOS_2	۵۰	۰/۰۳	۰/۱۸
(Lee et al., 2020)	لایه PVDF/ پلی ایمید	۱۸۰	۳/۵	۱/۰۸
Paydari et al., 2023)	ذرات میله‌ای اکسیدروی/ PDMS	۱۰۶	۱۸/۹	۰/۷۵
پیشنهادی	نانوساختار صفحه‌ای اکسیدروی/ PDMS/ آلومینیوم	۱۲۰	۲۴	۰/۹۷
پیشنهادی	نانوساختار میله‌ای اکسیدروی/ PDMS/ مس	۸۱	۱۵	۰/۸

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله به طراحی، ساخت و مشخصه‌یابی نانوژنراتورهای هیبریدی تریبو/پیزوالکتریک پرداخته شده است. تعبیه مواد پیزوالکتریک در یک ماتریس عایق، یک رویکرد عالی برای افزایش ضریب پیزوالکتریک عایق و ساخت نانوژنراتورهای هیبریدی پیزو/تریبوالکتریک است. در این نانوژنراتورها به بررسی تأثیر جنس الکترودها پرداخته شده است. ۴ نوع نانوژنراتور از جنس الکترودهای آلومینیم و مس مبتنی‌بر نانوساختارهای مختلف اکسیدروی و دو ضخامت متفاوت لایه پرکننده، ساخته شدند. مطابق بررسی‌های ساختار کریستالی (آنالیز XRD) و ریخت‌شناسی (آنالیز FESEM) نانوساختارهای رشد داده‌شده اکسیدروی بر روی بستر آلومینیوم و مس، غالب نانوصفحات رشدکرده بر بستر آلومینیوم، در راستای (۱۰۳) بوده و لبه تیز با ضخامت ۱۵ تا ۴۵ نانومتر و طول ۱ تا ۱/۷ میکرومتر دارند؛ درمقابل، نانومیله‌های رشدکرده بر بستر مس، یکنواخت نیستند و زاویه زیادی نسبت به سطح دارند. در این بررسی، لایه ضخیم‌تر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان که با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۱۰ ثانیه لایه‌نشانی دورانی شده است، ولتاژ بیشتری را در نانوژنراتور تریبوالکتریک تولید کرده است. همچنین نمونه S2 که از لایه ضخیم‌تر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و الکترودهای آلومینیوم و نانوصفحه اکسیدروی تشکیل شده است، بیشترین میزان ولتاژ و جریان را به‌ترتیب برابر با ۱۲۰ ولت و ۲۴ میکروآمپر تولید می‌کند. نانوژنراتور ساخته‌شده با الکترودهایی

از جنس مس و آلومینیوم که پوشیده با نانوصفحه اکسیدروی است، کمترین میزان ولتاژ، جریان و توان تولیدی را دارد. همچنین نمونه نانوژنراتور ساخته‌شده با الکترودهای مسی و نانومیله‌های اکسیدروی، ولتاژ و جریان به‌ترتیب ۸۱ ولت و ۲۲ میکروآمپر را تولید می‌کند. تمامی نانوژنراتورهای ساخته‌شده در این بخش در بار مقاومتی ۱۰ مگااُهم، بیشینه توان را تولید می‌کنند. نانوژنراتور هیبریدی با دو الکترود آلومینیم به‌همراه نانوصفحات اکسیدروی، بیشترین توان را که برابر با Wm^{-2} ۰/۹۷ است، تولید می‌کند. علاوه‌براین، خازن‌های مختلفی توسط یکسوکننده تمام موج متصل به نانوژنراتورهای هیبریدی، شارژ شده‌اند.

نانوژنراتورهای هیبریدی مبتنی‌بر نانوصفحات اکسیدروی و الکترودهای آلومینیومی با لایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان لایه‌نشانی‌شده با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه، خازن ۰/۵ میکروفاراد را در مدت ۳۰ ثانیه تا ۵/۵ ولت شارژ کرده‌اند. براساس نتایج به‌دست‌آمده از مشخصه‌یابی نانوژنراتورهای هیبریدی پیزو/تریبوالکتریکی ساخته‌شده، الکترودهای آلومینیومی که نانوصفحات اکسیدروی نهفته در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان را دارند، عملکرد بهتری را نشان می‌دهند و درنتیجه، این نانوژنراتورهای هیبریدی می‌توانند گزینه مناسبی برای برداشت انرژی مکانیکی برای دستگاه‌های خودشارژ باشند.

۵- سپاسگزاری

پژوهش حاضر بخشی از رساله دکتری نویسنده اوّل است که در آزمایشگاه پژوهشی ادوات نانوساختار الکترونیکی، دانشکده مهندسی برق دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی انجام شده است. شایسته است ضمن سپاس از حمایت های مالی و معنوی آزمایشگاه نام‌برده، از همکاری دلسوزانه خانم مهندس زهره گلشن بافقی تشکر و قدردانی شود.

مراجع

1. Afshari, F., Golshan Bafghi, Z., & Manavizadeh, N. (2022). Unsophisticated one-step synthesis super hydrophilic self-cleaning coating based on ZnO nanosheets. *Applied Physics A*, *128*(1), 75. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00339-021-05222-0
2. Asna Ashary, M., & Hashemi, B. (2021). Fabrication of a Converter for Converting of Vibrational Energy to Electrical Energy Using Fe3O4 Ferrofluid. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, *10*(1), 65-74. https://doi.org/https://doi.org/10.30501/jamt.2021.178254.1019
3. Azimi, S., Golabchi, A., Nekookar, A., Rabbani, S., Amiri, M. H., Asadi, K., & Abolhasani, M. M. (2021). Self-powered cardiac pacemaker by piezoelectric polymer nanogenerator implant. *Nano Energy*, *83*, 105781. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105781
4. Bafghi, Z. G., & Manavizadeh, N. (2020). Low power ZnO nanorod-based ultraviolet photodetector: effect of alcoholic growth precursor. *Optics & Laser Technology*, *129*, 106310. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106310
5. Chen, G., Li, Y., Bick, M., & Chen, J. (2020). Smart Textiles for Electricity Generation. *Chem Rev*, *120*(8), 3668-3720. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00821
6. Cho, S., Yun, Y., Jang, S., Ra, Y., Choi, J. H., Hwang, H. J., Choi, D., & Choi, D. (2020). Universal biomechanical energy harvesting from joint movements using a direction-switchable triboelectric nanogenerator. *Nano Energy*, *71*, 104584. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104584
7. Chowdhury, A. R., Abdullah, A. M., Hussain, I., Lopez, J., Cantu, D., Gupta, S. K., Mao, Y., Danti, S., & Uddin, M. J. (2019). Lithium doped zinc oxide based flexible piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator. *Nano Energy*, *61*, 327-336. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.085
8. Deng, W., Zhou, Y., Libanori, A., Chen, G., Yang, W., & Chen, J. (2022). Piezoelectric nanogenerators for personalized healthcare. *Chem Soc Rev*, *51*(9), 3380-3435. https://doi.org/10.1039/d1cs00858g
9. Dong, K., Peng, X., & Wang, Z. L. (2020). Fiber/Fabric-Based Piezoelectric and Triboelectric Nanogenerators for Flexible/Stretchable and Wearable Electronics and Artificial Intelligence. *Adv Mater*, *32*(5), e1902549. https://doi.org/10.1002/adma.201902549
10. Duan, S., Wu, R., Xiong, Y.-H., Ren, H.-M., Lei, C., Zhao, Y.-Q., Zhang, X.-Y., & Xu, F.-J. (2022). Multifunctional antimicrobial materials: From rational design to biomedical applications. *Progress in Materials Science*, *125*, 100887. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100887
11. Farajollahi, H., Bafghi, Z. G., Mohammadi, E., Manavizadeh, N., & Salehi, A. (2020). Sensitivity enhancement of AZO-based ethanol sensor decorated by Au nano-islands. *Current Applied Physics*, *20*(8), 917-924. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.05.007
12. Hamid, H. M. A., & Çelik-Butler, Z. (2018). Characterization and performance analysis of Li-doped ZnO nanowire as a nano-sensor and nano-energy harvesting element. *Nano Energy*, *50*, 159-168. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.023
13. Hao, N., Xu, Z., Nie, Y., Jin, C., Closson, A. B., Zhang, M., & Zhang, J. X. J. (2019). Microfluidics-enabled rational design of ZnO micro-/nanoparticles with enhanced photocatalysis, cytotoxicity, and piezoelectric properties. *Chem Eng J*, *378*, 122222. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122222
14. He, J., Qian, S., Niu, X., Zhang, N., Qian, J., Hou, X., Mu, J., Geng, W., & Chou, X. (2019). Piezoelectric-enhanced triboelectric nanogenerator fabric for biomechanical energy harvesting. *Nano Energy*, *64*, 103933. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103933
15. Khatua, D. K., & Kim, S.-J. (2022). Perspective on the development of high performance flexible piezoelectric energy harvesters. *Journal of Materials Chemistry C*, *10*(8), 2905-2924. https://doi.org/https://doi.org/10.1039/D1TC06089A
16. Kim, D. H., Dudem, B., & Yu, J. S. (2018). High-performance flexible piezoelectric-assisted triboelectric hybrid nanogenerator via polydimethylsiloxane-encapsulated nanoflower-like ZnO composite films for scavenging energy from daily human activities. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(7), 8525-8535. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00834
17. Kim, H., Pyun, K. R., Lee, M. T., Lee, H. B., & Ko, S. H. (2022). Recent advances in sustainable wearable energy devices with nanoscale materials and macroscale structures. *Advanced Functional Materials*, *32*(16), 2110535. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202110535

18. Kim, J.-N., Lee, J., Lee, H., & Oh, I.-K. (2021). Stretchable and self-healable catechol-chitosan-diatom hydrogel for triboelectric generator and self-powered tremor sensor targeting at Parkinson disease. *Nano Energy*, *82*, 105705. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105705
19. Kim, Y.-G., Song, J.-H., Hong, S., & Ahn, S.-H. (2022). Piezoelectric strain sensor with high sensitivity and high stretchability based on kirigami design cutting. *npj Flexible Electronics*, *6*(1), 52. https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41528-022-00186-4
20. Le, A. T., Ahmadipour, M., & Pung, S.-Y. (2020). A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, *844*, 156172. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156172
21. Lee, D. W., Jeong, D. G., Kim, J. H., Kim, H. S., Murillo, G., Lee, G.-H., Song, H.-C., & Jung, J. H. (2020). Polarization-controlled PVDF-based hybrid nanogenerator for an effective vibrational energy harvesting from human foot. *Nano Energy*, *76*, 105066. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105066
22. Libanori, A., Chen, G., Zhao, X., Zhou, Y., & Chen, J. (2022). Smart textiles for personalized healthcare. *Nature Electronics*, *5*(3), 142-156. https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41928-022-00723-z
23. Liu, L., Guo, X., & Lee, C. (2021). Promoting smart cities into the 5G era with multi-field Internet of Things (IoT) applications powered with advanced mechanical energy harvesters. *Nano Energy*, *88*, 106304. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106304
24. Luo, X., Zhu, L., Wang, Y. C., Li, J., Nie, J., & Wang, Z. L. (2021). A flexible multifunctional triboelectric nanogenerator based on MXene/PVA hydrogel. *Advanced Functional Materials*, *31*(38), 2104928. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202104928
25. Mariello, M. (2022). Recent Advances on hybrid piezo-triboelectric bio-nanogenerators: Materials, architectures and circuitry. *Nanoenergy Advances*, *2*(1), 64-109. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/nanoenergyadv2010004
26. Olabi, A. G., & Abdelkareem, M. A. (2022). Renewable energy and climate change. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *158*, 112111. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111
27. Pan, L., Sun, S., Chen, Y., Wang, P., Wang, J., Zhang, X., Zou, J. J., & Wang, Z. L. (2020). Advances in piezo-phototronic effect enhanced photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, *10*(15), 2000214. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.202000214
28. Panda, S., Hajra, S., Mistewicz, K., In-na, P., Sahu, M., Rajaitha, P. M., & Kim, H. J. (2022). Piezoelectric energy harvesting systems for biomedical applications. *Nano Energy*, 107514. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107514
29. Paydari, P., Manavizadeh, N., Hadi, A., & Karamdel, J. (2023). The morphology effect of embedded ZnO particles-based composite on flexible hybrid piezoelectric triboelectric nanogenerators for harvesting biomechanical energy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *105*(2), 337-347. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10971-022-06019-0
30. Pusty, M., & Shirage, P. M. (2022). Insights and perspectives on graphene-PVDF based nanocomposite materials for harvesting mechanical energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 164060. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164060
31. Pyo, S., Lee, J., Bae, K., Sim, S., & Kim, J. (2021). Recent Progress in Flexible Tactile Sensors for Human-Interactive Systems: From Sensors to Advanced Applications. *Adv Mater*, *33*(47), e2005902. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202005902
32. Rahimzadeh, M., Samadi, H., & Shams Mohammadi, N. (2023). Improving the Efficiency of a Cantilever Energy Scavenger. *Journal of Renewable Energy and Environment*, *10*(1), 59-67. https://doi.org/https://doi.org/10.30501/jree.2022.320113.1300
33. Rangel-Martinez, D., Nigam, K. D. P., & Ricardez-Sandoval, L. A. (2021). Machine learning on sustainable energy: A review and outlook on renewable energy systems, catalysis, smart grid and energy storage. *Chemical Engineering Research and Design*, *174*, 414-441. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.08.013
34. Rao, J., Chen, Z., Zhao, D., Yin, Y., Wang, X., & Yi, F. (2019). Recent Progress in Self-Powered Skin Sensors. *Sensors (Basel)*, *19*(12), 2763. https://doi.org/10.3390/s19122763
35. Rezaie, S., Bafghi, Z. G., & Manavizadeh, N. (2020). Carbon-doped ZnO nanotube-based highly effective hydrogen gas sensor: a first-principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(27), 14174-14182. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.050
36. Rezaie, S., Bafghi, Z. G., Manavizadeh, N., & Kordmahale, S. B. (2021). Highly sensitive detection of dissolved gases in transformer oil with carbon-doped ZnO nanotube: A DFT study. *IEEE Sensors Journal*, *22*(1), 82-89. https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3126654
37. Sahatiya, P., Kannan, S., & Badhulika, S. (2018). Few layer MoS2 and in situ poled PVDF nanofibers on low cost paper substrate as high performance piezo-triboelectric hybrid nanogenerator: energy harvesting from handwriting and human touch. *Applied Materials Today*, *13*, 91-99. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.08.009
38. Sen, S., & Ganguly, S. (2017). Opportunities, barriers and issues with renewable energy development–A discussion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *69*, 1170-1181. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.137
39. Shakthivel, D., Dahiya, A. S., Mukherjee, R., & Dahiya, R. (2021). Inorganic semiconducting nanowires for green energy solutions. *Current Opinion in Chemical Engineering*, *34*, 100753. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100753
40. Shi, K., Huang, X., Sun, B., Wu, Z., He, J., & Jiang, P. (2019). Cellulose/BaTiO3 aerogel paper based flexible piezoelectric nanogenerators and the electric coupling with triboelectricity. *Nano Energy*, *57*, 450-458. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.076
41. Shi, Q., He, T., & Lee, C. (2019). More than energy harvesting–Combining triboelectric nanogenerator and flexible electronics technology for enabling novel micro-/nano-systems. *Nano Energy*, *57*, 851-871. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.002
42. Shi, X., Wei, Y., Yan, R., Hu, L., Zhi, J., Tang, B., Li, Y., Yao, Z., Shi, C., & Yu, H.-D. (2023). Leaf surface-microstructure inspired fabrication of fish gelatin-based triboelectric nanogenerator. *Nano Energy*, *109*, 108231. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108231
43. Shirmohammadli, V., Manavizadeh, N., & Bafghi, Z. G. (2019). Efficient Capture of Circulating Tumor Cells Using Patterned ZnO Nanorod Arrays. *IEEE Sensors Journal*, *20*(2), 591-598. https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2943386
44. Singh, H. H., Kumar, D., & Khare, N. (2021). A synchronous piezoelectric–triboelectric–electromagnetic hybrid generator for harvesting vibration energy. *Sustainable Energy & Fuels*, *5*(1), 212-218. https://doi.org/https://doi.org/10.1039/D0SE01201G
45. Tan, C., Dong, Z., Li, Y., Zhao, H., Huang, X., Zhou, Z., Jiang, J. W., Long, Y. Z., Jiang, P., Zhang, T. Y., & Sun, B. (2020). A high performance wearable strain sensor with advanced thermal management for motion monitoring. *Nat Commun*, *11*(1), 3530. https://doi.org/10.1038/s41467-020-17301-6
46. Tat, T., Libanori, A., Au, C., Yau, A., & Chen, J. (2021). Advances in triboelectric nanogenerators for biomedical sensing. *Biosens Bioelectron*, *171*, 112714. https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112714
47. Thi, V. H. T., & Lee, B.-K. (2017). Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method. *Journal of hazardous materials*, *324*, 329-339. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.066
48. Tsai, S. Y., Chen, C. C., Huang, J.-M., Lai, Y.-S., Ku, C.-S., Lin, C.-M., & Ko, F.-H. (2021). Piezo-enhanced Thermoelectric Properties of Highly Preferred c-Axis ZnO Nanocrystal Films: Implications for Energy Harvesting. *ACS Applied Nano Materials*, *4*(9), 9430-9439. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01915
49. Tu, S., Guo, Y., Zhang, Y., Hu, C., Zhang, T., Ma, T., & Huang, H. (2020). Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: catalysts classification and modification strategy, reaction mechanism, and practical application. *Advanced Functional Materials*, *30*(48), 2005158. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202005158
50. Vallem, V., Sargolzaeiaval, Y., Ozturk, M., Lai, Y. C., & Dickey, M. D. (2021). Energy Harvesting and Storage with Soft and Stretchable Materials. *Adv Mater*, *33*(19), e2004832. https://doi.org/10.1002/adma.202004832

51. Wang, H. L., Guo, Z. H., Zhu, G., Pu, X., & Wang, Z. L. (2021). Boosting the power and lowering the impedance of triboelectric nanogenerators through manipulating the permittivity for wearable energy harvesting. *ACS nano*, *15*(4), 7513-7521. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00914
52. Wang, J., Jiang, Z., Sun, W., Xu, X., Han, Q., & Chu, F. (2022). Yoyo-ball inspired triboelectric nanogenerators for harvesting biomechanical energy. *Applied Energy*, *308*, 118322. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118322
53. Wang, J., Qian, S., Yu, J., Zhang, Q., Yuan, Z., Sang, S., Zhou, X., & Sun, L. (2019). Flexible and Wearable PDMS-Based Triboelectric Nanogenerator for Self-Powered Tactile Sensing. *Nanomaterials (Basel)*, *9*(9), 1304. https://doi.org/10.3390/nano9091304
54. Wang, Y., Li, X., Jiang, G., Liu, W., & Zhu, C. (2013). Origin of (103) plane of ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *24*, 3764-3767. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10854-013-1315-y
55. Wang, Y., Yang, E., Chen, T., Wang, J., Hu, Z., Mi, J., Pan, X., & Xu, M. (2020). A novel humidity resisting and wind direction adapting flag-type triboelectric nanogenerator for wind energy harvesting and speed sensing. *Nano Energy*, *78*, 105279. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105279
56. Ye, C., Dong, K., An, J., Yi, J., Peng, X., Ning, C., & Wang, Z. L. (2021). A triboelectric–electromagnetic hybrid nanogenerator with broadband working range for wind energy harvesting and a self-powered wind speed sensor. *ACS Energy Letters*, *6*(4), 1443-1452. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00244
57. Zaszczynska, A., Gradys, A., & Sajkiewicz, P. (2020). Progress in the Applications of Smart Piezoelectric Materials for Medical Devices. *Polymers (Basel)*, *12*(11), 2754. https://doi.org/10.3390/polym12112754
58. Zhao, Z., Dai, Y., Dou, S. X., & Liang, J. (2021). Flexible nanogenerators for wearable electronic applications based on piezoelectric materials. *Materials Today Energy*, *20*, 100690. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100690
59. Zhu, M., Yi, Z., Yang, B., & Lee, C. (2021). Making use of nanoenergy from human–Nanogenerator and self-powered sensor enabled sustainable wireless IoT sensory systems. *Nano Today*, *36*, 101016. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.101016
60. Zobaa, A. F., & Bansal, R. C. (2011). *Handbook of renewable energy technology*. World Scientific. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-39487-4
61. Zou, Y., Raveendran, V., & Chen, J. (2020). Wearable triboelectric nanogenerators for biomechanical energy harvesting. *Nano Energy*, *77*, 105303. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-39487-4

Journal of Advanced Materials and Technologies

Journal Homepage: www.jamt.ir

Materials and Energy Research Center

MERC

Original Research Article- Extended Abstract

The Effect of Gas Pressure on the Nitridation of Silicon Bodies

Mehdi Okhovat Ghahfarokhi [1], Hudsa Majidian [2*], Mohammad Zakeri [2]

[1] *M.S., Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran*
[2] *Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran*

*Corresponding Author's Email: h-majidian@merc.ac.ir

Paper History:
Received: 2023-04-29
Revised in revised form: 2023-06-10
Scientific Accepted: 2023-08-15

Keywords:
Silicon Nitride
Nitridation
Gas Pressure
Phase Analysis

Abstract: The important features of silicon nitride (Si_3N_4) such as proper strength, low dielectric constant, low loss tangent and high wear and thermal shock resistance have made this ceramic as one of the few suitable ceramics for use in antenna protection. Due to the difficulties in the sintering of Si_3N_4 samples, in this research, the fabrication of this body was investigated by nitridating a pressed silicon powder without using any additive; because the effect of additives on the loss of properties has been proven. In this regard, silicon powder along with 0, 0.5, 0.7, and 1 wt.% of iron oxide were pressed, and nitridated at the temperature of 1420 degree celsius for 2 hours under the different nitrogen gas pressures of 200, 400, and 600 millibars. The density, porosity, phase composition, and microstructure of the samples were evaluated. Results showed that the minimum pressure for nitridation is 600 millibars and the optimal percentage of iron oxide is 0.5 wt.%.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395051.1274 URL: https://www.jamt.ir/article_177308.html

1. INTRODUCTION

The unique features of advanced ceramics respect to metal superalloys have caused these materials to replace metal materials in some military industries that require high temperature and thermal shock resistant [Boberski, et al. 1989]. Due to its high strength and hardness, resistance to wear, oxidation, creep, and thermal shock, silicon nitride has engineering applications in cutting tools, combustion engine components, corrosive pump gaskets, bearing parts, and rocket noses. The sintering of silicon nitride bodies has some problems and because of the high hardness of these ceramics, the machining of these parts produced by the usual sintering method will be a cost-consuming process [Hampshire, 2007]. Therefore, one of the best methods of fabricating these parts is the reaction bonding method, which produces parts that are close to the final shape and require minimal machining.

In this research, the effect of iron oxide additive and nitrogen gas pressure on the fabrication of silicon nitride through nitridation process of a pressed silicon powder, on the phase composition, and on the strength were investigated. The aim of this research was to make an optimal sample of silicon nitride ceramic in a suitable and industrialized way, without using additives whose negative effects have been proven on the dielectric loss properties.

2. MATERIALS AND METHODS

Silicon powder (>99% purity, 4.5 µm, Sichuan, China), nitrogen gas (>99.9999% purity, Farafan Gas, Iran), iron oxide (Merck, 1-03924-0250), and poly vinyl alcohol (PVA) were used. Silicon powder with 0, 0.5, 0.7, and 1 wt.% of iron oxide were mixed (JR810 mixer, 60 rpm). 0.25 wt.% PVA binder was added to the mixture. The resulting mixture was passed through a sieve (Mesh No. of 425) and granulated. The granulated powder was stored in a nylon bag for 24 h; Then silicon tablets (30 mm diameter) were by pressing under the pressure of 50 MPa. The prepared samples were set aside for 6 h, and then dried at a temperature of 110˚C for 6 h. Nitriding was done in an industrial furnace under the gas pressures of 200, 400, and 600 millibars. The samples were cut into 4 equal pieces for the further experiments.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the X-ray diffraction (XRD) of the surface of samples which nitridated at the nitrogen pressure of 600 millibar. The samples contain silicon carbide, alpha- and beta-silicon nitride. The maximum intensity of the beta phase peak was observed in the sample that was prepared with 0.7 wt.% of iron oxide. With increasing the gas pressure, silicon remains in liquid or solid state for a longer period of time and the

Please cite this article as: Okhovat Ghahfarokhi, M., Majidian, H., Zakeri, M., "The Effect of Gas Pressure on the Nitridation of Silicon Bodies", ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, Vol. 12, No. 3, (2023), 31-42. https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395051.1274

2783-0829/© 2023 The Author(s). Published by MERC.
This is an open access article under the CC BY license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

growth of beta phase is higher than samples with the same percentage of iron oxide. This shows the great effect and importance of gas pressure in the tendency of silicon to form alpha or beta phase.

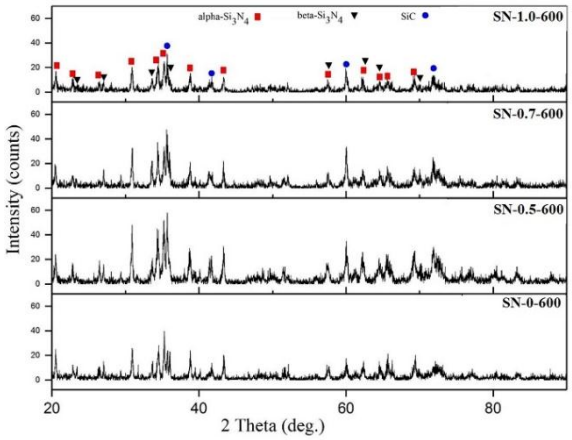


Figure 1. XRD of the nitridated samples at 600 mbar gas pressure

4. CONCLUSION

In this research, it was observed that for the nitridating of silicon bodies, the minimum suitable pressure is 600 millibars and the low pressure of nitrogen gas causes a decrease in density and strength. The presence of carbon monoxide in the furnace atmosphere will cause the formation of a SiC surface layer. Iron oxide improves the nitridation process. The optimal amount of iron oxide in this research was determined as 0.5 wt%. The results showed that the simultaneous increase of iron oxide and nitrogen gas pressure increases the growth of beta phase more than alpha phase.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We would like to express our gratitude to the Materials and Energy Research Center, which has helped us in conducting this research with financial support under Grant No. 371397060.

6. REFERENCES

1. Boberski, C., Hamminger, R., Peuckert, P., Aldinger, F., Dillinger, R., Heinrich, J., Huber, J., "High-Performance Silicon Nitride Materials", ***Advanced Materials***, Vol. 1, No. 11, (1989), 378–387. https://doi.org/10.1002/adma.19890011104
2. Hampshire, S., "Silicon Nitride Ceramics - Review of Structure, Processing and Properties", ***Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering***, Vol. 24, No. 1, (2007), 43–50.

فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته

Journal Homepage: www.jamt.ir

مقاله کامل پژوهشی

تاثیر فشار گاز بر نیتریده شدن بدنه‌های سیلیسیم

مهدی اخوت قهفرخی[۱]، هودسا مجیدیان[۲*]، محمد ذاکری[۲]

[۱] کارشناسی ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

[۲] دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۲/۰۹

دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده: ۱۴۰۲/۰۳/۲۰

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۵/۲۴

کلیدواژه‌ها:

نیتریدسیلیسیم،

نیتریده شدن،

فشار گاز،

آنالیز فازی

چکیده: وجود ویژگی‌های مهمی نظیر استحکام مناسب، ثابت دی‌الکتریک پایین، تانژانت تلفات کم و مقاومت در برابر سایش و شوک حرارتی در نیتریدسیلیسیم (Si_3N_4) باعث شده تا این سرامیک، یکی از معدود سرامیک‌های مناسب برای کاربرد در محافظ آنتن‌ها باشد. با توجه به دشواری سینتر کردن پودر Si_3N_4، در این پژوهش ساخت این ماده به روش نیتریده کردن پودر سیلیسیم فشرده شده به روش پرس و بدون استفاده از افزودنی‌ها بررسی شد؛ زیرا تاثیر افزودنی‌ها بر افت خواص اثبات شده است. در این راستا، پودر سیلیسیم به همراه ۰، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ درصد وزنی اکسیدآهن به روش پرس، شکل‌دهی و در فشار گاز نیتروژن ۲۰۰، ۴۰۰، و ۶۰۰ میلی‌بار تحت دمای ۱۴۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت نیتریده شد. چگالی، تخلخل، ترکیب فاز و ریزساختار نمونه‌ها بررسی شد. نتایج آنالیزها نشان داد که حداقل فشار بهینه برای نیتریده کردن ۶۰۰ میلی‌بار و بهینه درصد اکسیدآهن، ۰/۵ درصد وزنی می‌باشد.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395051.1274 URL:https://www.jamt.ir/article_177308.html

۱- مقدمه

دمای کاری در بسیاری از بخش‌های اصلی صنعت از قبیل ساخت و فراوری مواد، تولید انرژی و هوافضا، بالا است. ویژگی‌های منحصر به فرد سرامیک‌های پیشرفته نسبت به سوپرآلیاژهای فلزی باعث شده است تا این مواد در برخی صنایع نظامی دما بالا و نیازمند به مقاومت به شوک حرارتی جایگزین مواد فلزی شوند. در اوایل قرن بیستم بود که نیتریدسیلیسیم (Si_3N_4) توسط بشر سنتز شد، اما به دلیل باور عمومی مبنی بر این که نیتریدها گروهی از ترکیبات شیمیایی با مقاومت ضعیف در برابر هیدرولیز هستند، این گونه بدنه‌ها کاربرد ویژه‌ای پیدا نکردند. در اوایل دهه ۱۹۵۰، Si_3N_4 به دلیل پتانسیل عالی از لحاظ خواص دما بالا مورد استقبال قرار گرفت (Nikonam-Mofrad, Pugh, Drew, 2020). اما به واقع از دهه ۱۹۷۰ بود که ساخت قطعات از این بدنه‌ها تجاری شد. با این حال تحقیقات در مورد بدنه‌های نیتریدسیلیسیم و صنعتی نمودن تولید آنها هنوز هم ادامه دارد، به طوری‌که مطالعات تحقیقاتی بسیاری بر روی این بدنه‌ها انجام شده است (Shahmohamadi, Mirhabibi, Golestanifard, 2019; Lan, et al., 2019; Kaloyeros, Pan, Goff, Arkles, 2020). نیتریدسیلیسیم به موجب استحکام و سختی بالا، مقاومت به سایش، مقاومت به اکسیدشدن، مقاومت به خزش و مقاومت در برابر شوک حرارتی دارای کاربردهای مهندسی در ابزار برشی، اجزای موتورهای احتراقی، واشر پمپ مواد خورنده، قطعات یاتاقان و دماغه‌ی موشک‌ها می‌باشد (Yu, Chiu, Do, Chang, 2020; Boberski, et al. 1989).

سینتر بدنه‌های نیتریدسیلیسیم مشکلاتی را دارد که با توجه به جوانب اقتصادی، این مشکلات را باید برطرف کرد. به دلیل ماهیت اتصال کووالانسی بین اتم‌های نیتریدسیلیسیم، "نفوذ در خود" این اتم‌ها بسیار اندک و درنتیجه سینتر کردن

*عهده‌دار مکاتبات: هودسا مجیدیان

نشانی: ایران، البرز، کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

پیام نگار: h-majidian@merc.ac.ir

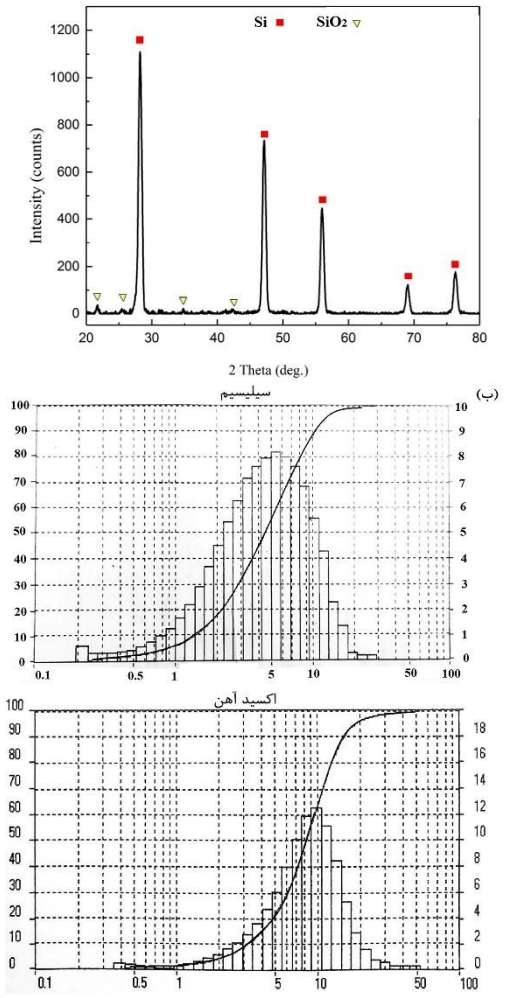
آنها مشکل است؛ به دلیل سختی بالای این سرامیک‌ها، ماشین کاری قطعات تولید شده به روش سینتر معمول نیز فرایندی هزینه‌بر خواهد بود. لذا یکی از بهترین روش‌های ساخت این قطعات، روش اتصال واکنشی است که قطعاتی با هزینه نسبتاً مناسب، نزدیک به شکل نهایی و حداقل نیازمندی به ماشین-کاری را تولید می‌کند (Du, Lee, Blugan, Ferguson, 2022; Zheng, Wu, Sergeev, Wang, 2022). در این فرایند، پودر فشرده شده‌ی سیلیسیم، در اتمسفر نیتروژن عملیات حرارتی شده و به نیتریدسیلیسیم تبدیل می‌شود (Greil, 1989). استفاده از افزودنی‌ها در چگالش نیتریدسیلیسیم مرسوم است (Lan et al., 2019)، اما فازهای تشکیل شده از این مواد بر خواص نهایی بدنه مانند مقاومت به خزش، استحکام در دمای بالا و خواص دی‌الکتریک آن، تاثیر منفی دارند (Saxena, 1992). نیتریده کردن بدنه‌های سیلیسیم در کوره عموماً به صورت دو مرحله‌ای صورت می‌گیرد که با توجه به اتمسفر کوره و مواد افزودنی، ترکیب فازهای نهایی و چگالی آن می‌تواند متفاوت باشد. به منظور شکل‌دهی قطعات پیش از انجام فرایند اتصال واکنشی، روش پرس به دلیل سهولت استفاده، مقرون به صرفه بودن، قابلیت تولید خودکار و ساخت قطعات با خصوصیات یکسان و با سرعت تولید بالاتر، روشی مناسب برای این مرحله محسوب می‌شود.

در این پژوهش به بررسی تاثیر افزودنی اکسیدآهن و فشار گاز نیتروژن بر امکان ساخت نیتریدسیلیسیم در ایران به روش پرس و سپس فرایند نیتریده کردن پرداخته شد. نوآوری و هدف از این پژوهش ساخت نمونه‌ی بهینه از جنس نیتریدسیلیسیم به روشی مناسب و قابل صنعتی شدن بود که در تهیه‌ی آن از افزودنی‌هایی که اثر منفی آنها بر خواص قطعه نهایی اثبات شده است، استفاده نشود. شکل‌دهی قطعات نیتریدسیلسیم از پودر سیلسیم اولیه با توجه به هدف تبیین شده در این پژوهش، و بررسی فازهای تشکیل شده و استحکام جزء معدود مطالعاتی است که در کشور بررسی شده است. بنابراین تلاش شد تا با استفاده از کوره‌های صنعتی موجود، ساخت این قطعات و تولید آنها داخلی شود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از سیلیسیم (با خلوص بیش از ۹۹٪، شرکت Sichuan چین)، گاز نیتروژن (با خلوص بیش از ۹۹/۹۹۹ درصد، فرافن گاز ایران)، افزودنی اکسیدآهن (مرک، ۰۲۵۰-۰۳۹۲٤-۱) و پلی‌وینیل‌الکل (PVA) استفاده شد. متوسط اندازه ذرات پودر سیلیسیم و اکسیدآهن (به شماره کارت ۱۱۷۰-۲۱۰-۹٦)، به‌ترتیب ٤/۵ و ۸/٤ میکرومتر و با توزیع تک قله‌ای و نسبتاً متقارن و دارای شکل نامنظم بود. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر سیلیسیم (به شماره کارت ۳۱۰۹-۹۰۱-۹٦) و توزیع اندازه ذرات (PSA) مواد اولیه را نشان می‌دهد. وجود مقدار کمی اکسیدسیلیسیم (SiO_2) به همراه Si تایید می‌شود. لایه اکسیدی می‌تواند سطحی و به دلیل تمایل ذاتی سیلیسیم به اکسید شدن تشکیل شده باشد.



شکل ۱. (الف) الگوی XRD سیلیسیم و (ب) PSA مواد اولیه

۲-۲- آماده‌سازی

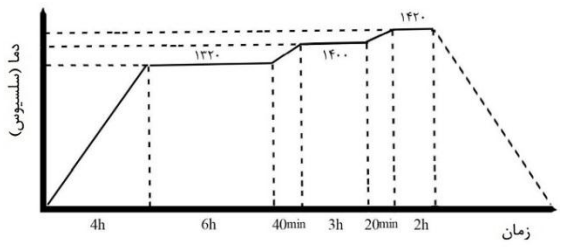
در ابتدا پودر سیلیسیم با ۰، ۰/۵، ۰/۷، و ۱ درصد وزنی اکسیدآهن توسط دستگاه مخلوط‌کن JR810 با سرعت چرخش ۶۰ دور بر دقیقه با یکدیگر مخلوط شدند. اکسیدآهن مناسب‌ترین افزودنی برای این کار خواهد بود که تاثیر ناچیزی بر خواص نهایی دارد (Riley, 2000). سپس به مخلوط ۵٪ وزنی محلول چسب PVA (۵٪ وزنی در آب) افزوده شد. ترکیب حاصل از الک آزمایشگاهی مش ۴۲۵ گذرانده و گرانول شد. پودر گرانول شده به مدت ۲۴ ساعت در کیسه نایلونی نگهداری شد؛ سپس قرص‌های سیلیسیم با قطر ۳۰mm و ارتفاع ۵mm به وسیله‌ی قالب فولادی تحت فشار پرس ۵۰ مگاپاسکال تهیه شد. نمونه‌های تهیه شده به مدت ۶ ساعت در هوای آزاد نگهداری و سپس به مدت ۶ ساعت در خشک‌کن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شدند. جدول ۱ شناسه نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱. شناسه نمونه‌های تهیه شده

شماره	شناسه نمونه	درصد وزنی اکسید آهن	فشار نیتروژن (میلی بار)
۱	SN-0-200	۰	۲۰۰
۲	SN-0.5-200	۰/۵	۲۰۰
۳	SN-0.7-200	۰/۷	۲۰۰
۴	SN-1.0-200	۱/۰	۲۰۰
۵	SN-0-400	۰	۴۰۰
۶	SN-0.5-400	۰/۵	۴۰۰
۷	SN-0.7-400	۰/۷	۴۰۰
۸	SN-1.0-400	۱/۰	۴۰۰
۹	SN-0-600	۰	۶۰۰
۱۰	SN-0.5-600	۰/۵	۶۰۰
۱۱	SN-0.7-600	۰/۷	۶۰۰
۱۲	SN-1.0-600	۱/۰	۶۰۰

۲-۳- نیتریده کردن

نیتریده کردن در کوره‌ی صنعتی مدل FH-FCT ۱۲۵۰ وات ساخت کشور آلمان با امکان کنترل اتمسفر تحت فشار گاز نیتروژن ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌بار انجام شد. جنس جداره داخلی کوره، گرافیتی و بیشینه دمای کاری آن ۲۵۰۰ درجه سلسیوس بود. توان ایجاد خلأ درون محفظه‌ی آن، تا فشار $5*10^{-2}$ میلی‌بار بود. شکل ۲ برنامه حرارت‌دهی قطعه خام سیلیسیمی را تحت گاز نیتروژن نشان می‌دهد. برای نیتریده کردن موفق بدنه‌های سیلیسیمی، حداقل دو گام در رژیم حرارتی آنها موثر است. گام اول در دمای حدود ۱۳۱۵ درجه سلسیوس است. نگهداری بدنه در این دما موجب تولید اسکلتی از جنس نیتریدسیلیسیم آلفا می‌شود که وجود این اسکلت به منظور جلوگیری از تغییر شکل قطعه و ممانعت از خروج سیلیسیم مذاب در دمای بالاتر، ضروری می‌باشد. گام دوم، نگهداری در دمای ۱۴۰۰ الی ۱۴۵۰ درجه سلسیوس است. در این دما، فاز مایع سیلیسیم به‌وجود آمده موجب تشکیل نیتریدسیلیسیم بتا در بدنه خواهد شد (TORTI, 1989).



شکل ۲. برنامه حرارت‌دهی قطعه Si تحت گاز نیتروژن

۲-۴- ارزیابی خواص

برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های نیتریده شده از روش ارشمیدس (ASTM B962-13) استفاده شد. بررسی فازهای تشکیل شده (در سطح و مرکز نمونه‌ها به منظور بررسی عمق نفوذ نیتروژن، تقریباً در مرکز و وسط نمونه، دورترین نقطه جهت نفوذ نیتروژن)، با دستگاه XRD (PE3710، PHILIPS، هلند) انجام شد. بررسی ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM، TESCAN mira3، چک) انجام شد. استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای (ASTM-C-1161) با استفاده از دستگاه SANTAM (STM-20) با سرعت ۰/۵ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- چگالی و تخلخل

پارامترهای دما، زمان، خلوص و فشار گاز و حتی ضخامت بدنه خام در فرایند نیتریده کردن بسیار با اهمیت است

و نسبت فازهای α به β را در محصول تعیین خواهد کرد. بر اثر انجام فرایند نیتریده شدن کامل، وزن نمونه‌ی اولیه حدود ٦٦٪ افزایش خواهد یافت (Moulson, 1979). تشکیل فازهای غیر دلخواه نظیر اکسی‌نیتریدسیلیسیم، بر این عدد مؤثر می‌باشد. با این حال افزایش وزن نمونه کماکان به عنوان روشی نسبی برای شناسایی وضعیت نیتریده شدن نمونه‌ها قابل استفاده است. درصد تغییرات وزن نمونه‌ها، قبل و بعد از فرایند نیتریده کردن در جدول ۲ گزارش شده است.

جدول ۲. تغییرات وزن نمونه‌های تهیه شده پس از نیتریده شدن

شماره	شناسه نمونه	تغییرات وزن (٪)	چگالی (g/cm^3)	تخلخل (٪)
۱	SN-0-200	- ٤/٩	۱/۳٦	۵۲/۰
۲	SN-0.5-200	- ٦/۳	۱/۳۷	۵۲/۳
۳	SN-0.7-200	- ٦/٦	۱/۳٤	۵۲/٦
٤	SN-1.0-200	- ۷/۷	۱/۳۱	۳۲/۷
۵	SN-0-400	- ٤/٦	۱/۳۷	۵۱/٦
٦	SN-0.5-400	- ۵/٤	۱/۳۷	۵۲/۱
۷	SN-0.7-400	- ٦/۱	۱/۳٦	۵۲/٤
۸	SN-1.0-400	- ۷/۳	۱/۳٤	۵۳/۰
۹	SN-0-600	+ ٦/۰	۱/۵۰	٤۷/۳
۱۰	SN-0.5-600	+ ۱۰/۳	۱/۵۳	٤۸/۲
۱۱	SN-0.7-600	+ ۹/۹	۱/۵۳	٤۷/۱
۱۲	SN-1.0-600	+ ۷/۳	۱/۵۱	٤۹/۵

جدول ۲ نشان می‌دهد که در تعدادی از نمونه‌ها کاهش وزن دیده می‌شود. کاهش وزن در نمونه‌ها به علت پایین بودن فشار گاز نیتروژن در کوره و تبخیر سیلیسیم می‌باشد. کاهش وزن در نمونه‌ها، با افزایش درصد اکسیدآهن، بیشتر شده است. آهن احیا شده از اکسیدآهن، موجب تهییج SiO_2 روی سطح ذرات سیلیسیم، و تبدیل شدن آن به گاز SiO می‌شود. از سوی دیگر آهن با Si ترکیب می‌شود و فاز Si-Fe را تشکیل می‌دهد که این فاز دمای ذوب Si را تا دمای ۱۲۱۲ درجه سلسیوس کاهش می‌دهد (Hasegawa, Inomata, Kijima, Matsuyama, 1977). کاهش دمای ذوب سیلیسیم باعث می‌شود تا میزان تبخیر Si افزایش یابد. این امر نامطلوب است، بنابراین باید فشار گاز نیتروژن به حد کافی بالا باشد تا از آن جلوگیری نمود. در نتیجه، پایین بودن فشار گاز نیتروژن و زیاد بودن مقدار اکسیدآهن موجب شده تا نمونه‌های ٤ و ۸ کاهش وزن بیشتری داشته باشد.

دیده می‌شود که نیتریده شدن در فشار گاز کمتر از ٦۰۰ میلی‌بار همواره با کاهش وزن نمونه‌ها همراه بوده و درصد این کاهش وزن، به میزان اکسیدآهن افزوده شده بستگی دارد. کاهش وزن به این معنی است که مقدار خروج سیلیسیم به صورت بخار Si و گاز SiO از نمونه، بیشتر از مقدار Si نیتریده شده در کوره است. با افزایش فشار گاز به مقدار ٦۰۰ میلی‌بار، افزایش وزن در نمونه‌ها دیده می‌شود. بیشترین افزایش وزن در نمونه‌ی نیتریده شده تحت فشار ٦۰۰ میلی‌بار با ۰/۵ درصد اکسیدآهن است. در پژوهش‌ها نیز (Evans, Moulson, 1983) گزارش شده است که بیش از ۱/٦ درصد وزنی اکسیدآهن تأثیر مثبتی بر نیتریده شدن ندارد. گرچه به طور قطع نمی‌توان اظهار کرد که این میزان افزایش وزن کاملاً به تشکیل نیتریدسیلیسیم مرتبط است، اما می‌توان این ادعا را داشت که نیتریده شدن در فشار گاز بالاتر مساعدتر می شود.

به طور معمول، چگالی بدنه‌های نیتریدسیلیسیم ساخته شده به این روش، حدود g/cm^3 ۲-۲/٦ و تخلخل آنها زیاد (حدود ۲۵ تا ۳۵ درصد) است (Du, et al. 2022). جدول ۲ نشان می‌دهد که چگالی نمونه‌ها به طور کلی کمتر از حد معمول است و این دلیلی بر ناقص بودن نیتریده شدن و وجود سیلیسیم واکنش نکرده در نمونه‌ها است. درصد تخلخل‌های باز نیز در نمونه‌ها زیاد است که نشان دهنده‌ی تبخیر زیاد سیلیسیم (به خصوص در نمونه‌های تحت فشار گاز نیتروژن پایین و درصد وزنی اکسید آهن بالا) است. بنابراین، در فشار پایین گاز، افزایش اکسیدآهن موجب کاهش چگالی می‌شود. در حالی که در فشار بالای گاز، تاثیر منفی اکسیدآهن بر چگالی و تخلخل کمتر می‌شود. بنابراین برای استفاده از حضور سودمند اکسیدآهن، باید فشار گاز را افزایش داد و آن را بهینه کرد.

پژوهشگران (Boyer, Moulson, 1978) معتقدند که عواملی نظیر اکسید شدن پیش از تشکیل نیتریدسیلیسیم، ترکیب با اجزای درون کوره و وجود کمک سینترها، بر چگالی نهایی موثرند. علت بهبود چگالش توسط اکسیدآهن در فرایند نیتریده شدن، بهبود تحرک یون اکسیژن در لایه‌ی اکسیدسیلیسیم دانسته شده است (Yao et al., 2017). آهن با تسریع معادله ۱ موجب

می‌شود تا لایه‌ی جامد سطحی و غیر فعال SiO_2 به اکسید فعال SiO در حالت گازی تبدیل شده و بدین ترتیب از سطح ذره‌ی سیلیسیم جدا شود.

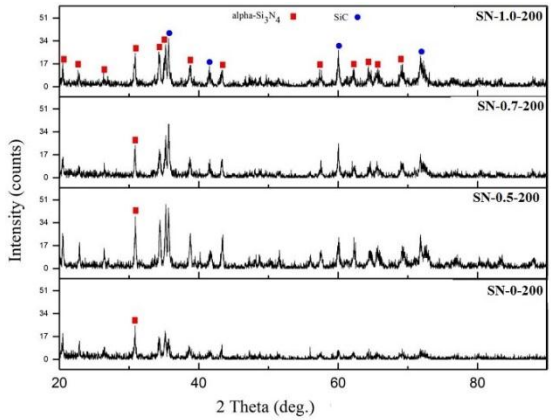
$$SiO_2 = SiO + ½\ O_2 \quad \text{(معادله ۱)}$$

در نتیجه‌ی معادله ۱ گاز اکسیژن آزاد می‌شود. این گاز تولیدی می‌تواند با لایه‌ی جدید سیلیسیم که در دسترس قرار گرفته واکنش داده و لایه‌ی نازک SiO_2 را تشکیل دهد. در این صورت ضمن تکرار چرخه‌ی واکنش‌های بیان شده، سیلیسیم بیشتری به صورت گاز SiO در محیط آزاد می‌شود. گاز SiO و N_2 با یکدیگر واکنش داده و سوزن‌های نازک آلفا Si_3N_4 تشکیل می‌شود. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که آهن، فرایند تشکیل فاز آلفا را تسریع می‌کند.

۳-۲- آنالیز فازی

شکل ۳ XRD نمونه‌های نیتریده شده در فشار گاز ۲۰۰mbar را نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها علاوه بر نیتریدسیلیسیم آلفا (با شناسه ۱۲۴۰-۱۰۰-۹۶)، پیک‌هایی از کاربیدسیلیسیم (با شناسه ۹۶-۱۰۱-۱۰۳۲) نیز دیده شد. این آنالیز پراش پرتوی ایکس از یک قطعه دست نخورده گرفته شده بود، همچنین عمق نمونه (در مرکز و وسط نمونه) نیز آنالیز شد و فاز SiC دیده نشد، بنابراین این فاز سطحی بوده و احتمالاً ناشی از ترکیب شدن گاز CO و SiO در حالت گازی و رسوب بر روی سطح می‌باشد. گرافیتی بودن جداره‌ی داخلی کوره باعث می‌شود تا اندک اکسیژن موجود در کپسول گاز نیتروژن توسط جداره جذب شود. احتمال داده می‌شود در اثر این فرایند، فشار جزئی بسیار کمی از گاز مونوکسید کربن در اتمسفر کوره ایجاد شود. پیک‌های اکسی‌نیتریدسیلیسیم مشاهده نشد که علت آن را می‌توان به ایزوله بودن عالی کوره و گرافیتی بودن جنس عایق داخلی کوره نسبت داد. شدت پیک‌های آلفای موجود در نمونه به طور کلی کم می‌باشد که علت این موضوع را می‌توان پایین بودن فشار گاز نیتروژن در اتمسفر کوره دانست.

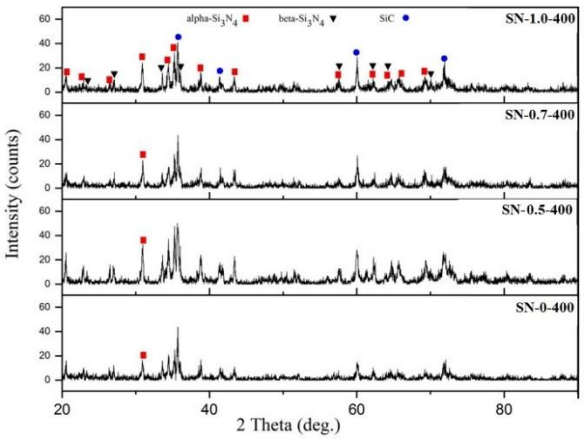
با افزایش درصد اکسیدآهن در نمونه‌ها، ملاحظه می‌شود که شدت پیک‌های فاز آلفا در نمونه‌ی ۲ افزایش یافته و مقدار بیشینه رسیده است؛ در نمونه‌ی ۳ شدت پیک آلفا تقریباً ثابت مانده و در نمونه ٤ اندکی کاهش یافته است. بنابراین، میزان اکسیدآهن بهینه در فشار گاز ۲۰۰ میلی‌بار برابر با ۰/۵ درصد وزنی می‌باشد. افزایش تبخیر سیلیسیم منجر به افزایش احتمال ترکیب گاز CO موجود در اتمسفر و SiO تبخیر شده می‌شود. به همین دلیل با افزایش درصد اکسیدآهن به تدریج شدت پیک های SiC افزایش یافته و در نمونه‌ی ٤ به بیشینه رسیده است.



شکل ۳. XRD نمونه‌های نیتریده شده در فشار گاز ۲۰۰mbar

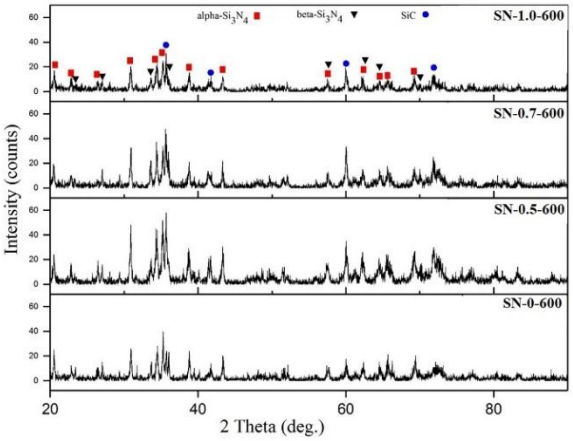
الگوی XRD نمونه‌های ۵ الی ۸ که در فشار ثابت ٤۰۰mbar نیتریده شدند، در شکل ٤ آورده شده است. در این نمونه‌ها سه فاز آلفا، بتا (با شناسه ۱۲٤٦-۱۰۰-۹٦) و کاربیدسیلیسیم شناسایی شد. کماکان بیشترین شدت پیک فاز آلفا در نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی اکسیدآهن (نمونه ٦) دیده می‌شود و با افزودن بیشتر اکسیدآهن از شدت پیک‌های نیتریدسیلیسیم کاسته شده است. نکته‌ی جالب توجه وجود پیک‌های فاز بتا در این الگوها است. بیشینه‌ی پیک فاز بتا نیز همانند فاز آلفا در نمونه‌ی ٦ مشاهده می‌شود. پیدایش پیک‌های فاز بتا از آن حیث اهمیت دارد که این پیک‌ها در هیچ یک از نمونه‌های نیتریده شده در فشار ۲۰۰ میلی‌بار مشاهده نشده بود. لذا می‌توان این گونه استنباط نمود که تشکیل فاز بتا نیاز به حداقل فشار گاز نیتروژنی دارد (بیش از ۲۰۰ میلی‌بار). علت کاهش شدت پیک فاز بتا در نمونه‌های ۷ و ۸ نسبت به نمونه ٦ این است که با افزایش اکسیدآهن، بر اساس معادله ۱ مقدار اکسیژن بیشتری در محیط تولید می‌شود. اگرچه این واکنش در ابتدا منجر به افزایش تولید فاز آلفا می‌شود، اما با افزایش فشار جزئی اکسیژن در نمونه، می‌تواند منجر به اکسید شدن

نیتریدسیلیسیم تشکیل شده می‌شود (Long et al., 2016). با توجه به این نکته که به طور کلی مقدار فاز بتای تشکیل شده به نسبت آلفا کمتر می‌باشد، این اکسید شدن و کاهش شدت پیک‌ها در فاز بتا به طور محسوس‌تری مشاهده می‌شود. لذا می‌توان نتیجه گرفت که افزودن بیش از حد بهینه‌ی اکسیدآهن اثر منفی بر نیتریدسیلیسیم داشته است.



شکل ٤. XRD نمونه‌های نیتریده شده در فشار گاز ٤٠٠mbar

شکل ٥ XRD نمونه‌های ۹ تا ۱۲ را نشان می‌دهد که حاوی فازهای کاربیدسیلیسیم سطحی، فاز آلفا و فاز بتای نیتریدسیلیسیم می‌باشد. تمایز قابل توجه این الگوی پراش در شدت پیک بتا می‌باشد که نشان می‌دهد افزایش فشار گاز از ٤٠٠ به ٦٠٠ میلی‌بار در رشد این فاز مؤثر بوده است. بیشینه شدت پیک فاز بتا در نمونه‌ی ۱۱ که حاوی ۰/۷ درصد وزنی اکسیدآهن است، شناسایی شد. در حالی که در نمونه‌های مشابه آن که در فشار گاز پایین‌تر نیتریده شده بودند، بیشینه پیک فاز بتا با این مقدار درصد وزنی اکسید آهن کاهش می‌یافت. بیشینه شدت فاز آلفا نیز کماکان در نمونه‌ی ۱۰ (حاوی ۰/۵ درصد وزنی اکسیدآهن) مشاهده می‌شود. می‌توان استنباط کرد که در حضور ۰/۵ درصد وزنی اکسیدآهن، میزان تبخیر گاز SiO برای ترکیب شدن با گاز نیتروژن در فشار ٦٠٠ میلی‌بار و تشکیل فاز آلفا در حالت بهینه می‌باشد، اما با افزایش درصد وزنی اکسیدآهن به ۰/۷ درصد، با توجه به فشار ٦٠٠ میلی‌باری گاز، فشار گاز درون کوره مانع از تبخیر بیش از اندازه سیلیسیم شده و در نتیجه مقدار فاز آلفای تشکیل شده مقداری کاهش یافته است. با افزایش فشار، رشد فاز بتا به نسبت نمونه‌های با درصد مشابه اکسیدآهن، بیشتر بوده است. این موضوع به خوبی اثر و اهمیت فراوان فشار گاز در میل سیلیسیم به تشکیل فاز آلفا یا بتا را نمایان می‌سازد.

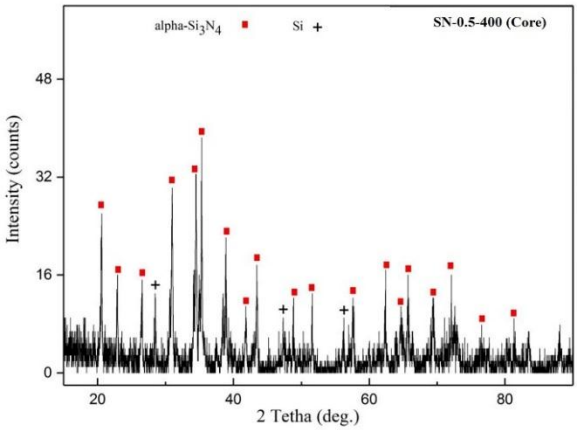


شکل ٥. XRD نمونه‌های نیتریده شده در فشار گاز ٦٠٠mbar

برای اثبات ادعای سطحی بودن لایه‌ی کاربیدسیلیسیم، از مقطع نمونه‌ی بهینه‌ی نیتریده شده در فشار ٤٠٠ (نمونه‌ی ٦) آنالیز XRD گرفته شد. شکل ٦ نشان می‌دهد که هیچ پیکی از کاربیدسیلیسیم در مرکز نمونه مشاهده نمی‌شود؛ اما با این آزمون مشخص شد که سیلیسیم در مرکز نمونه نیتریده نشده است؛ که با توجه به فشار پایین گاز نیتروژن در فرایند نیتریده کردن، کاملاً منطقی و قابل انتظار است. از سوی دیگر عدم مشاهده فاز بتا در این الگوی پراش مؤید این نکته است که شرایط بهینه برای رشد فاز بتا در مرکز این نمونه به قدر کافی مناسب نبوده است؛ که به طور احتمالی به نفوذ دشوارتر گاز نیتروژن به مرکز بدنه و در نتیجه پایین‌تر بودن فشار جزئی گاز نیتروژن در این ناحیه، مرتبط می‌باشد.

با هدف بررسی تاثیر اکسیدآهن و فشار گاز بر تشکیل فازهای آلفا و بتا، شدت پیک اصلی آلفا و بتا برای هر نمونه در جدول ۳ ارائه شده است. این روش به طور نسبی مشخص کننده ترکیب فازی آلفا و بتا در نمونه می‌باشد. نسبت‌های به دست آمده در بازه‌ی ۱/۱ تا ۲/۲ می‌باشد که به نتیجه‌ی پژوهش مولسن (Moulson, 1979) نزدیک است. طبق مشاهدات وی نسبت تشکیل فاز آلفا به بتا در بدنه نیتریدسیلیسیم، معمولاً بین ۱/۵ تا ۹ می‌باشد. ترکیب این دو فاز به روش نیتریده کردن نیز بستگی دارد (Zheng, et al., 2022). نمونه‌ی ۱۱ کمترین نسبت آلفا به بتا را دارد (۱/۱)؛ و این موضوع نشان دهنده‌ی وجود

شرایط بهینه برای رشد فاز بتا در این نمونه می‌باشد. نمونه‌های نیتریده شده در فشار بالاتر، به دلیل وجود فشار اکسیژن جزئی بیشتر، تمایل بیشتری به تشکیل فاز آلفا از خود نشان دادند.



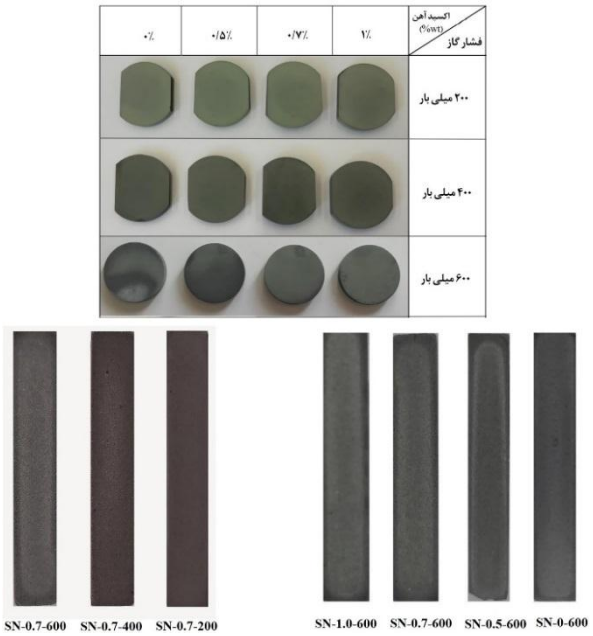
شکل ٦. XRD مقطع نمونه‌ی ٦ نیتریده شده

جدول ۳. نسبت شدت پیک آلفا به بتا در نمونه‌های تهیه شده

شماره	شناسه نمونه	
۱	SN-0-200	عدم شناسایی فاز بتا
۲	SN-0.5-200	عدم شناسایی فاز بتا
۳	SN-0.7-200	عدم شناسایی فاز بتا
٤	SN-1.0-200	عدم شناسایی فاز بتا
٥	SN-0-400	۱/۷
٦	SN-0.5-400	۱/٦
۷	SN-0.7-400	۱/٥
۸	SN-1.0-400	۱/٤
۹	SN-0-600	۱/۷
۱۰	SN-0.5-600	۲/۲
۱۱	SN-0.7-600	۱/۱
۱۲	SN-1.0-600	۱/۹

۳-۳- تغییرات ظاهری نمونه

تصویر نمونه‌های نیتریده شده در فشارهای مختلف گاز در شکل ۷ نشان داده شده است. سطح نمونه‌ها در فشارهای مختلف گاز رنگ متفاوتی به نسبت یکدیگر دارند. تغییر درصد اکسیدآهن در نمونه‌های نیتریده شده در یک فشار گاز ثابت، منجر به افزایش تبخیر سیلیسیم شده و در نتیجه احتمال تشکیل SiC به وسیله‌ی واکنش با مقدار اندک گاز CO موجود در کوره می‌شود. از این رو، نمونه‌های نیتریده شده در فشار گاز پایین‌تر و درصد اکسیدآهن بیشتر، لایه‌ی سطحی SiC دارند. شدت پیک بیشینه SiC نیز در XRD نمونه‌ها به مقدار جزیی افزایش یافته بود. با افزایش فشار گاز، دیده می‌شود که رنگ سطح نمونه‌ها به تدریج از رنگ سبز تیره (لایه سطحی SiC)، به سمت رنگ خاکستری (نیتریدسیلیسیم) تغییر می‌کند. در پژوهشی (Ovregård, 2013) بیان شد که در اثر نیتریده شدن مقدار زیادی گاز SiO تولید می‌شود که از مرکز قطعه به سمت بیرون حرکت می‌کند. به همین دلیل فشار جزیی در قسمت‌های مختلف قطعه متفاوت می‌شود.



شکل ۷. ظاهر نمونه‌های نیتریده شده در فشارهای مختلف گاز (قطر نمونه‌ها ۳۰mm می‌باشد)؛ شکل پایین مقطع نمونه ها را نشان می‌دهد

۳-٤- ریزساختار

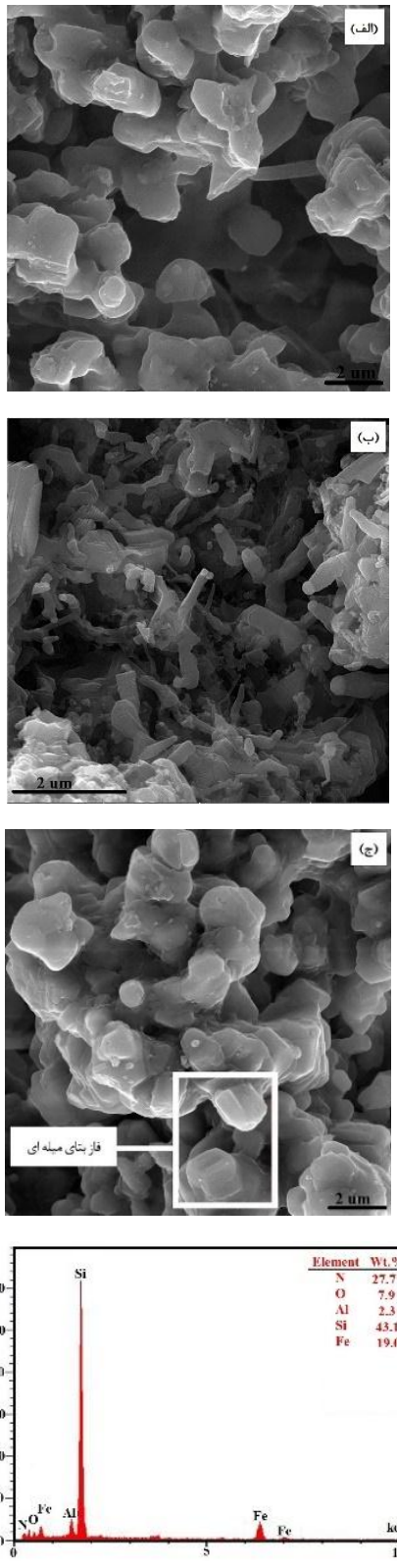
اولین گام نیتریده شدن، تشکیل جوانه است. با افزایش فشار گاز نیتروژن و پایین بودن دما، بر تعداد جوانه‌ها افزوده می‌شود (Jennings, Richman, 1976). سه نوع فاز در ریزساختار این بدنه‌ها دیده شده است (Yuan, Wang, 2012): (۱) فاز آلفای سوزنی شکل؛ (۲) لایه‌ی چگال سطحی از نوع آلفا (matte- α)؛ و (۳) فاز بتای میله‌ای. بر اثر رشد جوانه‌های تشکیل شده در سطح به وسیله‌ی نفوذ سطحی سیلیسیم و یا رسیدن آن از طریق فاز بخار به محل واکنش، فاز آلفای سطحی

(matte- α) تشکیل می‌شود. همچنین بر اثر تبخیر سیلیسیم در بین دانه‌ها و واکنش آن با گاز نیتروژن در دمای پایین، حفراتی ایجاد می‌شود که محل مناسبی برای رشد فاز آلفای سوزنی می‌باشد. در حالی که فاز بتا از واکنش نیتروژن در حالت اتمی و سیلیسیم مایع یا جامد در دمای بالا تشکیل و با حضور آهن تشکیل آن تسهیل می‌شود. گزارش شده است بدنه نهایی که پلی‌کریستالی می‌باشد، در آن، فاز آلفای سوزنی، فاز بتای میله-ای، مقداری سیلیسیم واکنش نکرده، ناخالصی و حفرات وجود خواهد داشت و درک روشنی از جزییات سازوکار نیتریده شدن وجود ندارد (Pigeon, Varma, Miller, 1993).

تصویر FESEM تهیه شده از مقطع نمونه‌های ۲، ٦ و ۱۰ به عنوان بهترین نمونه‌های نیتریده شده در شکل ۸ آورده شده است. در نمونه‌ی ۲ احتمال داده می‌شود که فاز matte–α به طور کامل روی سطح دانه‌ها را پوشانده است (شکل ۸الف). به علت پایین بودن فشار گاز نیتروژن در کوره، رشد فاز آلفای سوزنی بسیار کم می‌باشد. در تصویر هیچ نشانه‌ای از فاز میله‌ای بتا مشاهده نمی‌شود. آنالیز EDS از نمونه‌ها انجام شد ولی از آنجا که اندازه دانه‌ها بسیار ریز بودند، در تمامی دانه‌ها، سیلیسیم و نیتروژن مشاهده شد؛ به علت تشابه آنالیزهای EDS، یک نمونه از آن در شکل ۸د آورده شده است.

تصویر نمونه‌ی ٦ (شکل ۸ب) نشان می‌دهد که با افزایش فشار گاز نیتروژن رشد فاز سوزنی آلفا افزایش یافته است. قسمت فوقانی اغلب سوزن‌های تشکیل شده، کروی می باشد. در تعداد معدودی از سوزن‌ها حالت شاخه درختی (رشد سوزن دیگری بر روی سوزن اولیه) دیده می‌شود. علت این پدیده تفاوت در نحوه‌ی شکل‌گیری و رشد سوزن‌ها می‌باشد. از آن جا که بیشتر سوزن‌های رشد یافته در تصویر نوک کروی شکل دارند، می‌توان این گونه برداشت کرد که میزان بخارات Si و SiO در محیط زیاد بوده است.

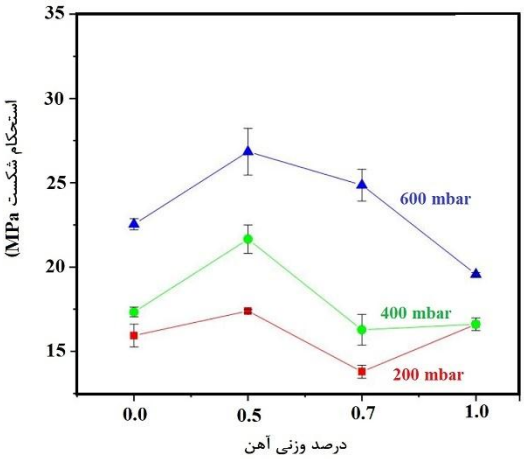
در تصویر نمونه‌ی ۱۰ (شکل ۸ج) هیچ فاز سوزنی و یا رشته‌ای مشاهده نمی‌شود؛ این موضوع را می‌توان به این نحو احتمال داد که افزایش فشار گاز کوره به ٦۰۰ میلی‌بار موجب شده تا تبخیر Si و SiO کمتر شود. به همین جهت به جای آن‌که فاز آلفای سوزنی رشد کند، شرایط برای فاز رشد فاز آلفای سطحی مهیا و تمایل به تشکیل میله‌های بتا بیشتر شد. طول میله‌های بتا کوتاه است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ۲ ساعت ماندگاری در دمای ۱۴۲۰ درجه سلسیوس برای رشد فاز بتا کافی نمی‌باشد.



شکل ۸. FESEM نمونه‌های (الف) ۲، (ب) ٦، (ج) ۱۰، (د) آنالیز EDS از کادر مشخص شده در شکل ۸ج

۳-۵- استحکام

نتایج استحکام خمشی نمونه‌های نیتریده شده در شکل ۹ آورده شده است. در نمونه‌ی ۵ برخلاف این که نسبت فاز آلفا به بتای آن از کلیه‌ی نمونه‌های هم رده‌ی خود بیشتر است، اما بیشینه استحکام مربوط به نمونه‌ی ۶ است. این موضوع با تحقیقات پژوهشگران (Moulson, 1979) در مورد عدم وابستگی استحکام به نسبت فاز آلفا به بتا همخوانی دارد؛ آنها استحکام را مستقل از نسبت β/α دانسته و نشان دادند که استحکام به اندازه ذرات اولیه Si و دمای نیتریده شدن مرتبط است. گرچه وجود فاز بتا نیز بر این اساس استحکام بدنه به اندازه بزرگ‌ترین تخلخل موجود در بدنه بستگی دارد.



شکل ۹. استحکام شکست نمونه‌های نیتریده شده

این تخلخل می‌تواند ناشی از فشردگی پودر اولیه یا ذوب شدن Si در دمای بالای ۱۴۱۰ درجه سلسیوس به وجود آید. پژوهشگران (Moulson, 1979) نشان دادند که کنترل واکنش گرمازای نیتریده شدن به منظور جلوگیری از ایجاد تخلخل مهم است؛ اما تنها علت آن، ذوب شدن Si نیست. شواهد محکمی وجود دارد که در بدنه‌های حاوی افزودنی آهن، دلیل اصلی ایجاد عیوب بزرگ وجود آهن است (Danforth, Jennings, Richman, 1979). آهن طی واکنش با سیلیسیم به صورت فاز مایع در آمده و توسط لوله‌های مویین بین ذرات سیلیسیم به داخل ریزساختار نفوذ می‌کند و با باقی گذاشتن جای خالی خود، تخلخل را ایجاد می‌کند. هرچه دمای فرایند بالاتر باشد، فاز مذاب آهن و سیلیسیم راحت‌تر بین ذرات حرکت کرده و جای خالی ایجاد شده بزرگ‌تر می‌شود. از سوی دیگر، با مقادیر کمتر اکسیدآهن، علت پایین بودن استحکام، کم بودن فاز نیتریده شده در این نمونه‌ها می‌باشد. در پژوهش دیگران، محدوده استحکام، ۱۱۰ تا ۱۶۵ مگاپاسکال گزارش شده است (Riley, 2000). در پژوهش حاضر، بهینه استحکام نمونه‌های تهیه شده در نمونه‌ی ۱۰ به مقدار ۲۷MPa به دست آمد. با مقایسه‌ی نتایج استحکام با پژوهش‌های پیشین می‌توان کم بودن فشار گاز را به عنوان عامل کاهش استحکام نام برد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش دیده شد که برای نیتریده شدن بدنه‌های سیلیسیمی، حداقل فشار مناسب ۶۰۰ میلی‌بار است و در فشارهای کمتر، کاهش وزن نمونه‌ها دیده می‌شود. همچنین وجود فشار جزیی منوکسیدکربن در اتمسفر کوره و واکنش آن با SiO در حال خروج از نمونه و Si سطح نمونه موجب تشکیل لایه‌ی سطحی SiC خواهد شد. اکسیدآهن به بهبود فرایند نیتریده شدن کمک می‌کند؛ با این حال، در صورت پایین بودن فشار گاز نیتروژن، افزایش تبخیر سیلیسیم، باعث کاهش وزن و در نتیجه افت چگالی و استحکام بدنه می‌شود. میزان اکسیدآهن بهینه در این پژوهش، ۰/۵ درصد وزنی تعیین شد. نتایج نشان داد که افزایش همزمان اکسیدآهن و فشار گاز نیتروژن، سرعت رشد فاز بتا را به نسبت فاز آلفا، بیشتر افزایش می‌دهد. ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که نوع فاز آلفای تشکیل شده (سوزنی یا سطحی) بسته به فشار گاز نیتروژن تغییر می‌کند و هنگامی که فشار نیتروژن کم باشد، تمایل به رشد فاز نیتریدسیلیسیم آلفا بالا خواهد بود. با افزایش فشار گاز، تمایل به تشکیل فاز بتا بیشتر می‌شود. با این حال، طول کوتاه میله‌های بتای تشکیل شده، نشان دهنده‌ی کم بودن زمان نگهداری در دمای ۱۴۲۰ درجه سلسیوس بود. این پژوهش امکان ساخت بدنه‌های نیتریدسیلیسیم را در ایران نشان می‌دهد اما با افزایش فشار گاز نیتروژن باید ساخت آنها را بهینه کرد تا به بازده بیشتر، چگالی بالاتر و استحکام بیشتری دست یافت.

۵- سپاسگزاری

از پژوهشگاه مواد و انرژی که در انجام این پژوهش با حمایت مالی تحت گرنت شماره ۳۷۱۳۹۷۰۶۰ ما را یاری کرده است، قدردانی و تشکر می‌نماییم.

مراجع

1. Boberski, C., Hamminger, R., Peuckert, P., Aldinger, F., Dillinger, R., Heinrich, J., & Huber, J. (1989). High-performance Silicon nitride materials. *Advanced Materials*, *1*(11), 378-387. https://doi.org.10.1002/adma.19890011104
2. Boyer, S. M., & Moulson, A. J. (1978). A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon. *Journal of Materials Science*, *13*, 1637-1646. https://doi.org.10.1007/BF00548727
3. Danforth, S. C., Jennings, H. M., & Richman, M. H. (1979). The influence of microstructure on the strength of reaction bonded silicon nitride (RBSN). *Acta Metallurgica*, *27*(1), 123-130. https://doi.org.10.1016/0001-6160(79)90063-4
4. Du, X., Lee, S. S., Blugan, G., & Ferguson, S. J. (2022). Silicon nitride as a biomedical material: An overview. *International Journal of Molecular Sciences*, *23*(12), 6551. https://doi.org/10.3390/ijms23126551
5. Evans, J. R. G., & Moulson, A. J. (1983). The effect of impurities on the densification of reaction-bonded silicon nitride (RBSN). *Journal of Materials Science*, *18*, 3721-3728. https://doi.org/10.1007/BF00540745
6. Greil, P. (1989). Processing of silicon nitride ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, *109*, 27-35. https://doi.org.10.1016/0921-5093(89)90561-3
7. Hasegawa, Y., Inomata, Y., Kijima, K., & Matsuyama, T. (1977). *Effects of Fe_2O_3 addition on the nitridation of silicon powder* (No. NASA-TM-75129). https://ntrs.nasa.gov/citations/19780003253
8. Jennings, H. M., & Richman, M. H. (1976). Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride. *Journal of Materials Science*, *11*, 2087-2098. https://doi.org/10.1007/PL00020337
9. Kaloyeros, A. E., Pan, Y., Goff, J., & Arkles, B. (2020). Silicon nitride and silicon nitride-rich thin film technologies: state-of-the-art processing technologies, properties, and applications. *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, *9*(6), 063006. https://doi.org.10.1149/2162-8777/aba447
10. Lan, Y., Li, X., Luo, J., Zhou, L., Wei, X., & Yin, C. (2019). Direct nitridation synthesis of quasi-spherical β-Si_3N_4 powders with CaF_2 additive. *Materials*, *12*(18), 2870. https://doi.org.10.3390/ma12182870
11. Long, M., Li, Y., Qin, H., Xue, W., Chen, J., Sun, J., & Kumar, R. V. (2016). Formation mechanism of Si_3N_4 in reaction-bonded Si_3N_4-SiC composites. *Ceramics International*, *42*(15), 16448-16452. https://doi.org.10.1016/j.ceramint.2016.05.118
12. Moulson, A. J. (1979). Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties. *Journal of Materials Science*, *14*, 1017-1051. https://doi.org/10.1007/BF00561287
13. Nikonam-Mofrad, R., Pugh, M. D., & Drew, R. A. (2020). A comparative study on nitridation mechanism and microstructural development of porous reaction bonded silicon nitride in the presence of CaO, MgO and Al_2O_3. *Journal of Asian Ceramic Societies*, *8*(3), 873-890. https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1793471
14. Ovregård, H. (2013). *Silicon for silicon nitride based products* (Master's thesis, Institutt for materialteknologi). http://hdl.handle.net/11250/2353912
15. Pigeon, R. G., Varma, A., & Miller, A. E. (1993). Some factors influencing the formation of reaction-bonded silicon nitride. *Journal of materials science*, *28*, 1919-1936. https://doi.org/10.1007/BF00595765
16. Riley, F. L. (2000). Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, *83*(2), 245-265. https://doi.org.10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x
17. Saxena, P. (1992). Slip casting of silicon nitride. http://hdl.handle.net/1853/45084
18. Shahmohamadi, E., Mirhabibi, A., & Golestanifard, F. (2019). Modeling of Temperature Dependency of Silicon Nitride Formation's Ki-netics during Reaction Bonded Method. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, *16*(3). https://doi.org.10.22068/ijmse.16.2.52
19. TORTI, M. L. (1989). The silicon nitride and sialon families of structural ceramics. In *Treatise on Materials Science & Technology* (Vol. 29, pp. 161-194). Elsevier. https://doi.org.10.1016/B978-0-12-341829-6.50009-8
20. Yao, G., Li, Y., Jiang, P., Jin, X., Long, M., Qin, H., & Kumar, R. V. (2017). Formation mechanisms of Si_3N_4 and Si_2N_2O in silicon powder nitridation. *Solid State Sciences*, *66*, 50-56. https://doi.org.10.1016/j.solidstatesciences.2017.03.002
21. Yu, C. H., Chiu, K. A., Do, T. H., & Chang, L. (2020). Oriented Si_3N_4 crystallites formed by plasma nitriding of SiO_2/Si (111) substrate. *Surface and Coatings Technology*, *395*, 125877. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125877
22. Yuan, B., & Wang, G. (2012). Preparation and properties of Si_3N_4/BN ceramic composites. *Procedia Engineering*, *27*, 1292-1298. https://doi.org.10.1016/j.proeng.2011.12.584
23. Zheng, X., Wu, G., Sergeev, D., & Wang, L. (2022). Kinetics of Silicon Nitridation and the Formation Mechanism of α/β-Si_3N_4 at Atmospheric Pressure and 1410° C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *61*(28), 10024-10033. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01283

Journal of Advanced Materials and Technologies

Journal Homepage: www.jamt.ir

Materials and Energy Research Center

MERC

Original Research Article- Extended Abstract

The Effect of Height and Disclination Angle of Boron Nitride Nanocones on Electronic and Structural Properties: DFT

Fahimeh Shojaie

Associate Professor, Semiconductors Group, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

*Corresponding Author's Email: f.shojaie@kgut.ac.ir

Paper History:
Received: 2023-04-29
Revised in revised form: 2023-05-27
Scientific Accepted: 2023-08-29

Keywords:
Boron Nitride Nanocones,
Density Functional Theory,
Height and Disclination Angles,
Density of States,
Anisotropic Polarization

Abstract Compared with carbon nanocones, Boron Nitride Nanocones (BNNCs) are characterized by different physical, chemical, and electronic properties. Since BNNCs are in three types of covalent bonds (B-N), B-B, and (N-N), carbon nanocones contain only C-C bonds. Given that the structural properties of nano cones depend on the disclination angle of the cone, the current study aims to discuss the electronic and structural properties of boron nitride nanocones in different sizes (height and disclination angle) using Density Functional Theory (DFT) calculations. To this end, the relevant calculations were done for boron nitride nanocones with the cone heights of 1 to 5 angstroms at the disclination angle of 60°, 3 to 7 angstroms at the disclination angle of 120°, and 4 to 8 angstroms at the disclination angles of 180 and 240°. In this work, the density of states, quantum parameters, analysis of bond order, bond length, polarizability, anisotropic polarization, dipole moment, atomic charges, and frequencies were calculated using the DFT. According to the results, the best structure was identified based on the height and disclination angles to be further used in the next calculations. It is hoped that the results of this project can be useful in expanding the experimental works and effective in the design of nanocones as well in order to absorb gases, drugs, etc.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395053.1275 URL: https://www.jamt.ir/article_178928.html

1. INTRODUCTION

Nanocones are considered intermediate structures between nanotubes and graphene, hence an interesting structure for technological applications. Their shape facilitates their applications in the storage as well as absorption of gases of gases such as hydrogen (Hsieh et al., 2009; Liao, 2012; Sripirom et al., 2011). Boron Nitride Nanocones (BNNCs) are a type of BN nanostructures with hollow structures made of boron and nitrogen that are conical in shape. Considerable research has been done on the BN nanocones with the density functional theory calculations (Doroudi & Jalali Sarvestani, 2020; Mirzaei et al., 2012). However, no study has been carried out on the effect of the height and disclination angle of the bornitride nanocones on their structural properties. In this regard, for the first time, this study attempts to investigate the effect of height and disclination angle of the bornitride nanocones on their structural and electronic properties in order to determine how charge would be distributed through the molecule.

2. MATERIALS AND METHODS

Computational simulation for the BNNCs structures in gas phase was performed using Gaussian 09 program (Frisch et al., 2010) by Becke's three-parameter Lee-Yang-Parr hybrid functional (B3LYP) (Becke, 1992) with cc-pvdz basis set. In addition, frequency calculations were done through the DFT/B3LYP/cc-pvdz method. Both DFT and B3LYP methods have been widely used in calculations (Arjmandi et al., 2018; Kalantarian, 2019). In the DFT calculations, the cost of analysis is greatly reduced, and experimental errors are eliminated. In addition, they give us excellent insights into the structural geometric changes, mutual energy, and load distribution in the encapsulation process. It should be noted that the B3LYP Method is one of the most accurate methods for calculating energy (López & Illas, 1998). The frequencies of all structures are positive, indicating that there is a minimum of energy on the potential energy level in all BNNCs structures. The Hirshfeld and Atomic Dipole Moment Corrected Hirshfeld (ADCH) (Lu & Chen, 2012a) charges was performed using a Multifunctional Wavefunction (Multiwfn) Analyzer (Lu & Chen, 2012b). The charges, calculated through these methods, give information

Please cite this article as: Shojaie, F., "The effect of height and disclination angle of boron nitride nanocones on electronic and structural properties: DFT", ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, Vol. 12, No. 3, (2023), 43-63. https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395053.1275

2783-0829/© 2023 The Author(s). Published by MERC.
This is an open access article under the CC BY license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

about charge concentration or depletion on each atomic site. Both Mayer Bond Order (MBO) (Mayer, 1983) and Fuzzy Bond Order (FBO) (Mayer & Salvador, 2004) of the BNNCs structures were calculated based on the Multiwfn code. The quantum chemical parameters can be also used to obtain information about the chemical reactivity of the molecules. The most important of these descriptors are energy gap (Eg), global hardness (η), and electronegativity (χ). To determine the nonlinear optical properties of the studied compounds, the values of polarizability (α), polarizability anisotropy (Δα), and dipole moment (μ) should be calculated.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 confirms the low energy gap (low global hardness) of $B_{38}N_{42}H_{20}$ when compared to other complexes with the disclination angle 60°; therefore, it has more reactivity than others. While comparing electronegativity, it can be concluded that $B_5N_5H_{10}$ complex tends to absorb more electron than other complexes at the disclination angle of 60°. In these structures, as the height of the nano-cone increases, the average lengths of the bond, dipole moment, polarizability, and anisotropy polarizability will increase while the average orders of the bond will decrease. Thus, in the $B_2N_3H_5$ molecule, the average bond lengths of B-N and N-N reach their lowest value while the average bond order reaches its highest value in both methods. According to the findings, $B_{38}N_{42}H_{20}$ has the highest dipole moment, polarizability, and anisotropy polarizability; in other words, this molecule is softer and more reactive than other ones. In the BNNCs structures with the disclination angle 120°, $B_{24}N_{24}H_{24}$ has less energy gap, less hardness, and thus more reactivity. $B_{12}N_{12}H_{16}$ has the highest electronegativity and for this reason, it tends to absorb more electrons. $B_{32}N_{32}H_{16}$ has the minimum value of average bond length and the maximum dipole moment, polarizability, and anisotropy polarizability. Among the BNNCs structures with the disclination angle of 180°, $B_{22}N_{26}H_{12}$ has more reactivity due to its less energy gap and hardness. $B_{22}N_{26}H_{12}$ has the highest value of the average bond order, dipole moment, polarizability, and anisotropy polarizability as well as the lowest value of the average bond length of N-N in the BNNCs with the disclination angle of 180 °. $B_9N_9H_{12}$ has the lowest value of the average bond order and the highest value of the average bond length of N-N. In BNNCs structures with the disclination angle of 240°, $B_{14}N_{14}H_{10}$ has more reactivity (the lowest energy gap and hardness but the highest dipole moment, polarizability, and anisotropy polarizability), and it also tends to absorb more electrons. $B_4N_4H_6$ has the highest value of the average bond length. As the height of nano-cone increases, the average bond length between the boron and nitrogen atoms decreases.

Table 1. The gap energy, global hardness, electronegativity, polarizability, polarizability anisotropy and dipole moment for the studied compound

Disclination angle	Complex	E_g(eV)	η(eV)	χ(eV)	μ_{tot}(D)	$\alpha_{tot}.10^{-23}$ (esu)	$\Delta\alpha.10^{-23}$ (esu)
60	$B_2N_3H_5$	6.969	3.484	2.461	1.360	0.639	0.384
	$B_5N_5H_{10}$	5.332	2.666	3.851	1.915	1.467	1.031
	$B_{15}N_{15}H_{20}$	4.891	2.446	3.283	3.064	4.186	2.614
	$B_{21}N_{24}H_{15}$	4.927	2.463	2.664	5.107	5.661	3.674
	$B_{38}N_{42}H_{20}$	4.683	2.341	2.604	7.031	10.306	6.833
120	$B_8N_8H_8$	6.730	3.365	3.613	2.611	1.934	0.813
	$B_{12}N_{12}H_{16}$	6.017	3.008	3.893	1.829	3.186	1.516
	$B_{18}N_{18}H_{12}$	6.232	3.116	3.727	4.069	4.344	1.677
	$B_{24}N_{24}H_{24}$	5.792	2.896	3.688	4.359	6.223	2.379
	$B_{32}N_{32}H_{16}$	6.320	3.160	3.557	5.352	7.874	3.002
180	$B_5N_7H_6$	5.145	2.573	3.617	4.664	1.361	0.315
	$B_9N_9H_{12}$	5.610	2.805	4.404	6.478	2.420	0.841
	$B_{12}N_{15}H_9$	4.755	2.377	3.515	5.503	3.043	0.447
	$B_{18}N_{18}H_{18}$	4.733	2.366	3.551	8.651	4.566	0.848
	$B_{22}N_{26}H_{12}$	4.157	2.079	3.161	8.747	5.520	0.461
240	$B_4N_4H_6$	6.888	3.444	3.493	2.960	0.987	0.109
	$B_6N_6H_{10}$	5.978	2.989	3.680	2.607	1.632	0.439
	$B_7N_7H_8$	5.672	2.836	3.759	1.462	1.722	0.250
	$B_{10}N_{10}H_{10}$	5.471	2.735	4.012	1.311	2.448	0.662
	$B_{14}N_{14}H_{10}$	5.265	2.633	4.023	4.557	3.252	0.689

Density of States (DOS) spectra may help gain a deeper understanding of the BNNCs structures. The DOS for these structures were calculated and plotted in Figure 1, showing that the DOS increases upon increasing the cone height in the optimized BNNCs structures. It should be noted that DOS spectra follows a trend similar to that of energy gap. The difference between the minimum and maximum energy gap at the disclination angles 60°, 120°, 180°, and 240° is equal to 2.286, 0.938, 1.453 and 1.623 angstroms, respectively, and these differences can also be seen in Figure 1.

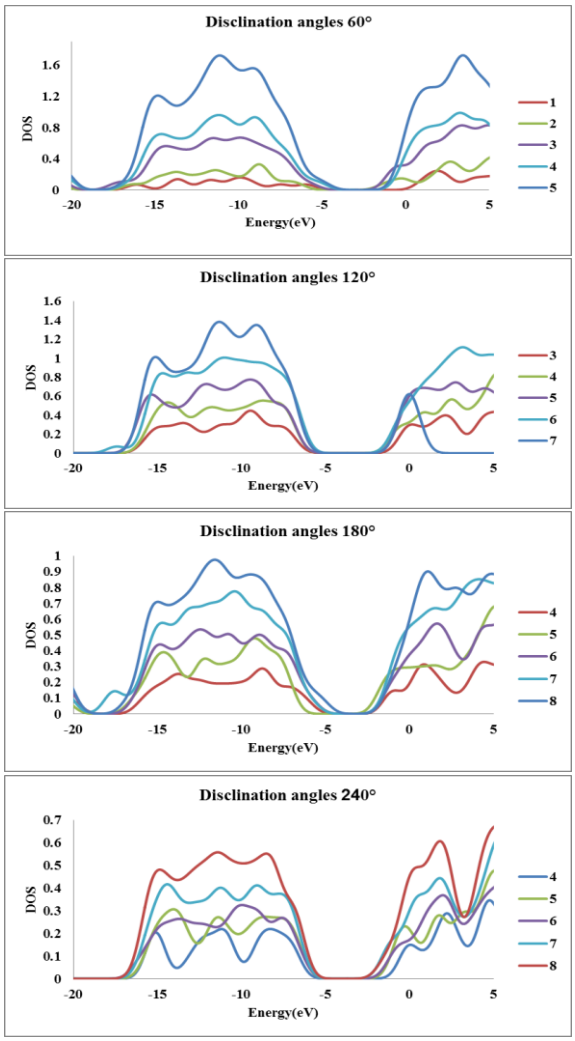


Figure 1. DOS of geometrically optimized for BNNCs structures with disclination angle 60°, 120° , 180° and 240°and the cone heights 1-5Å, 3-7Å, 4-8Å, and 4-8Å,respectively.

4. CONCLUSION

In order to better understand the effect of the height and disclination angle of nanocones on the calculations of the structural properties, the heights of the selected cone were assumed to be 1 to 5, 3 to 7, 4 to 8, and 4 to 8 Å at the disclination angles of 60°, 120° ,180°, and 240°, respectively. The findings of this study are summarized in the following:

1- In the DOS diagrams, the energy gap was in the range of HOMO and LUMO energies.
2- The bond order among all atoms was the first order, and the results of the MBO method were almost the same as the FBO method.
3- Analysis of the atomic charges using Hirshfeld and ADCH methods showed that all nitrogen atoms had a negative charge while all boron atoms had a positive charge.
4- The IR spectrum results revealed that the highest vibration frequencies were attributed to the stretching modes of the last ring, and the vibration frequencies of N-H or H-N-H stretching modes were higher than those of B-H or H-B-H stretching modes. The highest intensity resulted from the deformation state of the nanocone.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by 1624 project from the Semiconductors Group, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran.

6. REFERENCES

1. Arjmandi, M., Pourafshari Chenar, M., Peyravi, M., Jahanshahi, M., Arjmandi, A., & Shokuhi Rad, A. (2018). Interpreting the CO2 adsorption on functionalized organic group of IRMOF-1: A B3LYP DFT based study. ***International Journal of Engineering***, *31*(9), 1473-1479. https://www.ije.ir/article_73300.html
2. Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. ***The Journal of Chemical Physics***, *96*(3), 2155-2160. https://doi.org/10.1063/1.464913
3. Doroudi, Z., & Jalali Sarvestani, M. R. (2020). Boron nitride nanocone as an adsorbent and senor for Ampicillin: A Computational Study. ***Chemical Review and Letters***, *3*(3), 110-116. https://doi.org/10.22034/crl.2020.233274.1061.
4. Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., & Petersson, G. (2010). Gaussian 09w, Gaussian 09, Rev, A. 02; Gaussian. Inc.: Wallingford, CT, USA.
5. Hsieh, J.-Y., Chen, C., Chen, J.-L., Chen, C.-I., & Hwang, C.-C. (2009). The nanoindentation of a copper substrate by single-walled carbon nanocone tips: a molecular dynamics study. ***Nanotechnology***, *20*(9), 095709. https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/9/095709.
6. Kalantarian, M.M., (2019). Theoretical Evaluation of Behaviours and Properties of LiFePO4 as Li-ion Battery Cathode Material: a DFT Study. ***Journal of Advanced Materials and Technologies,*** *8* (1), 45. https://doi.org/10.30501/jamt.2019.88927.
7. Liao, M.-L. (2012). A study on hydrogen adsorption behaviors of open-tip carbon nanocones. ***Journal of Nanoparticle Research***, *14*(4), 837. https://doi.org/10.1007/s11051-012-0837-1.
8. López, N., & Illas, F. (1998). Ab initio modeling of the metal− support interface: the interaction of Ni, Pd, and Pt on MgO (100). ***The Journal of Physical Chemistry B***, *102*(8), 1430-1436. https://doi.org/10.1021/jp972626q.
9. Lu, T., & Chen, F. (2012a). Atomic dipole moment corrected Hirshfeld population method. ***Journal of Theoretical and Computational Chemistry***, *11*(01), 163-183. https://doi.org/10.1142/S0219633612500113.
10. Lu, T., & Chen, F. (2012b). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. ***Journal of computational chemistry***, *33*(5), 580-592. https://doi.org/10.1002/jcc.22885.
11. Mayer, I. (1983). Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory. ***Chemical Physics Letters***, *97*(3), 270-274. https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0.
12. Mayer, I., & Salvador, P. (2004). Overlap populations, bond orders and valences for 'fuzzy'atoms. ***Chemical Physics Letters***, *383*(3-4), 368-375. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.048
13. Mirzaei, M., Yousefi, M., & Meskinfam, M. (2012). Chemical shielding properties for BN, BP, AlN, and AlP nanocones: DFT studies. ***Superlattices and Microstructures***, *51*(6), 809-813. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.03.028.
14. Sripirom, J., Noor, S., Köhler, U., & Schulte, A. (2011). Easily made and handled carbon nanocones for scanning tunneling microscopy and electroanalysis. ***Carbon***, *49*(7), 2402-2412. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.007.

فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته

Journal Homepage: www.jamt.ir

مقاله کامل پژوهشی

تأثیر ارتفاع و زوایه رأس نانومخروط‌های بورنیتریدی در خواص ساختاری و الکترونی: نظریه تابعی چگالی

فهیمه شجاعی

دانشیار، گروه نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۲/۰۹

دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده: ۱۴۰۲/۰۳/۰۶

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۴/۱۹

کلیدواژه‌ها:

نانومخروط‌های بورنیتریدی،

نظریه تابعی چگالی،

ارتفاع و زاویه رأس،

چگالی حالت‌ها،

قطبش‌پذیری آنیزوتروپی

چکیده: خواص فیزیکی، شیمیایی و الکترونی نانومخروط‌های بورنیترید با نانومخروط‌های کربنی متفاوت است، به‌طوری که نانومخروط‌های بورنیترید دارای سه نوع پیوند کووالانسی در نانومخروط‌های بورنیترید (B–N، B–B و N–N) هستند، درحالی‌که نانومخروط‌های کربنی فقط یک نوع پیوند کووالانسی C-C دارند. ازآنجاکه خواص ساختاری نانومخروط‌ها با زاویه رأس مخروط ارتباط بسیاری دارد، پژوهش‌های بسیاری درباره ویژگی‌های الکترونی و ساختاری نانومخروط‌های بورنیترید، در اندازه‌های گوناگون (ارتفاع و زاویه رأس)، با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی انجام شده است. محاسباتی درخصوص نانومخروط‌های بورنیترید با ارتفاع مخروط ۱ تا ۵ آنگستروم برای زاویه رأس ۶۰ درجه، ۳ تا ۷ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه و ٤ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ و ۲٤۰ درجه انجام شده است. در این پژوهش، همچنین، چگالی حالت‌ها، پارامترهای کوانتومی، تجزیه‌وتحلیل مرتبه پیوند، طول پیوند، قطبش‌پذیری، قطبش‌پذیری آنیزوتروپی، ممان دوقطبی و فرکانس‌ها بررسی شده‌اند. با استفاده از نتایج به‌دست‌آمده، بهترین ساختار براساس ارتفاع و زاویه رأس تخمین‌زده شده است تا از آن در محاسبات بعدی استفاده شود. امید است که نتایج این طرح در کارهای تجربی و طراحی نانومخروط‌ها به‌منظور جذب گازها، داروها و غیره راهگشا باشد.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395053.1275 URL: https://www.jamt.ir/article_178928.html

۱- مقدمه

در دهه‌های گذشته، تمرکز بر دانش سازوکار ساخت نانومخروط‌ها گسترش یافته و مطالعات بسیاری در این زمینه انجام شده است. دانشمندان خواص گرمایی و الکتریکی بسیاری برای نانومخروط‌های کربنی کشف کرده‌اند که پتانسیل کاربرد آن‌ها در ابزارهای نانوالکترومکانیکی پیشرفته را نشان می‌دهد. نانومخروط‌ها شکل جدیدی از نانوساختار هستند که در سال ۱۹۹۲ به‌عنوان کلاه در انتهای نانولوله‌ها کشف شدند (Lijima et al., 1992). از آنجا که نانومخروط‌ها ساختار متوسط بین نانولوله‌ها و گرافن در نظر گرفته می‌شوند، ساختار جالبی برای کاربردهای فناوری دارند. انتظار می‌رود که نانومخروط‌ها به‌عنوان منبع الکترون در دستگاه‌های نشر میدان و پروب[1] روبشی استفاده شوند که کاربرد آن‌ها بستگی به ساختار ویژه نانومخروط‌ها خواهد داشت. همچنین، شکل نانومخروط‌ها باعث می‌شود که از آن‌ها در ذخیره‌سازی گازهایی مانند هیدروژن و همچنین جذب گازها استفاده شود (Adisa et al., 2011; Doroudi & Jalali Sarvestani, 2020; Hsieh et al., 2009; Liao, 2012; Majidi & Tabrizi, 2010; Sripirom et al., 2011; Yu & Zheng, 2010; Zhi et al., 2005). نانومخروط‌ها دارای فضای خالی داخلی هستند و فضای سطحی آن‌ها از نانولوله‌ها بزرگ‌تر است. بنابراین،

1. Scanning probe

***عهده‌دار مکاتبات: فهیمه شجاعی**

نشانی: ایران، کرمان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

پیام نگار: f.shojaie@kgut.ac.ir

نانومخروط‌ها ممکن است مفیدتر از نانولوله‌ها باشند. با وجود استفاده بالقوه از نانومخروط‌های کربنی به‌عنوان دستگاه‌های ذخیره‌سازی گاز، ذخیره‌سازی گاز در نانومخروط‌های کربن از نانولوله‌های کربنی کمتر است؛ زیرا، برخلاف نانولوله‌های کربنی، توزیع بار در نانومخروط‌های کربنی وابسته به طول نیست، بلکه به تغییرات ساختار و نوع اتم‌های رأس آن‌ها بستگی دارد. ویژگی این ساختارها به‌شدت به زاویه رأس مخروط وابسته است. این ساختارها، به‌دلیل نوع پیوند و اتصالات قوی بین آن‌ها، خصوصیات ویژه‌ای نظیر سختی مکانیکی و رسانش الکترونی دارند. نانومخروط‌های بورنیترید[1] (BNNCs) نوعی نانوساختار BN با ساختارهای توخالی، مخروطی‌شکل و ساخته‌شده از بور و نیتروژن هستند. نانومخروط‌های BN در مقایسه با نانومخروط‌های کربنی دارای خواص فیزیکی، شیمیایی و الکترونیکی متنوعی هستند؛ زیرا BNNCs دارای سه نوع پیوند کووالانسی (B-N، B-B و N-N) هستند، در حالی‌که نانومخروط‌های کربن فقط پیوندهای C-C دارند. نانومخروط‌های کربنی دارای پنج زاویه رأس (۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ درجه) و نانومخروط‌های بورنیترید دارای زاویه‌های رأس گوناگون به‌صورت تجربی سنتز شده‌اند. ازاین‌رو، خواص الکترونی نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ درجه تحت‌تأثیر میدان‌های الکتریکی خارجی و همچنین ساختار هندسی نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه‌های ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ درجه با استفاده از محاسبات اولیه از لحاظ نظری بررسی شده‌اند. علاوه بر این، ساختار الکترونی، خواص مکانیکی و اثر میدان الکتریکی در ساختارهای مخروطی بورنیترید با زاویه‌های گوناگون مطالعه شده‌اند (Golberg et al., 2001; Krungleviciute et al., 2008; Saadh et al., 2023).

همچنین، تحقیقاتی درخصوص نانومخروط‌های BN با محاسبات نظریه تابعی چگالی انجام شده است. برای مثال، در ۲۰۱۳، نانومخروط کربنی و بورنیترید را به‌عنوان حسگر برای آمونیاک شبیه‌سازی کردند که نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که نانومخروط تمایل بیشتری به جذب اتم N در گاز آمونیاک دارد و این‌که نانومخروط می‌تواند به‌عنوان حسگر برای گاز آمونیاک استفاده شود (Baei et al., 2013). در ۲۰۱۲، رزونانس مغناطیس هسته‌ای نانومخروط‌های BN، BP، AlN و AlP بررسی شد (Mirzaei et al., 2012). در ۲۰۰۳، خواص الکترونی نانومخروط‌های BN تحت تأثیر میدان الکتریکی مطالعه شدند (Machado et al., 2003). گفتنی است که درخصوص تأثیر ارتفاع و زاویه رأس نانومخروط‌های بورنیتریدی در خواص ساختاری و رزونانس چهارقطبی هسته‌ای تاکنون تحقیقی انجام نشده است. در این پژوهش، برای اولین بار، خواص گوناگون نانومخروط‌ها در ارتفاع و زاویه‌های گوناگون بررسی شده است. امید است که نتایج این طرح در کارهای تجربی و طراحی نانومخروط‌ها به‌منظور جذب گازها، داروها و غیره راهگشا باشد. نتایج این طرح می‌تواند پاسخ‌گوی سؤالات زیر باشد: ارتفاع و زاویه رأس نانومخروط‌های بورنیترید چه تأثیری در خواص ساختاری و الکترونی دارد؟ در نانومخروط‌های بورنیترید، براساس ارتفاع و زاویه رأس، کدام ساختار پایدارتر است؟ بالاترین فرکانس‌ها در نانومخروط‌های بورنیترید مربوط به کدام مد کششی است؟ ارتفاع و زاویه رأس نانومخروط‌های بورنیترید چه تأثیری در قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی دارد؟ با افزایش ارتفاع در نانومخروط‌های بورنیترید توصیفگرهای کوانتومی، چگالی حالت‌ها و طول و مرتبه پیوند و بارهای اتمی چگونه تغییر می‌کند؟

۲- روش تحقیق

شبیه‌سازی محاسباتی برای نانومخروط‌های بورنیترید در فاز گازی با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) نرم‌افزار گوسین ۰۹ (Frisch et al., 2010) و با روش B3LYP و مجموعه پایه cc-pvdz انجام شده است. B3LYP (سه پارامتر تابعی ترکیبی لی-یانگ-پار) یکی از دقیق‌ترین روش‌ها برای محاسبه انرژی معرفی شده است (Becke, 1992; Ignaczak & Gomes, 1996; López & Illas, 1998).

نظریه تابعی چگالی و روش B3LYP به‌طور گسترده در محاسبات استفاده شده‌اند (Arjmandi et al., 2018; Kalantarian, 2019). محاسبات فرکانس نیز برای گونه‌های موردنظر در سطح محاسباتی مذکور انجام شد که تمامی ساختارها فرکانس مثبت را نشان دادند. این امر نشان‌دهنده داشتن حداقل انرژی روی سطح انرژی پتانسیل است. توصیفگرهای دانسیته الکترونی، مقادیر مرتبه پیوند و نمودارهای چگالی حالت‌ها[2] با استفاده از نرم‌افزار MultiWfn به دست آمده‌اند (Lu & Chen, 2012).

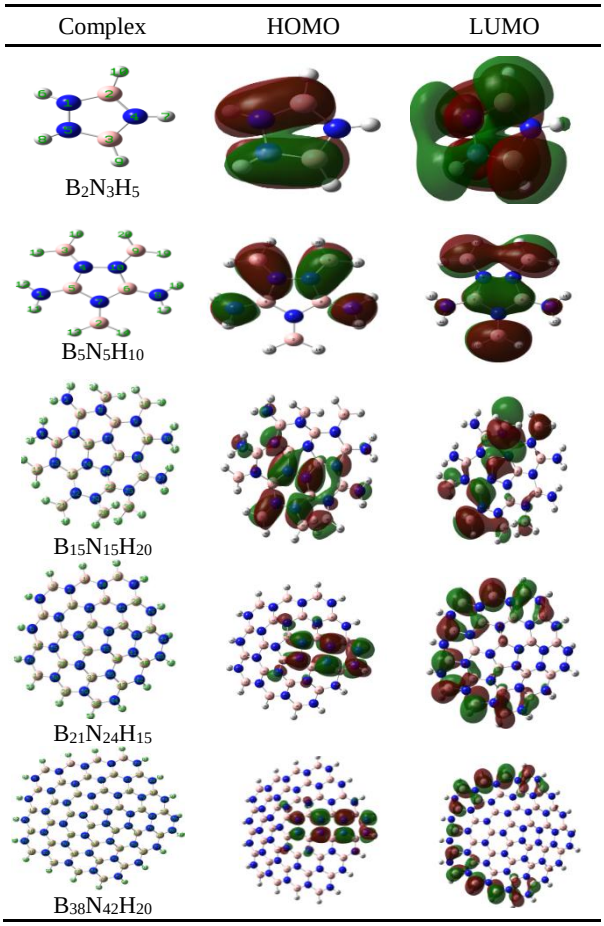
1. Boron Nitride Nanocones

2. Density Of States (DOS)

۳- نتایج و بحث

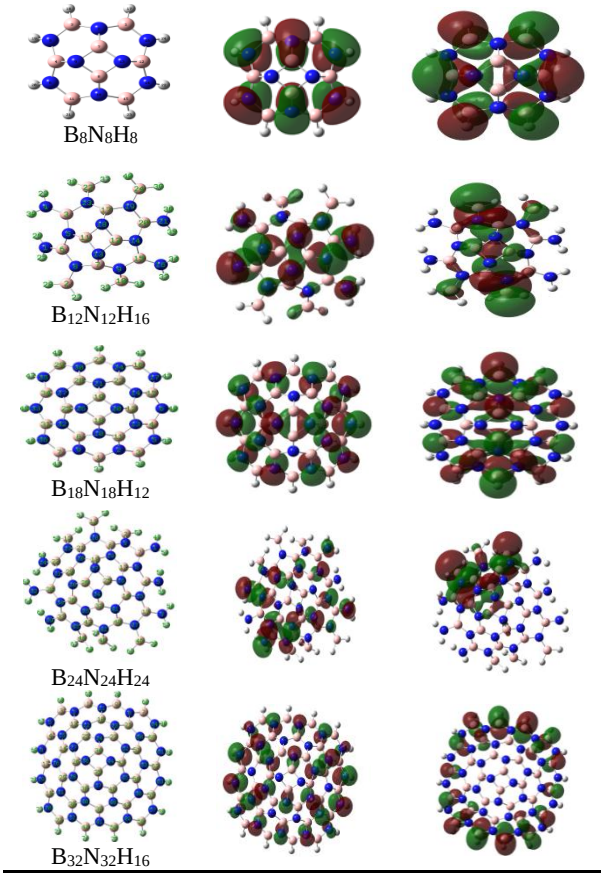
ساختارهای بهینه‌شده نانومخروط‌های بورنیترید با ارتفاع‌های مخروط ۱ تا ۵ آنگستروم برای زاویه رأس ۶۰ درجه، ۳ تا ۷ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه، ٤ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ درجه و ٤ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۲٤۰ درجه و همچنین ساختارهای HOMO و LUMO با استفاده از DFT/B3LYP/cc-pvdz در شکل‌های ۱تا ٤ نشان داده شده‌اند.

بررسی شکل ۱ نشان می‌دهد، در تمام ساختارهای نانومخروط‌های بورنیترید با ارتفاع‌های مخروط ۱ تا ۵ آنگستروم برای زاویه رأس ۶۰ درجه، اوربیتال‌های HOMO بیشتر روی نیتروژن‌هایی متمرکز شده‌اند که با نیتروژن پیوند دارند (N-N). بنابراین، این سایت‌ها هسته‌دوست هستند. همچنین، در تمام ساختارها، اوربیتال‌های LUMO روی اتم‌های بور لایه آخر، که از دو اتم نیتروژن دارای پیوند فاصله گرفته‌اند، قرار دارند. بنـــابراین، این اتم‌های بور الکتـرون‌دوست هستند.



شکل ۱. ساختارهای بهینه‌شده نانومخروط‌های بورنیترید و ساختارهای HOMO و LUMO با ارتفاع‌های مخروط ۱ تا ۵ آنگستروم برای زاویه رأس ۶۰ درجه

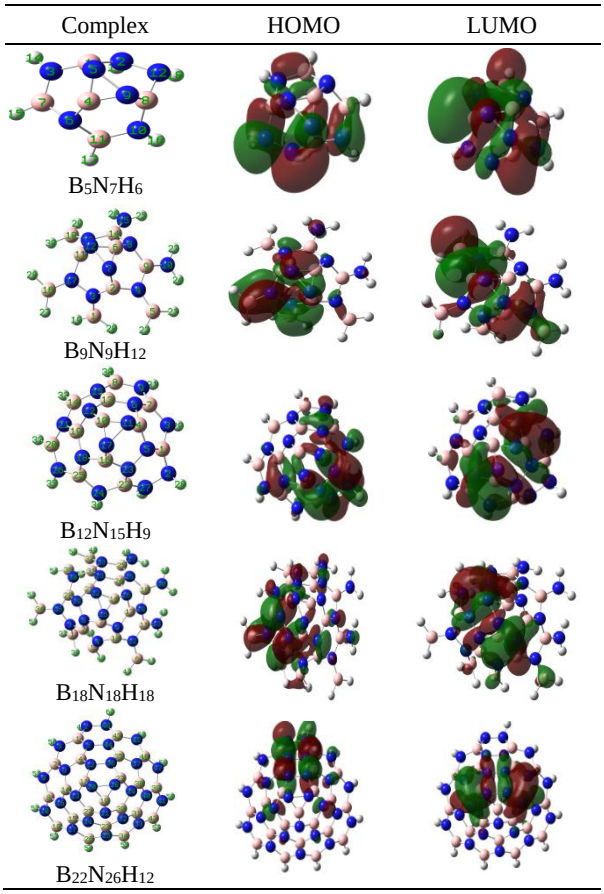
نحوه توزیع اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای ساختارهای بهینه‌شده نانومخروط‌های بورنیترید با ارتفاع‌های مخروط ۳ تا ۷ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه، برای تمام ساختارها یکسان نیست (شکل ۲). برای سه ساختار اول، سایت‌های هسته‌دوست روی تمام نیتروژن‌ها (به‌جز دو نیتروژن در لایه اول) متمرکز شده‌اند. اما، در ساختار $B_{32}N_{32}H_{16}$، اوربیتال‌های HOMO روی اتم‌های نیتروژن به‌جز لایه اول و سوم متمرکز شده‌اند. اوربیتال‌های LUMO، برای سه ساختار اول، روی تمام بورها (به‌جز دو اتم بور در لایه اول) قرار دارند؛ یعنی این اتم‌ها تمایل به گرفتن الکترون دارند. اما، در ساختار $B_{32}N_{32}H_{16}$، اوربیتال‌های LUMO روی اتم‌های بور لایه آخر متمرکز شده‌اند که نشان می‌دهد اتم‌های بور سایت‌های فعال الکترون‌دوست هستند.



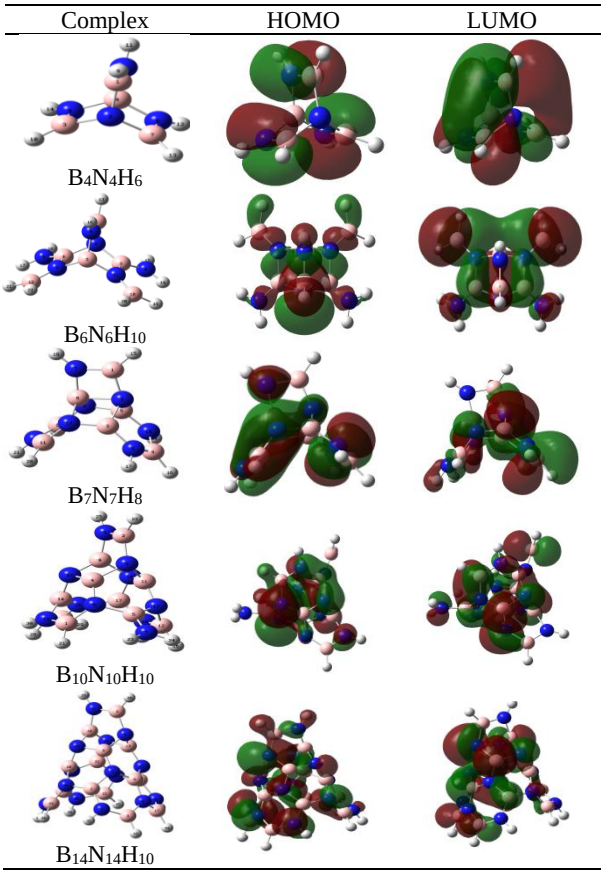
شکل ۲. ساختارهای بهینه‌شده نانومخروط‌های بورنیترید و ساختارهای HOMO و LUMO با ارتفاع‌های مخروط ۳ تا ۷ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه

مطابق شکل ۳، در تمام ساختارهای نانومخروط‌های

بورنیترید با ارتفاع‌های مخروط ٤ تا ٨ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ درجه، اوربیتال‌های HOMO بیشتر روی نیتروژن‌هایی متمرکز شده‌اند که با نیتروژن پیوند دارند (N-N). بنابراین، این سایت‌ها هسته‌دوست هستند (مانند اوربیتال‌های HOMO با زاویه رأس ٦٠ درجه). اما نحوه توزیع اوربیتال‌های LUMO روی ساختارها یکسان نیست. بااین‌حال، نحوه توزیع LUMO در اتم‌های بور تقریباً بیشتر از اتم‌های نیتروژن است. ساختارهای HOMO و LUMO با ارتفاع‌های مخروط ٤ تا ٨ آنگستروم برای زاویه رأس ۲٤۰ درجه در شکل ٤ نمایش داده شده‌اند. این شکل نشان می‌دهد که سایت‌های هسته‌دوست بیشتر روی اتم‌های نیتروژن این ساختارها و سایت‌های الکترون‌دوست بیشتر روی اتم‌های بور این ساختارها متمرکز شده‌اند. نتایج این بررسی‌ها با ساختار نیتروژن و بور مطابقت دارد. نیتروژن با داشتن جفت‌الکترون هسته‌دوست و بور با داشتن اوربیتال خالی هسته‌دوست است.



شکل ۳. ساختارهای بهینه‌شده نانومخروط‌های بورنیترید و ساختارهای HOMO و LUMO با ارتفاع‌های مخروط ٤ تا ٨ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ درجه



شکل ٤. ساختارهای بهینه‌شده نانومخروط‌های بورنیترید و ساختارهای HOMO و LUMO با ارتفاع‌های مخروط ٤ تا ٨ آنگستروم برای زاویه رأس ۲٤۰ درجه

۳-۱- متوسط طول و مرتبه پیوند

به‌منظور شناسایی پیوند بین اتم‌های کلیدی نانومخروط‌های بورنیترید، متوسط طول و مرتبه پیوند بررسی شده است. تعاریفی از مرتبه پیوند وجود دارند که بیشتر آن‌ها خواص مکانیکی مولکول مانند MBO[1] و FBO[2] را مبنا قرار داده‌اند (Mayer, 1983; Mayer & Salvador, 2004). در جدول ۱، متوسط طول و مرتبه پیوندهای B-N و N-N مربوط به نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده است. جدول ۱ نشان می‌دهد که بی‌نظمی‌های کمی در افزایش یا کاهش متوسط طول و متوسط مرتبه پیوند، با زیاد شدن ارتفاع نانومخروط‌ها در هر نانومخروط با زاویه مشخص، وجود دارد. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ٦٠ درجه، با افزایش ارتفاع نانومخروط، متوسط طول پیوندها تقریباً افزایش و متوسط مرتبه پیوند نیز کاهش می‌یابد. برای مثال، در مولکول $B_2N_3H_5$، متوسط

1. Mayer bond order

2. Fuzzy bond order

طول‌های پیوند B-N و N-N دارای کمترین مقدار و متوسط مرتبه پیوند آن‌ها دارای بیشترین مقدار در هر دو روش است. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۱۲۰ درجه، B32N32H16 کمترین مقدار متوسط طول پیوند را دارد. کمترین مقدار متوسط طول پیوند N-N در مولکول B22N26H12 و همچنین بیشترین مقدار متوسط مرتبه پیوند (در هر دو روش) در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۱۸۰ درجه دیده می‌شود. همچنین، در این نانومخروط، کمترین مقدار متوسط طول پیوند B-N در مولکول B9N9H12 و بیشترین مقدار متوسط مرتبه پیوند (در هر دو روش) وجود دارد. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۲۴۰ درجه، مولکول B4N4H6 بیشترین مقدار متوسط طول پیوند را دارد. با افزایش ارتفاع در این نانومخروط، متوسط طول پیوند بین اتم‌های بور و نیتروژن کاهش می‌یابد.

جدول ۱. متوسط طول و مرتبه پیوندهای B-N و N-N مربوط به نانومخروط‌های بورنیترید

Disclination angle	Complex	B-N			N-N		
		Bond Length	Bond Order		Bond Length	Bond Order	
			MBO	FBO		MBO	FBO
60	$B_2N_3H_5$	1.430	1.378	1.283	1.410	1.017	1.299
	$B_5N_5H_{10}$	1.432	1.320	1.240	1.410	0.928	1.169
	$B_{15}N_{15}H_{20}$	1.448	1.252	1.162	1.441	0.933	1.158
	$B_{21}N_{24}H_{15}$	1.445	1.248	1.153	1.439	0.953	1.203
	$B_{38}N_{42}H_{20}$	1.446	1.246	1.149	1.438	0.946	1.196
120	$B_8N_8H_8$	1.453	1.237	1.159	-	-	-
	$B_{12}N_{12}H_{16}$	1.454	1.239	1.157	-	-	-
	$B_{18}N_{18}H_{12}$	1.452	0.952	1.140	-	-	-
	$B_{24}N_{24}H_{24}$	1.454	1.229	1.139	-	-	-
	$B_{32}N_{32}H_{16}$	1.449	1.228	1.136	-	-	-
180	$B_5N_7H_6$	1.454	1.248	1.149	1.561	0.853	1.099
	$B_9N_9H_{12}$	1.447	1.247	1.164	1.558	0.829	1.054
	$B_{12}N_{15}H_9$	1.452	1.237	1.137	1.528	0.884	1.123
	$B_{18}N_{18}H_{18}$	1.453	1.226	1.130	1.525	0.864	1.089
	$B_{22}N_{26}H_{12}$	1.449	1.228	1.135	1.504	0.896	1.135
240	$B_4N_4H_6$	1.506	1.209	1.122	-	-	-
	$B_6N_6H_{10}$	1.458	1.248	1.166	-	-	-
	$B_7N_7H_8$	1.482	1.209	1.122	-	-	-
	$B_{10}N_{10}H_{10}$	1.465	1.207	1.119	-	-	-
	$B_{14}N_{14}H_{10}$	1.462	1.213	1.121	-	-	-

۳-۲- پارامترهای کوانتومی

توصیفگرهای دانسیته الکترونی اعدادی هستند که اطلاعاتی درخصوص خصوصیات مولکولی می‌دهند و به محاسبه خواص توصیفگرهای مولکولی نانومخروط‌های بورنیترید با ارتفاع‌های مخروط و زاویه‌های رأس گوناگون با توجه به ساختارهای بهینه شده آن‌ها کمک می‌کنند. این توصیفگرها در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. براساس جدول ۲، در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۶۰ درجه، B38N42H20 گاف انرژی کمتر، سختی کمتر و درنتیجه واکنش‌پذیری بیشتری دارد. اما الکترونگاتیوی و تمایل به گرفتن الکترون در B5N5H10 بیشتر از بقیه نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۶۰ درجه است. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۱۲۰ درجه، نانومخروط با ارتفاع مخروط ۶ آنگستروم دارای گاف انرژی کمتر، سختی کمتر و درنتیجه واکنش‌پذیری بیشتری است. نانومخروط با ارتفاع مخروط ۴ آنگستروم دارای بیشترین الکترونگاتیوی است و درنتیجه تمایل بیشتری به گرفتن الکترون دارد. مخروط ۶ آنگستروم دارای گاف انرژی کمتر، سختی کمتر و درنتیجه واکنش‌پذیری بیشتری است. نانومخروط با ارتفاع مخروط ۴ آنگستروم دارای بیشترین الکترونگاتیوی است و درنتیجه تمایل بیشتری به گرفتن الکترون دارد. B22N26H12، به‌دلیل گاف انرژی کمتر و سختی کمتر، واکنش‌پذیری بیشتری بین نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۱۸۰ درجه دارد. اما B9N9H12 تمایل بیشتری به گرفتن الکترون دارد. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۲۴۰ درجه و ارتفاع

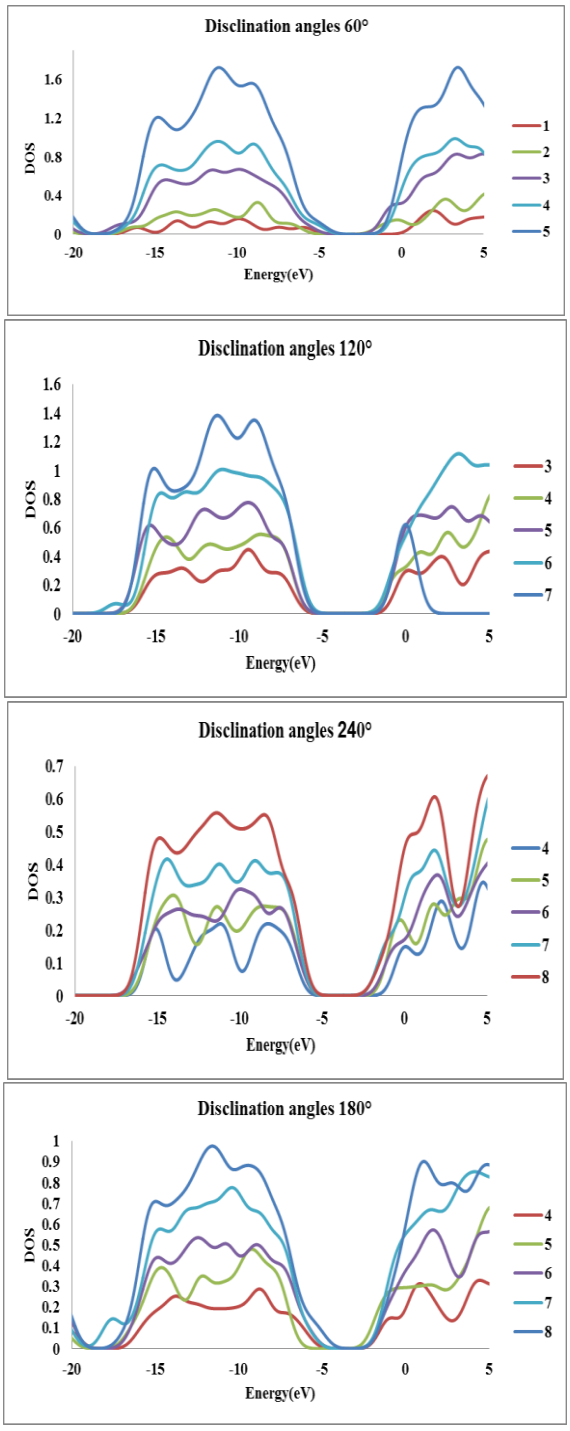
مخروط ۸ آنگستروم، واکنش‌پذیری بیشتر (گاف انرژی کمتر و سختی کمتر) و همچنین تمایل بیشتری به گرفتن الکترون وجود دارد. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۲۴۰ درجه، با افزایش ارتفاع مخروط، واکنش‌پذیری و الکترونگاتیوی افزایش می‌یابد.

جدول ۲. توصیفگرهای کوانتومی BNNCs

Disclination angle	Complex	E_g(eV)	η(eV)	χ(eV)
60	$B_2N_3H_5$	6.969	3.484	2.461
	$B_5N_5H_{10}$	5.332	2.666	3.851
	$B_{15}N_{15}H_{20}$	4.891	2.446	3.283
	$B_{21}N_{24}H_{15}$	4.927	2.463	2.664
	$B_{38}N_{42}H_{20}$	4.683	2.341	2.604
120	$B_8N_8H_8$	6.730	3.365	3.613
	$B_{12}N_{12}H_{16}$	6.017	3.008	3.893
	$B_{18}N_{18}H_{12}$	6.232	3.116	3.727
	$B_{24}N_{24}H_{24}$	5.792	2.896	3.688
	$B_{32}N_{32}H_{16}$	6.320	3.160	3.557
180	$B_5N_7H_6$	5.145	2.573	3.617
	$B_9N_9H_{12}$	5.610	2.805	4.404
	$B_{12}N_{15}H_9$	4.755	2.377	3.515
	$B_{18}N_{18}H_{18}$	4.733	2.366	3.551
	$B_{22}N_{26}H_{12}$	4.157	2.079	3.161
240	$B_4N_4H_6$	6.888	3.444	3.493
	$B_6N_6H_{10}$	5.978	2.989	3.680
	$B_7N_7H_8$	5.672	2.836	3.759
	$B_{10}N_{10}H_{10}$	5.471	2.735	4.012
	$B_{14}N_{14}H_{10}$	5.265	2.633	4.023

۳-۳- چگالی حالت‌ها

چگالی حالت‌ها به تعداد حالت‌های الکترونی در یک نوار الکترونی (رسانش – ظرفیت) گفته می‌شود که بیانگر حالت‌هایی است که انرژی آن‌ها بین E و E+dE است. به عبارتی، تعداد حالات دردسترس در واحد انرژی «چگالی حالت‌ها» نام دارد. براساس شکل ۵، با افزایش ارتفاع مخروط در نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده، مقدار چگالی حالت‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین، تعداد حالت‌های اشغال الکترون نانومخروط‌های بورنیترید با افزایش ارتفاع مخروط‌ها تغییر می‌کند که نشان‌دهنده تغییرات ساختارها با افزایش ارتفاع و تغییر زاویه رأس است. مقایسه این شکل‌ها با نتایج حاصل از گاف انرژی نشان می‌دهد که تطابق مطلوبی بین این دو نتیجه وجود دارد؛ زیرا اختلاف بین کمترین و بیشترین گاف انرژی در ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ درجه به‌ترتیب برابر با ۲/۲۸۶، ۰/۹۳۸، ۱/۴۵۳ و ۱/۶۲۳ آنگستروم است و این اختلاف در نمودار چگالی حالت‌ها نیز مشاهده می‌شود. این شکل‌ها نشان می‌دهند که تطابق مطلوبی بین محدوده گاف انرژی و نتایج حاصل از HOMO و LUMO وجود دارد؛ زیرا محدوده‌ای که انرژی چگالی حالت‌هایش در نمودار صفر است دارای گاف انرژی است و در بازه انرژی‌های HOMO و LUMO قرار دارد.



شکل ۵. DOS نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده

۴-۳- قطبش‌پذیری

برای مشخص کردن خواص نوری غیرخطی ترکیبات

موردمطالعه، مقادیر قطبش‌پذیری (α) و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی[1] (Δα) و ممان دوقطبی (μ) محاسبه شده‌اند. بر این اساس، ممان دوقطبی کل در سه جهت در رابطه (۱)، قطبش‌پذیری در رابطه (۲) و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی در رابطه (۳) محاسبه شده‌اند. نتایج این محاسبات در جدول ۳ جمع‌آوری شده است.

$$\mu_{tot} = \left(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(معادله ۱)}$$

$$\alpha_{tot} = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right) \quad \text{(معادله ۲)}$$

$$\Delta\alpha = \left(\left(\frac{1}{2}\left(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}\right)^2 + \left(\alpha_{xx} - \alpha_{zz}\right)^2 + \left(\alpha_{yy} - \alpha_{zz}\right)^2 + 6\left(\alpha_{xy}{}^2 + \alpha_{xz}{}^2 + \alpha_{yz}{}^2\right)\right)\right) \quad \text{(معادله ۳)}$$

مطابق جدول ۳، در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۶۰ درجه، ممان دوقطبی و قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی با افزایش ارتفاع نانومخروط افزایش می‌یابند. مولکول B38N42H20 دارای بیشترین ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی است؛ یعنی این مولکول، در مقایسه با بقیه مولکول‌های دارای زاویه رأس ۶۰ درجه، نرمی و واکنش‌پذیری بیشتری دارد. این نتایج با نتایج توصیفگرهای کوانتومی مطابقت دارند. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۱۲۰ درجه، نانومخروط B32N32H16 دارای بیشترین ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی است. در این نانومخروط‌ها، قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی با افزایش ارتفاع نانومخروط افزایش می‌یابد، اما این تغییرات در ممان دوقطبی بی‌نظمی کمی دارد. نانومخروط B22N26H12، به‌دلیل ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی بالاتر، واکنش‌پذیری بیشتری از نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۱۸۰ درجه دارد. این نتایج با نتایج توصیفگرهای کوانتومی مطابقت دارند. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۲۴۰ درجه، B14N14H10 دارای نرمی بیشتری (ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی بالاتر) است که با نتایج توصیفگرهای کوانتومی مطابقت دارد.

جدول ۳. ممان دوقطبی و قطبش‌پذیری نانومخروط‌های بورنیترید

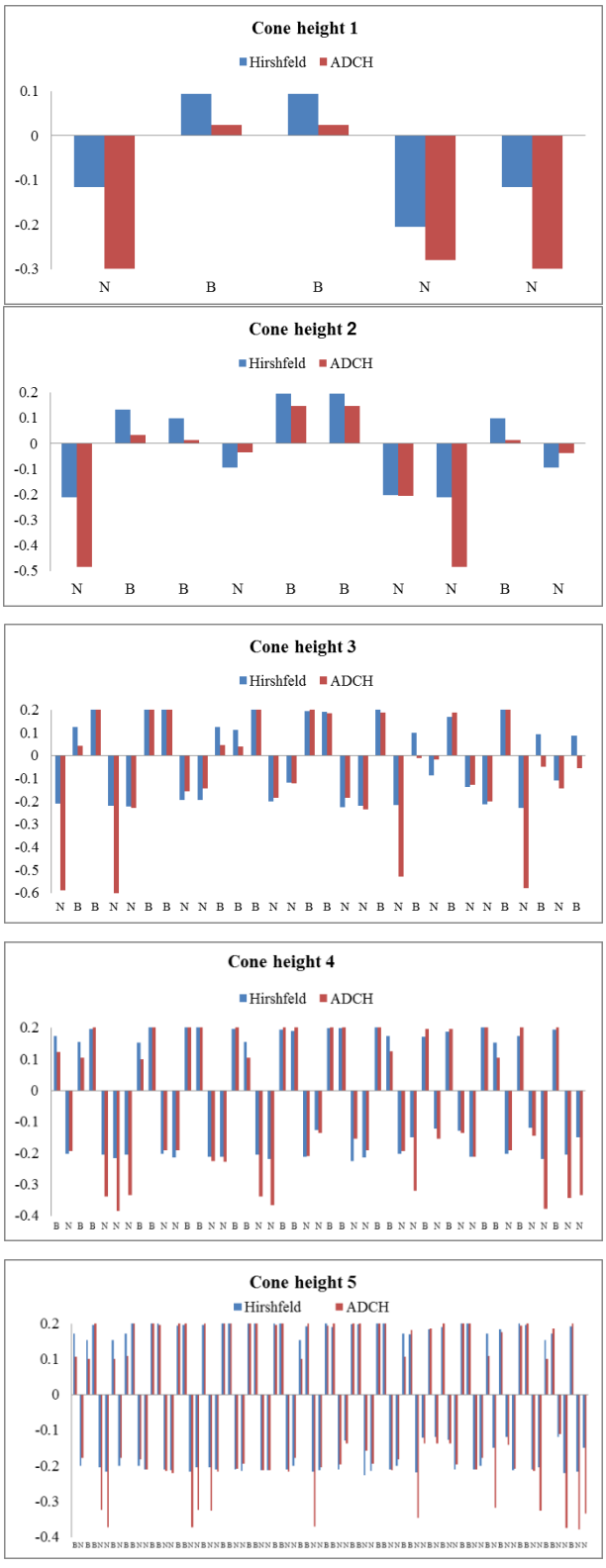
Disclination Angle	Complex	μ_{tot}(D)	$\alpha_{tot}.10^{-23}$ (esu)	$\Delta\alpha.10^{-23}$ (esu)
60	$B_2N_3H_5$	1.360	0.639	0.384
	$B_5N_5H_{10}$	1.915	1.467	1.031
	$B_{15}N_{15}H_{20}$	3.064	4.186	2.614
	$B_{21}N_{24}H_{15}$	5.107	5.661	3.674
	$B_{38}N_{42}H_{20}$	7.031	10.306	6.833
120	$B_8N_8H_8$	2.611	1.934	0.813
	$B_{12}N_{12}H_{16}$	1.829	3.186	1.516
	$B_{18}N_{18}H_{12}$	4.069	4.344	1.677
	$B_{24}N_{24}H_{24}$	4.359	6.223	2.379
	$B_{32}N_{32}H_{16}$	5.352	7.874	3.002
180	$B_5N_7H_6$	4.664	1.361	0.315
	$B_9N_9H_{12}$	6.478	2.420	0.841
	$B_{12}N_{15}H_9$	5.503	3.043	0.447
	$B_{18}N_{18}H_{18}$	8.651	4.566	0.848
	$B_{22}N_{26}H_{12}$	8.747	5.520	0.461
240	$B_4N_4H_6$	2.960	0.987	0.109
	$B_6N_6H_{10}$	2.607	1.632	0.439
	$B_7N_7H_8$	1.462	1.722	0.250
	$B_{10}N_{10}H_{10}$	1.311	2.448	0.662
	$B_{14}N_{14}H_{10}$	4.557	3.252	0.689

۵-۳- بار الکتریکی

محاسبات بار الکتریکی اتمی، به‌عنوان بار اتم‌ها، در ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری مولکولی، ساختار الکترونی و بسیاری از خواص مربوط به سیستم‌های مولکولی تأثیرگذار هستند. محاسبات بارهای جزئی اتمی برای تمام ساختارها با دو روش هرشفیلد[2] و ADCH[3] (Lu & Chen, 2012a) انجام شده‌اند. در شکل ۶، بارهای اتمی بور و نیتروژن برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۱ تا ۵ آنگستروم برای زاویه رأس ۶۰ درجه توسط دو روش هرشفیلد و ADCH نمایش داده شده‌اند.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در تمام نانومخروط‌های بورنیترید و در هر دو روش، نیتروژن دارای بار منفی و بور دارای بار مثبت است. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۱ آنگستروم برای زاویه

1. Anisotropic polarization
2. Hirshfeld
3. Atomic Dipole Moment Corrected Hirshfeld (ADCH)

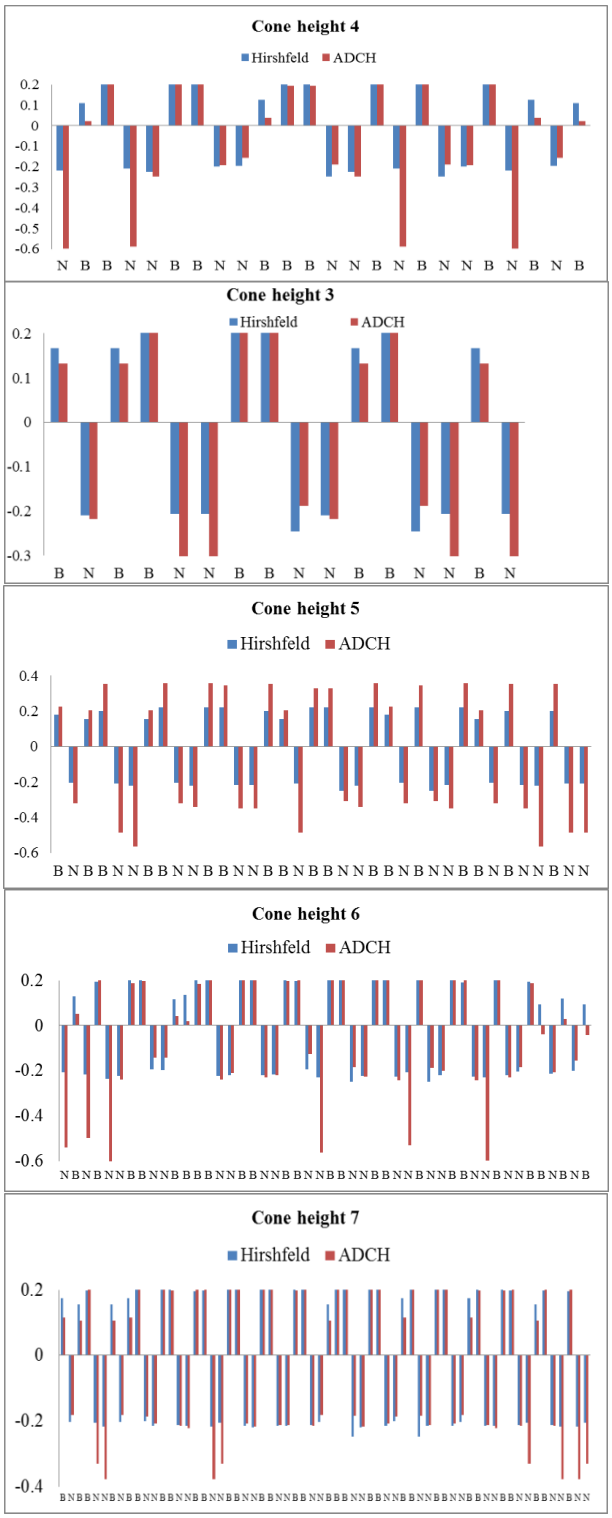


شکل ٦. نمودار بارهای اتمی بور و نیتروژن برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۱ تا ۵ آنگستروم برای زاویه رأس ٦۰ درجه در دو روش هرشفیلد و ADCH

رأس ٦۰ درجه، بیشترین مقدار بار منفی مربوط به نیتروژن شماره ٤ (نیتروژن بین دو اتم بور) با مقادیر ۰/۲۰۵ و ۰/۲۷۹ است و بیشترین بار مثبت مربوط به اتم‌های بور با مقادیر ۰/۰۹٤ و ۰/۰۲٤ به‌ترتیب براساس روش‌های هرشفیلد و ADCH است. نیتروژن‌های شماره ۱ و ۸ (دو نیتروژن در حلقه دوم) دارای بیشترین مقدار بار منفی ۰/۲۱۲ و ۰/٤۸٤ و دو اتم بور با شماره‌های ۵ و ٦ (در حلقه اول) با ۰/۱۹۵ و ۰/۱٤۷ دارای بیشترین مقدار بار مثبت به‌ترتیب براساس روش‌های هرشفیلد و ADCH در نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۲ آنگستروم هستند. در نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۳ آنگستروم، بیشترین مقدار بار مثبت (۰/۲٤۲) مربوط به B26 (در حلقه سوم وصل به سه اتم نیتروژن) و سپس بیشترین مقدار بار مثبت (۰/۲۲٤) مربوط به بور B15 (در حلقه اول وصل به سه اتم N) با روش ADCH و درنهایت بیشترین مقادیر بار مثبت (۰/۲۳۳ و ۰/۲۲۱) مربوط به B7 و B12 (اتم‌های بور در حلقه دوم وصل به سه اتم N) با روش هرشفیلد است. از طرفی، بیشترین مقادیر بار منفی ۰/٦۱٦، ۰/۵۹۰، ۰/۵۸۰ و ۰/۵۲۹ به‌ترتیب مربوط به اتم‌های N1،N4 ، N27 و N20 (نیتروژن‌های حلقه آخر) در روش ADCH و مربوط به N27 (نیتروژن حلقه آخر)، N17 (نیتروژن وصل به سه اتم بور در حلقه اول)، N5 و N18 (نیتروژن‌های وصل به سه اتم بور در حلقه دوم) به‌ترتیب با مقادیر ۰/۲۲۸، ۰/۲۲۷، ۰/۲۲۲ و ۰/۲۲۰ در روش هرشفیلد هستند. در نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ٤ آنگستروم، اتم‌های نیتروژن آخرین حلقه دارای بیشترین مقادیر بار منفی ۰/۳۸۵، ۰/۳۷۸، ۰/۳٦٦، ۰/۳٤۲، ۰/۳۳۹، ۰/۳۳۸، ۰/۳۳٤، ۰/۳۳۳ و ۰/۳۲۰ به‌ترتیب مربوط به N6، N19،N42 ، N44، N18، N5، N45 (اتم‌های نیتروژن متصل به دو اتم بور) و N7 و N31 (اتم‌های نیتروژن متصل به یک اتم بور) در روش ADCH و همچنین مربوط به اتم نیتروژن در حلقه اول (متصل به سه اتم بور) (N26) با مقدار ۰/۲۲٦ و سپس N42 و N19 با مقادیر ۰/۲۱۹ و ۰/۲۱۸ در روش هرشفیلد هستند. بیشترین مقادیر بار مثبت در هر دو روش مربوط به اتم‌های بور است که روی حلقه سوم قرار دارند (هر بور به سه اتم نیتروژن وصل است) که اتم‌های B12، B28، B37 و B9 به‌ترتیب دارای مقادیر ۰/۲۳۵، ۰/۲۳۵، ۰/۲۲۵ و ۰/۲۲۳ در روش ADCH و دارای مقادیر ۰/۲۱۷، ۰/۲۱۷، ۰/۲۱٤ و ۰/۲۱٤ در روش هرشفیلد هستند. در نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط

۵ آنگستروم، بیشترین بار منفی مربوط به اتم‌های نیتروژن حلقه آخر با شماره‌های ۷۹، ۷۷، ٦، ۱۹و ۳۸ به‌ترتیب با مقادیر ۰/۳۷۹، ۰/۳۷۵، ۰/۳۷۳، ۰/۳۷۳ و ۰/۳۷۱ در روش ADCH است و همچنین بیشترین بار منفی مربوط به N46 (نیتروژن در حلقه اول)، N77، N54، N38، N79، N6 و N19 (نیتروژن‌های موجود در حلقه آخر) به‌ترتیب با مقادیر ۰/۲۲٦، ۰/۲۲۰، ۰/۲۱۹، ۰/۲۱۸، ۰/۲۱۸، ۰/۲۱۷ و ۰/۲۱۷ در روش هرشفیلد است. در هر دو روش، بیشترین بار مثبت مربوط به اتم‌های بور روی حلقه سوم (وصل به سه اتم نیتروژن) است. به عبارتی، B48 و B28 دارای مقدار یکسان ۰/۲۲۹ در روش ADCH و مقدار یکسان ۰/۲۱۷ در روش هرشفیلد هستند. در شکل ۷، بارهای اتمی بور و نیتروژن برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۳ تا ۷ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه در دو روش هرشفیلد و ADCH نمایش داده شده‌اند.

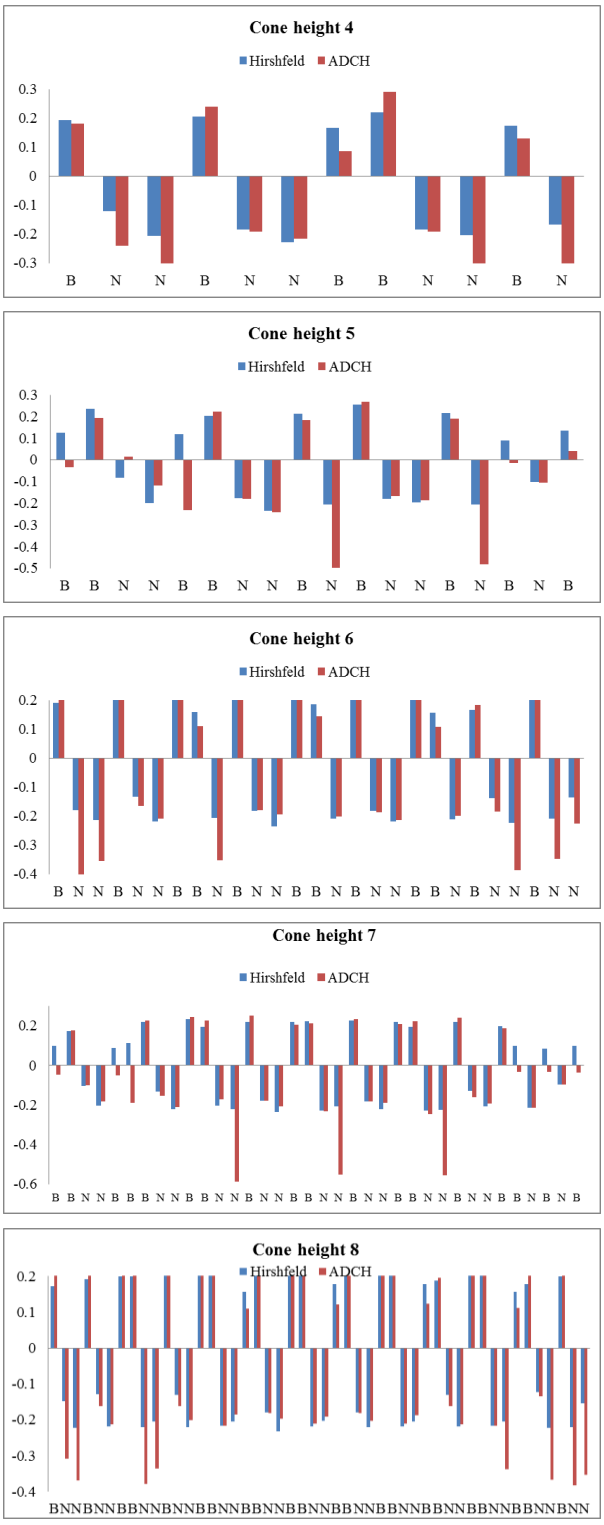
همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد، در تمام نانومخروط‌های بورنیترید، نیتروژن دارای بار منفی و بور دارای بار مثبت در هر دو روش است. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۳ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه، نیتروژن‌های روی حلقه آخر(حلقه سوم) با مقدار یکسان ۰/۳٦۲ (N5، N6، N14 و N16) در روش ADCH و دو اتم نیتروژن در حلقه اول (وصل به سه اتم بور) با مقدار یکسان ۰/۲٤٦ در روش هرشفیلد دارای بیشترین بار منفی هستند و اتم‌های بور با شماره‌های ٤ و ۱۲ (در حلقه دوم، وصل به سه اتم نیتروژن) با مقدار یکسان ۰/۲۳٦ و همچنین B7 و B8 (اتم‌های بور در حلقه اول، وصل به سه اتم نیتروژن) با مقدار یکسان ۰/۲۱۱ در روش ADCH و با مقدار یکسان ۰/۲۱٤ در روش هرشفیلد بیشترین بار مثبت را دارند. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ٤ آنگستروم، اتم‌های نیتروژن روی حلقه آخر، N21 و N1 (با مقدار یکسان ۰/٦۰۰) و N16 و N4 (با مقدار یکسان ۰/۵۸۹) در روش ADCH و نیتروژن‌های حلقه اول (با مقدار یکسان ۰/۲٤۹) و نیتروژن‌های حلقه دوم (با مقدار یکسان ۰/۲۲٦) در روش هرشفیلد دارای بیشترین مقدار بار منفی هستند.



شکل ۷. نمودار بارهای اتمی بور و نیتروژن برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۳ تا ۷ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه در دو روش هرشفیلد و ADCH

اتم‌های بور روی حلقه دوم (B7 و B17) با مقدار ۰/۲۳۷ و ۰/۲٤۳ به‌ترتیب با روش‌های ADCH و هرشفیلد دارای بیشترین مقدار بار مثبت هستند. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۵ آنگستروم، بیشترین مقدار بار منفی

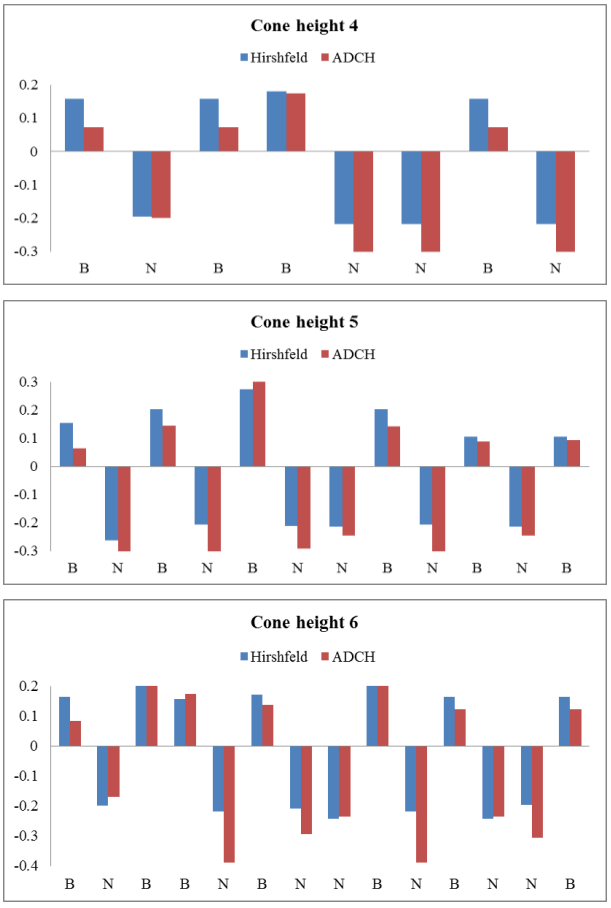
مربوط به نیتروژن‌های حلقه آخر (مخصوصاً N33 و N6 با مقدار ۰/۵۶۵) در روش ADCH و نیتروژن‌های حلقه اول (با مقدار ۰/۲۵۰) و سپس نیتروژن‌های حلقه آخر در روش هرشفیلد محاسبه شده است. بیشترین مقدار بار مثبت در روش ADCH مربوط به چهار اتم بور روی حلقه سوم با مقدار یکسان ۰/۳۵۸ و سپس مربوط به چهار اتم بور روی حلقه چهارم با مقدار یکسان ۰/۳۵۳ است. بیشترین بار مثبت در روش هرشفیلد مربوط به دو اتم بور در حلقه اول با مقدار یکسان ۰/۲۲۳ و سپس مربوط به چهار اتم بور روی حلقه سوم با مقدار یکسان ۰/۲۲۱ است. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ٦ آنگستروم، نیتروژن‌های حلقه آخر با مقادیر ۰/٦۰٤ (N5)، ۰/۵۹۹ (N39)، ۰/۵٦٤ (N24)، ۰/۵٤۰ (N1)، ۰/۵۳۲ (N32) و ۰/٤۹۹ (N3) در روش ADCH و دو اتم نیتروژن در حلقه اول با مقدار یکسان ۰/۲٤۸ و سپس نیتروژن‌های حلقه آخر با مقادیر ۰/۲۳۷ (N5)، ۰/۲۳۱ (N39)، ۰/۲۳۰ (N24)، ۰/۲۲۵ (N1)، ۰/۲۲۵ (N32) و ۰/۲۲۵ (N3) در روش هرشفیلد دارای بیشترین مقدار بار منفی هستند. اتم‌های بور با مقادیر ۰/۲۳۳ (B21) و ۰/۲۳۱ (B8) در حلقه چهارم در روش هرشفیلد و اتم‌های بور با مقادیر ۰/۲۵۵ (B4) و ۰/۲۲۹ (B37) در حلقه چهارم در روش ADCH بیشترین مقادیر بار مثبت را دارند. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۷ آنگستروم، بیشترین مقدار بار منفی مربوط به نیتروژن‌های حلقه آخر (مخصوصاً N63 و N61 با مقدار یکسان ۰/۳۷٦ و همچنین N6 و N19 با مقدار یکسان ۰/۳۷٦) در روش ADCH و دو اتم نیتروژن در حلقه اول با مقادیر یکسان ۰/۲٤۷ و سپس دو اتم نیتروژن در حلقه دوم با مقادیر یکسان ۰/۲۱۹ و آن‌گاه اتم‌های نیتروژن در حلقه آخر در بازه ۰/۲۱۷ تا ۰/۲۱۵ در روش هرشفیلد است. چهار اتم بور در حلقه سوم با مقدار یکسان ۰/۲۲۷ در روش ADCH و دو اتم بور در حلقه دوم با مقدار یکسان ۰/۲۲۳ و سپس چهار اتم بور در حلقه سوم با مقدار یکسان ۰/۲۲۲ در روش هرشفیلد بیشترین مقدار بار مثبت را دارند. در شکل ۸ بارهای اتمی بور و نیتروژن برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ٤ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ درجه در دو روش هرشفیلد و ADCH نمایش داده شده است.



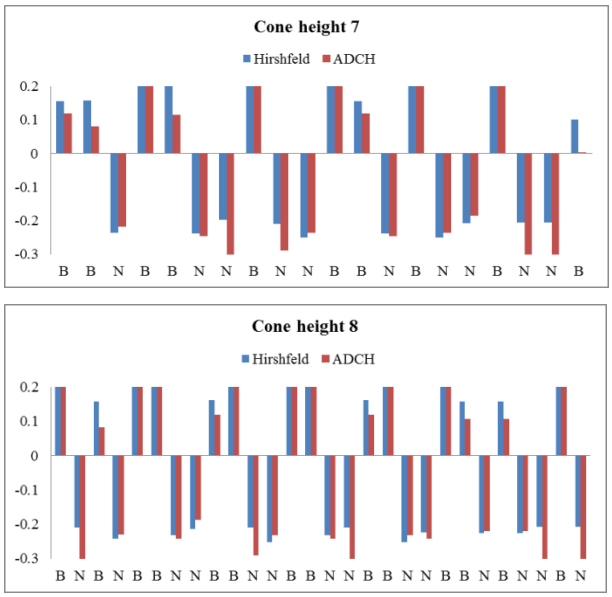
شکل ۸. نمودار بارهای اتمی بور و نیتروژن برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ٤ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ درجه در دو روش هرشفیلد و ADCH

همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد، در تمام نانومخروط‌های بورنیترید، در هر دو روش، نیتروژن دارای بار منفی و بور دارای بار مثبت است. برای نانومخروط‌های

بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ٤ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ درجه، نیتروژن‌های حلقه آخر با شماره‌های ۱۲ (۰/٤۱۹)، ۱۰ (۰/۳۲۲) و ۳ (۰/۳۱۲) در روش ADCH و نیتروژن N6 (۰/۲۲۹) در حلقه دوم و سپس نیتروژن‌های حلقه آخر N10 و N3 (۰/۲۰۵ و ۰/۲۰٦) در روش هرشفیلد دارای بیشترین بار منفی هستند. محاسبات نشان می‌دهد که B8 و B4 با مقادیر ۰/۲۹۰ و ۰/۲۳۹ در روش ADCH و ۰/۲۲۱ و ۰/۲۰٦ در روش هرشفیلد دارای بیشترین مقادیر بار مثبت هستند. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۵ آنگستروم، دو نیتروژن حلقه آخر N10 و N15 با مقادیر ۰/٤۹۸ و ۰/٤۸۲ در روش ADCH و همچنین N8 با مقدار ۰/۲۳۵ و دو نیتروژن حلقه آخر N10 و N15 با مقادیر ۰/۲۰۷ و ۰/۲۰٦ در روش هرشفیلد دارای بیشترین مقادیر بار منفی هستند. اتم‌های بور در حلقه دوم (B11 و B2) با مقادیر ۰/۲۵۵ و ۰/۲۳۵ در روش هرشفیلد و اتم‌های بور B11، B6 (بور در حلقه اول) و B2 به‌ترتیب با مقادیر ۰/۲٦۷، ۰/۲۲۲ و ۰/۱۹۲ در روش ADCH بیشترین بار مثبت را دارند. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ٦ آنگستروم، اتم بور در حلقه اول (B10)، B1 و B16 به‌ترتیب با مقادیر ۰/۲۵٦، ۰/۲۳۷ و ۰/۲۳٦ در روش ADCH و دو اتم بور در حلقه سوم (B13 و B19) با مقادیر ۰/۲۲۹ و ۰/۲۲۸ و B16 (۰/۲۲۳) در روش هرشفیلد دارای بیشترین مقادیر بار مثبت هستند. بیشترین مقادیر بار منفی در روش ADCH مربوط به نیتروژن‌های حلقه آخر (مخصوصاً N2 با مقدار ۰/٤۲۱ و N24 با مقدار ۰/۳۸٦) و در روش هرشفیلد مربوط به N12 (۰/۲۳٦) و سپس نیتروژن‌های حلقه آخر (مخصوصاً N24 با مقدار ۰/۲۲۵) بوده است. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۷ آنگستروم، نیتروژن‌های حلقه آخر (مخصوصاً N13، N27 و N20 با مقادیر ۰/۵۸۹، ۰/۵۵۷ و ۰/۵۵۲) در روش ADCH و اتم‌های نیتروژن N16 (۰/۲۳۸)، N26(۰/۲۳۰)، N19 (۰/۲۳۰) و N27 (۰/۲۲٦) در روش هرشفیلد دارای بیشترین مقادیر بار منفی هستند. همچنین، بیشترین مقادیر بار مثبت مربوط به اتم بور (B14) با مقدار ۰/۲۵۱ و B10 (۰/۲٤۲)، B28 (۰/۲٤۲) و B21 (۰/۲۳۲) در روش ADCH و اتم‌های B10 (۰/۲۳۱)، B21 (۰/۲۲٦)، B18 (۰/۲۲۲) و B17 (۰/۲۲۱) در روش هرشفیلد بوده است. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۸ آنگستروم، نیتروژن‌های حلقه آخر در بازه ۰/۳۸۳ (N47) و ۰/۳۰۹ (N8) در روش ADCH و نیتروژن‌های N21 (۰/۲۳۳)، N47 (۰/۲۲۳) و N3 (۰/۲۲۲) در روش هرشفیلد بیشترین مقادیر بار منفی را دارند. بیشترین مقادیر بار مثبت مربوط به اتم بور در حلقه اول (۰/۲۵۱) و اتم‌های بور در حلقه دوم B27 (۰/۲۲۹) و B11 (۰/۲۲۷) در روش ADCH و اتم‌های بور حلقه سوم با مقدار یکسان ۰/۲۳۱ و اتم‌های بور حلقه دوم با مقادیر یکسان ۰/۲۲٤ در روش هرشفیلد است. در شکل ۹، بارهای اتمی بور و نیتروژن برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ٤ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۲٤۰ درجه در دو روش هرشفیلد و ADCH نمایش داده شده است.



شکل ۹. نمودار بارهای اتمی بور و نیتروژن برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ٤ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۲٤۰ درجه در دو روش هرشفیلد و ADCH



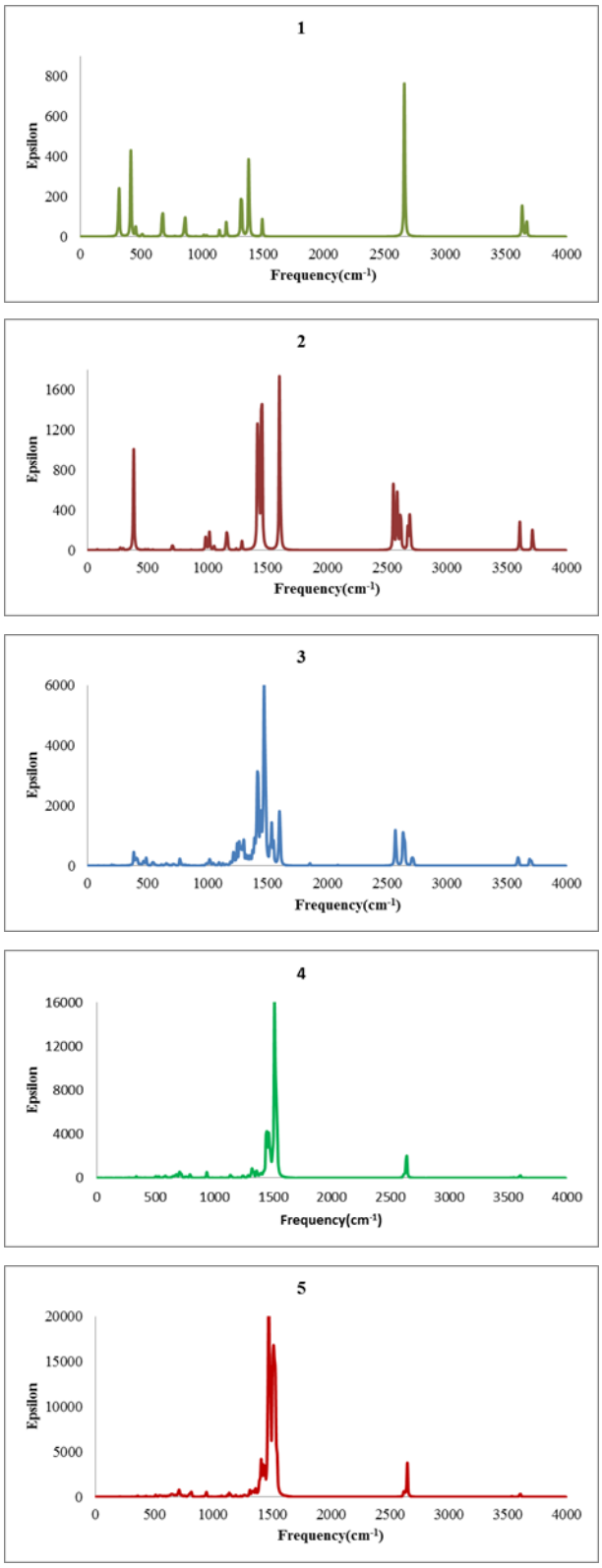
ادامه شکل ۹.

همان‌طور که شکل ۹ نشان می‌دهد، در تمام نانومخروط‌های بورنیترید، در هر دو روش، نیتروژن دارای بار منفی و بور دارای بار مثبت است. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ٤ آنگستروم برای زاویه رأس ۲٤۰ درجه، نیتروژن‌های شماره ۵، ٦ و ۸ با ۰/۳۰۹ و ۰/۲۱۸ به‌ترتیب در دو روش ADCH و هرشفیلد دارای بیشترین مقادیر بار منفی هستند. در دو روش ADCH و هرشفیلد، بور شماره ٤ به‌ترتیب با مقادیر ۰/۱۷٤ و ۰/۱۸۱ بیشترین مقادیر بار مثبت را دارد. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۵ آنگستروم، N9 (۰/۳۵۲)، N4(۰/۳۵۱) و N2 (۰/۳۰۵) در روش ADCH و N2 (۰/۲٦۲)، N7 و N11 (با مقدار یکسان ۰/۲۱۵) و N6 (۰/۲۱۱) در روش هرشفیلد بیشترین مقادیر بار منفی را دارند. همچنین، محاسبات نشان می‌دهد که اتم بور با شماره ۵ با مقادیر ۰/۳۳۸ و ۰/۲۷۳، به‌ترتیب در روش ADCH و روش هرشفیلد، بیشترین مقادیر بار مثبت را دارد. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ٦ آنگستروم، دو اتم نیتروژن N10 و N5 با مقدار یکسان ۰/۳۹۰ و سپس N5 با مقدار ۰/۳۰٦ در روش ADCH و دو اتم نیتروژن با شماره‌های ۱۲ و ۸ با مقدار بار یکسان ۰/۲٤۳ و سپس دو اتم نیتروژن N10 و N5 با مقدار یکسان ۰/۲۱۸ در روش هرشفیلد دارای بیشترین مقادیر بار منفی هستند. اتم‌های بور با شماره‌های ۳ و ۹ با مقدار بار یکسان ۰/۲۳۵ در روش ADCH و مقدار ۰/۲۳٤ در روش هرشفیلد دارای بیشترین مقادیر بار مثبت هستند. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۷ آنگستروم، بیشترین مقادیر بار مثبت مربوط به اتم‌های بور با شماره‌های ۱٤ (۰/۲۵۱)، ۱۷ (۰/۲۵۱) و ۸ (۰/۲٤۲) در روش ADCH و اتم‌های B8 (۰/۲٤٦)، B14 (۰/۲۳۳) و B17 (۰/۲۳۳) در روش هرشفیلد است. N19، N18 و N7 به‌ترتیب با مقادیر ۰/۳٤۲، ۰/۳٤۲ و ۰/۳۲۸ در روش ADCH و اتم‌های N10 و N15 با مقدار ۰/۲۵۰ و همچنین N13 و N6 با مقدار ۰/۲۳۹ و N3 با مقدار ۰/۲۳۷ دارای بیشترین مقادیر بار منفی در روش هرشفیلد هستند. برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع مخروط ۸ آنگستروم، بیشترین مقادیر بار منفی مربوط به اتم‌های نیتروژن ۲٦ و ۲۸ با مقدار یکسان ۰/۳٤٦ و سپس اتم‌های نیتروژن ۱٦ و ۲ با مقدار یکسان ۰/۳٤۰ در روش ADCH و برای اتم‌های N12 و N19 با مقدار یکسان ۰/۲۵۳ و همچنین N4 با مقدار ۰/۲٤۳ و N7 و N15 با مقدار یکسان ۰/۲۳۳ در روش هرشفیلد است. علاوه بر این، بیشترین مقادیر بار مثبت در این نانومخروط مربوط به اتم‌های بور با شماره‌های ۱۰ (۰/۲٦۲)، ٦ (۰/۲۳۹) و ۲۱، ۱۸، ۲۷ (با مقدار یکسان ۰/۲۳۸) در روش ADCH و اتم‌های B10 (۰/۲۵۳)، B6 (۰/۰۲۳۱) و B5 و B13 (با مقدار یکسان ۰/۲۲۹) در روش هرشفیلد است.

٦-۳- طیف IR

با روش‌های طیف‌بینی می‌توان ساختارهای مولکولی (صورت‌بندی‌ها، طول‌ها و زاویه‌های پیوندی) و فرکانس‌های ارتعاشی مولکولی را بررسی کرد. بیشتر اطلاعات تجربی درباره ترازهای انرژی اتم‌ها و مولکول‌ها از طیف‌بینی به دست می‌آیند. مبنای طیف‌سنجی IR بر حرکت ارتعاشی یا نوسانی مولکول‌ها استوار است. در شکل ۱۰، طیف IR برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۱ تا ۵ آنگستروم برای زاویه رأس ٦۰ درجه نمایش داده شده است.

بیشترین فرکانس ارتعاشی در نانومخروط با زاویه ٦۰ درجه و ارتفاع ۱ آنگستروم مربوط به فرکانس کششی پیوند N4-H7 (۳٦٦۹cm^{-1}) با شدت ۳۳ km/mol است.



شکل ۱۰. نمودار طیف IR برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۱ تا ۵ آنگستروم برای زاویه رأس ۶۰ درجه

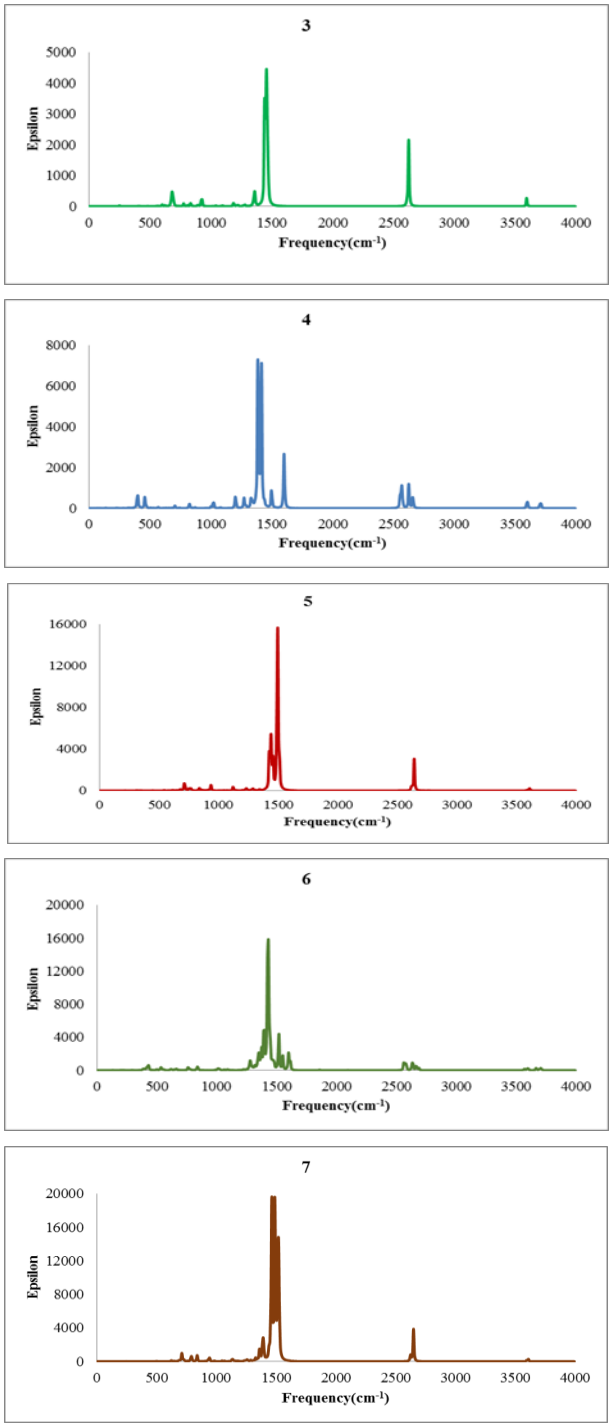
اولین باند تیز در منطقه $2665cm^{-1}$ مربوط به مدهای کششی B2-H10 و B3-H9 با شدت ۲۴۱ km/mol است. بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی نانومخروط با ارتفاع ۲ آنگستروم به ارتعاش کششی نامتقارن H12-N1-H11 و H17-N8-H18 در حلقه دوم با مقادیر $3715cm^{-1}$ و $3714cm^{-1}$ و با شدت ۴۵km/mol و ۳۷km/mol اختصاص دارد.

همچنین، در این نانومخروط، بیشترین شدت با مقدار ۵۶۲km/mol و فرکانس $1602cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های قیچی‌وار[1] H12-N1-H11 و H17-N8-H18در حلقه دوم است. فرکانس‌های بالاتر مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن در حلقه آخر نانومخروط با ارتفاع ۳ آنگستروم مخصوصاً مدهای کششی H35-N4-H36 با فرکانس $3707cm^{-1}$ و شدت ۳۱km/mol و مدهای کششی H31-N1-H32 با فرکانس $3700cm^{-1}$ و شدت ۴۲km/mol است. بیشترین شدت پیک به حالت تغییرشکل $B_{15}N_{15}H_{20}$ با مقادیر ۱۷۷۲km/mol، ۱۴۴۵km/mol و ۱۴۱۷km/mol و به‌ترتیب با فرکانس‌های cm^{-1} ۱۴۷۰، $1483cm^{-1}$ و $1420cm^{-1}$ تعلق دارد. فرکانس‌های بالاتر به ارتعاشات کششی در حلقه آخر نانومخروط با ارتفاع ۴ آنگستروم مخصوصاً مدهای کششی N7-H50 (۱۹km/mol) و N5-H48 و N18-H53 (۳۸km/mol) با فرکانس $3606cm^{-1}$ تعلق دارند. بیشترین شدت پیک به حالت تغییرشکل $B_{21}N_{24}H_{15}$ با مقادیر ۳۸۱۶ km/mol و ۲۶۵۳km/mol به‌ترتیب با فرکانس‌های $1516cm^{-1}$ و $1512cm^{-1}$ تعلق دارد. در نانومخروط با ارتفاع ۵ آنگستروم، بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی حلقه آخر است، به‌طوری که مدهای کششی N-H در محدوده $3607-3526cm^{-1}$ و مدهای کششی B-H در محدوده $2647-2616$ cm^{-1} هستند. بیشترین شدت پیک به حالت تغییرشکل $B_{38}N_{42}H_{20}$ با مقادیر ۶۸۸۱km/mol و ۵۷۲۰km/mol به‌ترتیب با فرکانس‌های ۱۴۷۵ و $1509cm^{-1}$ تعلق دارد.

در شکل ۱۱، طیف IR برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۳ تا ۷ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه نمایش داده شده است. در نانومخروط با ارتفاع ۳ آنگستروم، بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی حلقه آخر است، به‌طوری که مدهای کششی N-H در محدوده cm^{-}

1. Scissoring

۳۵۹۴-۳۵۹۲[1] و مدهای کششی B-H در محدوده ۲۶۱۲ cm^{-1}- ۲۶۲۷ هستند. بیشترین شدت پیک به حالت تغییرشکل $B_8N_8H_8$ با مقادیر ۱۷۰۲km/mol و ۱۳۲۹km/mol به‌ترتیب با فرکانس‌های ۱۴۵۹ و ۱۴۴۳cm^{-1} تعلق دارد.

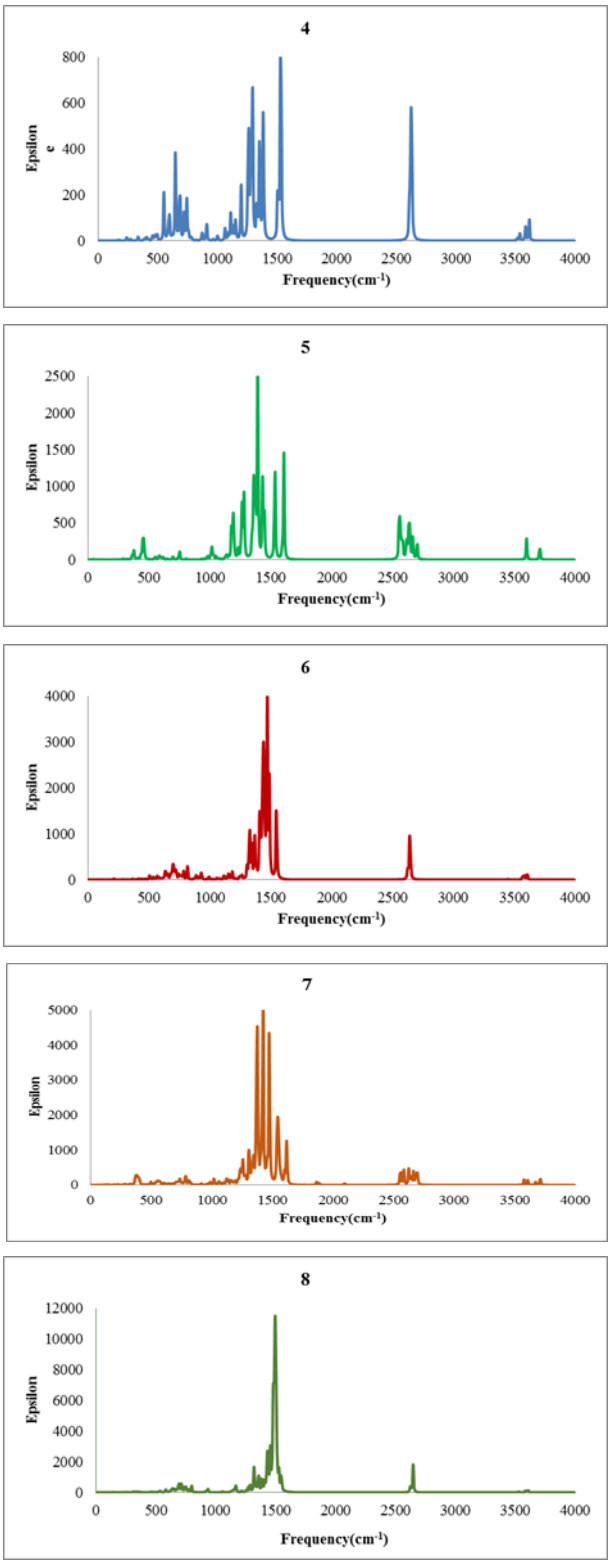


شکل ۱۱. نمودار طیف IR برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۳ تا ۷ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۲۰ درجه

بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی در نانومخروط با ارتفاع ۴ آنگستروم مربوط به مدهای کششی متقارن و نامتقارن NH_2 و BH_2 حلقه آخر است، به‌طوری که مدهای کششی H-N-H در محدوده ۳۷۱۰-۳۵۹۵cm^{-1} و مدهای کششی H-B-H در محدوده ۲۶۵۹-۲۵۵۶cm^{-1} هستند. همچنین، بیشترین شدت پیک (۱۳۹km/mol) در فرکانس ۱۲۷۲cm^{-1} مربوط به حالت تغییرشکل $B_{12}N_{12}H_{16}$ است. در نانومخروط با ارتفاع ۵ آنگستروم، بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی حلقه آخر است، به‌طوری که مدهای کششی N-H در محدوده ۳۶۰۶-۳۵۸۶cm^{-1} و مدهای کششی B-H در محدوده ۲۶۴۲-۲۶۱۷cm^{-1} هستند. بیشترین شدت پیک به حالت تغییرشکل $B_{18}N_{18}H_{12}$ با مقادیر ۷۳۲km/mol و ۶۷۹km/mol به‌ترتیب با فرکانس‌های ۱۴۵۷cm^{-1} و ۲۶۳۹cm^{-1} اختصاص دارد. بیشترین فرکانس‌های ارتعاشی در نانومخروط با ارتفاع ۶ آنگستروم مربوط به مدهای کششی متقارن و نامتقارن NH_2 و BH_2 حلقه آخر است، به‌طوری که مدهای کششی H-N-H در محدوده ۳۷۰۸-۳۵۶۳cm^{-1} و مدهای کششی H-B-H در محدوده ۲۶۸۶-۲۵۶۱cm^{-1} هستند. همچنین، بیشترین شدت پیک (۳۶۷۵km/mol) در فرکانس ۱۴۳۲cm^{-1} و سپس (۳۰۶۶km/mol) ۱۴۲۵cm^{-1} و (۲۳۹۹km/mol) ۱۳۹۶cm^{-1} مربوط به حالت تغییرشکل $B_{24}N_{24}H_{24}$ است. در نانومخروط با ارتفاع ۷ آنگستروم، بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی حلقه آخر است، به‌طوری که مدهای کششی N-H در محدوده ۳۶۰۷-۳۵۹۲cm^{-1} و مدهای کششی B-H در محدوده ۲۶۹۲-۲۶۱۹cm^{-1} هستند. بیشترین شدت پیک به حالت تغییرشکل $B_{32}N_{32}H_{16}$ با مقادیر ۷۴۷۴km/mol و ۶۶۹۵km/mol به‌ترتیب با فرکانس‌های ۱۴۹۰cm^{-1} و ۱۴۶۲cm^{-1} اختصاص دارد.

در شکل ۱۲، طیف IR برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۴ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ درجه نمایش داده شده است. در نانومخروط با ارتفاع ۴ آنگستروم، بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی حلقه آخر است، به‌طوری که چهار مد کششی N-H در محدوده ۳۶۱۴-۳۵۱۶cm^{-1} و دو مد کششی B-H در محدوده ۲۶۱۷cm^{-1} و ۲۶۱۲ cm^{-1} قرار دارند. بیشترین شدت پیک مربوط به حالت تغییرشکل $B_5N_7H_6$ با مقدار ۱۵۳۱km/mol و فرکانس ۱۵۳۱cm^{-1} است. بالاترین

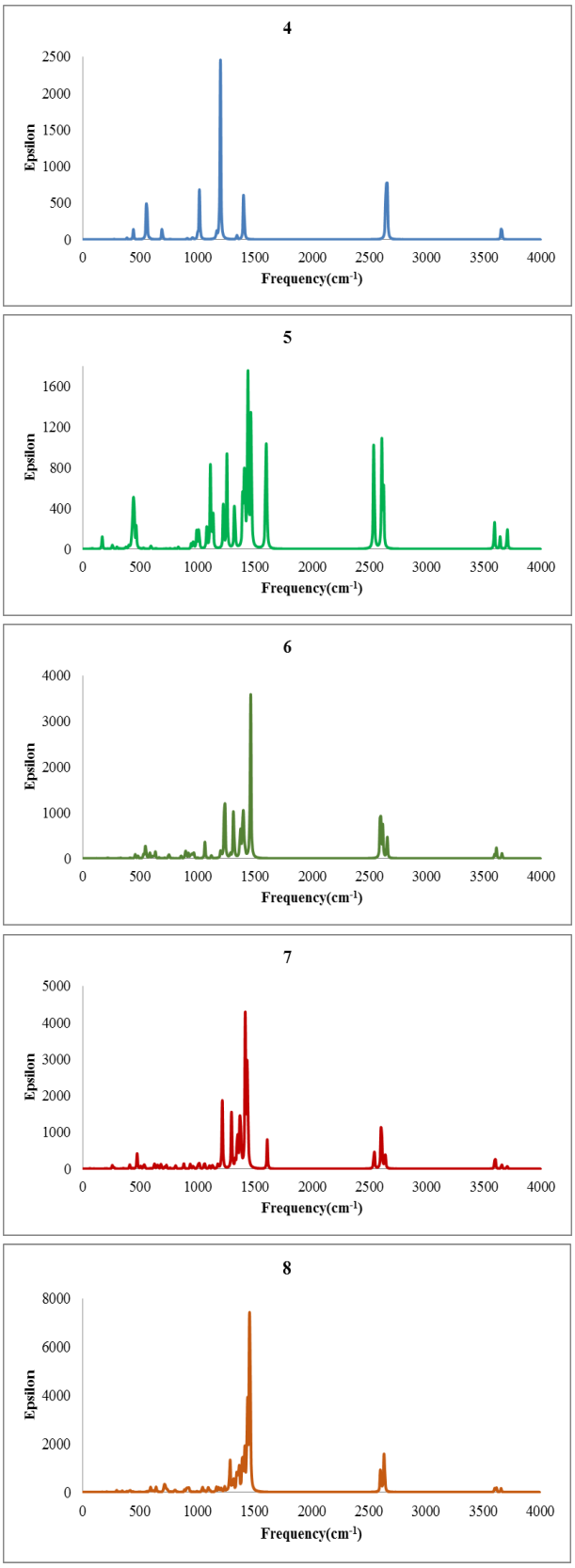
فرکانس‌های ارتعاشی در نانومخروط با ارتفاع ۵ آنگستروم مربوط به مدهای کششی متقارن و نامتقارن NH_2 و BH_2 حلقه آخر است، به‌طوری که فرکانس‌های $3710cm^{-1}$ و $3707cm^{-1}$ مربوط به دو مد کششی نامتقارن H-N-H و ارتعاشات کششی متقارن H-N-H در فرکانس‌های $3601cm^{-1}$ و $3598cm^{-1}$ و همچنین چهار مد کششی نامتقارن H-B-H در محدوده $2630-2701cm^{-1}$ و چهار مد کششی متقارن H-B-H در محدوده $2555-2614cm^{-1}$ است. در این نانومخروط، بیشترین شدت پیک (780km/mol) در فرکانس $1393cm^{-1}$ است که مربوط به حالت تغییرشکل $B_9N_9H_{12}$ است. در نانومخروط با ارتفاع ۶ آنگستروم، بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی حلقه آخر است، به‌طوری که شش مد کششی N-H در محدوده $3449-3605cm^{-1}$ و سه مد کششی B-H در محدوده $2643 cm^{-1}$و $2627cm^{-1}$ و $2622cm^{-1}$ وجود دارند. بیشترین شدت پیک به حالت تغییرشکل $B_{12}N_{15}H_9$ با مقدار $1168km/mol$ و فرکانس $1471cm^{-1}$ اختصاص دارد. بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی در نانومخروط با ارتفاع ۷ آنگستروم مربوط به مدهای کششی متقارن و نامتقارن NH_2 و BH_2 حلقه آخر است، به‌طوری که فرکانس‌های $3712cm^{-1}$، $3707cm^{-1}$ و $3671cm^{-1}$ مربوط به سه مد کششی نامتقارن H-N-H و فرکانس‌های $3605cm^{-1}$، $3604cm^{-1}$ و $3575cm^{-1}$ مربوط به مد کششی متقارن H-N-H و همچنین فرکانس‌های محدوده $2625-2697cm^{-1}$ مربوط به شش مد کششی نامتقارن H-B-H و فرکانس‌های محدوده $1865-2583cm^{-1}$ مربوط به شش مد کششی متقارن H-B-H هستند. در این نانومخروط، بیشترین شدت پیک (1560km/mol) در فرکانس $1474cm^{-1}$ و سپس (1339km/mol) در فرکانس $1423cm^{-1}$ است که مربوط به حالت تغییرشکل $B_{18}N_{18}H_{18}$ است. در نانومخروط با ارتفاع ۸ آنگستروم، بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی حلقه آخر است، به‌طوری که هشت مد کششی N-H در محدوده $3518-3606cm^{-1}$ و چهار مد کششی B-H در محدوده $2620-2648cm^{-1}$ قرار دارند. بیشترین شدت پیک مربوط به حالت تغییرشکل $B_{22}N_{26}H_{12}$ با مقدار $3178km/mol$ در فرکانس $1492cm^{-1}$ و $3140km/mol$ و $1500cm^{-1}$ است.



شکل ۱۲. نمودار طیف IR برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۴ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۱۸۰ درجه

در شکل ۱۳، طیف IR برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۴ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۲۴۰ درجه نمایش داده شده است. در نانومخروط با ارتفاع ۴

آنگستروم، بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به سه مد کششی N-H با فرکانس‌های $3653cm^{-1}$، $3651cm^{-1}$ و $3650cm^{-1}$ و سه مد کششی B-H با فرکانس‌های $2656cm^{-1}$، $2645cm^{-1}$ و $2644cm^{-1}$ قرار دارند. بیشترین شدت پیک به حالت تغییرشکل $B_4N_4H_6$ با مقدار $370km/mol$ و $371km/mol$ در فرکانس $1199cm^{-1}$ تعلق دارد. بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی در نانومخروط با ارتفاع ۵ آنگستروم مربوط به مدهای کششی نامتقارن NH_2 در حلقه آخر است، به‌طوری که در این نانومخروط فرکانس‌های ارتعاشی $3702cm^{-1}$ و $3701cm^{-1}$ مربوط به دو مد کششی نامتقارن H-N-H، فرکانس $3640cm^{-1}$ مربوط به مد کششی N-H، فرکانس‌های $3591cm^{-1}$ و $3590cm^{-1}$ مربوط به دو مد کششی متقارن H-N-H و همچنین فرکانس $2622\ cm^{-1}$ مربوط به مد کششی B-H، فرکانس‌های $2608cm^{-1}$ و $2605cm^{-1}$ مربوط به دو مد کششی نامتقارن H-B-H و فرکانس‌های $2541cm^{-1}$ و $2536cm^{-1}$ مربوط به دو مد کششی متقارن H-B-H هستند. در این نانومخروط، بیشترین شدت پیک (595km/mol) در فرکانس $1438cm^{-1}$ و سپس (541km/mol) در فرکانس $1467cm^{-1}$ دیده می‌شود که مربوط به حالت تغییرشکل $B_6N_6H_{10}$ است. در نانومخروط با ارتفاع ۶ آنگستروم، مد کششی N-H با فرکانس $3656cm^{-1}$ در حلقه اول و سپس سه مد کششی N-H در حلقه آخر با فرکانس‌های $3608cm^{-1}$، $3607cm^{-1}$ و $3592cm^{-1}$ بالاترین فرکانس‌ها را دارند. درضمن، فرکانس‌های B-H در حلقه اول $2654cm^{-1}$ و در حلقه آخر $2616cm^{-1}$، $2599cm^{-1}$ و $2594cm^{-1}$ است. در این نانومخروط، بیشترین شدت پیک (1204km/mol) در فرکانس $1462cm^{-1}$ است که مربوط به حالت تغییرشکل $B_7N_7H_8$ است. بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی در نانومخروط با ارتفاع ۷ آنگستروم مربوط به مد کششی نامتقارن H-N-H در حلقه آخر با فرکانس $3701cm^{-1}$، مدهای کششی N-H با فرکانس‌های $3653cm^{-1}$ (حلقه اول) و $3599cm^{-1}$ و $3598cm^{-1}$ (حلقه آخر) و مد کششی متقارن H-N-H در حلقه آخر با فرکانس $3594cm^{-1}$ است. همچنین، مد کششی B-H با فرکانس $2636cm^{-1}$ (حلقه اول)، مد کششی نامتقارن H-B-H با فرکانس $2607cm^{-1}$ (حلقه آخر)، مد کششی B-H با فرکانس $2603cm^{-1}$ (حلقه آخر) و مد کششی متقارن H-B-H با فرکانس $2541cm^{-1}$ (حلقه آخر) در



شکل ۱۳. نمودار طیف IR برای نانومخروط‌های بورنیترید بهینه‌شده با ارتفاع‌های مخروط ۴ تا ۸ آنگستروم برای زاویه رأس ۲۴۰ درجه

این نانومخروط وجود دارند. بیشترین شدت پیک (۱۲۳۵km/mol) در فرکانس $۱٤۱۷cm^{-1}$ و سپس (۱۱۵۸km/mol) در فرکانس $۱٤۳٥cm^{-1}$ دیده می‌شود که مربوط به حالت تغییرشکل $B_{10}N_{10}H_{10}$ است. بیشترین فرکانس‌های ارتعاشی در نانومخروط با ارتفاع ۸ آنگستروم مربوط به مد کششی N-H در حلقه اول با فرکانس $۳٦٥٤cm^{-1}$، چهار مد کششی N-H در حلقه آخر در محدوده فرکانس $۳٦۱۳-۳٥۹۹cm^{-1}$، مد کششی B-H در حلقه اول با فرکانس cm^{-1} ۲٦۳۸ و چهار مد کششی B-H در حلقه آخر در محدوده فرکانس $۲٦۳۲-۲٦۰۲cm^{-1}$ است. بیشترین شدت پیک (۱۸۵۲km/mol) در فرکانس $۱٤٥٦cm^{-1}$ و سپس (۱۳۳٦km/mol) در فرکانس $۱٤۳۸cm^{-1}$ است که به حالت تغییر شکل $B_{14}N_{14}H_{10}$ تعلق دارد.

٤- نتیجه‌گیری

در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ٦۰ درجه، $B_{38}N_{42}H_{20}$ کمترین گاف انرژی و سختی و همچنین بیشترین ممان دوقطبی و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی را دارد. بنابراین، این مولکول، در مقایسه با بقیه مولکول‌های دارای زاویه رأس ٦۰ درجه، نرمی و واکنش‌پذیری بیشتری دارد. این نانومخروط دارای کمترین مقدار متوسط مرتبه پیوند B–N است. در تمام این نانومخروط‌ها، بیشترین بار منفی روی اتم‌های نیتروژن حلقه آخر و بیشترین بار مثبت روی اتم‌های بور حلقه اول (نانومخروط با ارتفاع‌های ۱ و ۲ آنگستروم) و حلقه سوم (نانومخروط با ارتفاع‌های ۳، ٤ و ٥ آنگستروم) متمرکز شده است. بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی در حلقه‌های آخر به مد کششی N-H (نانومخروط با ارتفاع ۱، ٤ و ٥ آنگستروم) و مد کششی نامتقارن H-N-H (نانومخروط با ارتفاع ۲ و ۳ آنگستروم) اختصاص دارد.

در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۱۲۰ درجه، نانومخروط با ارتفاع مخروط ٦ آنگستروم دارای گاف انرژی کمتر، سختی کمتر و درنتیجه واکنش‌پذیری بیشتر است. نانومخروط $B_{32}N_{32}H_{16}$ دارای بیشترین ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی و کمترین مقدار متوسط طول پیوند B–N است. در تمام این نانومخروط‌ها، بیشترین بار منفی روی اتم‌های نیتروژن حلقه آخر و بیشترین بار مثبت روی اتم‌های بور حلقه دوم (نانومخروط با ارتفاع‌های ۳ و ٤ آنگستروم)، حلقه سوم (نانومخروط با ارتفاع‌های ٥ و ۷ آنگستروم) و حلقه چهارم (نانومخروط با ارتفاع ٦ آنگستروم) متمرکز شده است. بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی در حلقه‌های آخر به مد کششی N-H (نانومخروط با ارتفاع ۳، ٥ و ۷ آنگستروم) و مد کششی نامتقارن H-N-H (نانومخروط با ارتفاع ٤ و ٦ آنگستروم) اختصاص دارد.

$B_{22}N_{26}H_{12}$، به‌دلیل داشتن کمترین گاف انرژی و سختی، واکنش‌پذیری بیشتری در بین نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۱۸۰ درجه دارد. همچنین، این مولکول، به‌دلیل ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزتروپی بالاتر از بقیه بقیه نانومخروط‌ها با زاویه رأس ۱۸۰، نرمی بیشتری دارد. همچنین، دارای کمترین مقدار متوسط طول پیوند و بیشترین مقدار متوسط مرتبه پیوند N-N است. در تمام این نانومخروط‌ها، بیشترین بار منفی روی اتم‌های نیتروژن حلقه آخر و بیشترین بار مثبت روی اتم‌های بور حلقه اول (نانومخروط با ارتفاع ٦، ۷ و ۸ آنگستروم) و حلقه دوم (نانومخروط با ارتفاع‌های ٤ و ٥ آنگستروم) متمرکز شده است. بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی در حلقه‌های آخر به مد کششی N-H(نانومخروط با ارتفاع ٤، ٦ و ۸ آنگستروم) و مد کششی نامتقارن H-N-H (نانومخروط با ارتفاع ٥ و ۷ آنگستروم) اختصاص دارد. در نانومخروط‌های بورنیترید با زاویه رأس ۲٤۰ درجه، $B_{14}N_{14}H_{10}$ واکنش‌پذیری بیشتر (گاف انرژی و سختی کمتر) و نرمی بیشتر (ممان دوقطبی، قطبش‌پذیری و قطبش‌پذیری آنیزوتروپی بالاتر) و کمترین مقدار متوسط طول پیوند B-N را بین سایر نانومخروط‌ها با زاویه رأس ۲٤۰ دارد. در تمام این نانومخروط‌ها، بیشترین بار منفی روی اتم‌های نیتروژن حلقه آخر و بیشترین بار مثبت روی اتم‌های بور حلقه اول (نانومخروط با ارتفاع ٤، ٥ و ۸ آنگستروم) و حلقه دوم (نانومخروط با ارتفاع‌های ٦ و ۷ آنگستروم) متمرکز شده است. بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی در حلقه‌های آخر به مد کششی N-H (نانومخروط با ارتفاع ٤، ٦ و ۸ آنگستروم) و مد کششی نامتقارن H-N-H (نانومخروط با ارتفاع ٥ و ۷ آنگستروم) اختصاص دارد. نتایج نشان می‌دهد: در تمام نانومخروط‌ها با زاویه‌های ٦۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲٤۰ درجه، ۱) در نمودارهای DOS

جایی که انرژی چگالی حالت‌ها صفر شده است، گاف انرژی در محدوده بازه انرژی‌های HOMO و LUMO قرار دارد؛ ۲) مرتبه پیوند بین تمام اتم‌ها از مرتبه یک است و همچنین نتایج حاصل از روش MBO با روش FBO تقریباً یکسان است؛ ۳) تمام اتم‌های نیتروژن دارای بار منفی و تمام اتم‌های بور دارای بار مثبت هستند و ٤) بالاترین فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی آخرین حلقه است و فرکانس‌های ارتعاشی مربوط به مدهای کششی N-H یا H-N-H بالاتر از مدهای کششی B-H یا H-B-H هستند. بیشترین شدت مربوط به حالت تغییرشکل آن نانومخروط است.

۵- سپاسگزاری

این کار با توجه به طرح ۹۹/۱٦۲٤ در گروه نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران انجام شده است.

مراجع

1. Adisa, O. O., Cox, B. J., & Hill, J. M. (2011). Open carbon nanocones as candidates for gas storage. ***The Journal of Physical Chemistry C***, *115*(50), 24528-24533. https://doi.org/10.1021/jp2069094
2. Arjmandi, M., Pourafshari Chenar, M., Peyravi, M., Jahanshahi, M., Arjmandi, A., & Shokuhi Rad, A. (2018). Interpreting the CO2 adsorption on functionalized organic group of IRMOF-1: A B3LYP DFT based study. ***International Journal of Engineering***, *31*(9), 1473-1479. https://www.ije.ir/article_73300.html
3. Baei, M. T., Peyghan, A. A., & Bagheri, Z. (2013). Carbon nanocone as an ammonia sensor: DFT studies. ***Structural Chemistry***, *24*, 1099-1103. https://doi.org/10.1007/s11224-012-0139-314
4. Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. ***The Journal of Chemical Physics***, *96*(3), 2155-2160. https://doi.org/10.1063/1.464913
5. Doroudi, Z., & Jalali Sarvestani, M. R. (2020). Boron nitride nanocone as an adsorbent and senor for Ampicillin: A Computational Study. ***Chemical Review and Letters***, *3*(3), 110-116. https://doi.org/10.22034/crl.2020.233274.1061
6. Golberg, D., Bando, Y., Kurashima, K., & Sato, T. (2001). Synthesis and characterization of ropes made of BN multiwalled nanotubes. ***Scripta Materialia***, *44*(8-9), 1561-1565. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00724-2
7. Hsieh, J.-Y., Chen, C., Chen, J.-L., Chen, C.-I., & Hwang, C.-C. (2009). The nanoindentation of a copper substrate by single-walled carbon nanocone tips: a molecular dynamics study. ***Nanotechnology***, *20*(9), 095709. https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/9/095709
8. Ignaczak, A., & Gomes, J. N. (1996). Interaction of halide ions with copper: the DFT approach. ***Chemical Physics Letters***, *257*(5-6), 609-615. https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00603-3
9. Kalantarian, M. M. (2019). Theoretical Evaluation of Behaviours and Properties of LiFePO4 as Li-ion Battery Cathode Material: a DFT Study. ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, *8*(1), 45-53. https://doi.org/10.30501/jamt.2019.88927
10. Krungleviciute, V., Calbi, M. M., Wagner, J. A., Migone, A. D., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2008). Probing the structure of carbon nanohorn aggregates by adsorbing gases of different sizes. ***The Journal of Physical Chemistry C***, *112*(15), 5742-5746. https://doi.org/10.1021/jp710524q
11. Liao, M.-L. (2012). A study on hydrogen adsorption behaviors of open-tip carbon nanocones. ***Journal of Nanoparticle Research***, *14*(4), 837. https://doi.org/10.1007/s11051-012-0837-1
12. Lijima, S., Ichihashi, T., & Ando, Y. (1992). Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. ***Nature***, *356*(6372), 776-778. https://doi.org/10.1038/356776a0
13. López, N., & Illas, F. (1998). Ab initio modeling of the metal− support interface: the interaction of Ni, Pd, and Pt on MgO (100). ***The Journal of Physical Chemistry B***, *102*(8), 1430-1436. https://doi.org/10.1021/jp972626q
14. Lu, T., & Chen, F. (2012a). Atomic dipole moment corrected Hirshfeld population method. ***Journal of Theoretical and Computational Chemistry***, *11*(01), 163-183. https://doi.org/10.1142/S0219633612500113
15. Lu, T., & Chen, F. (2012b). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. ***Journal of computational chemistry***, *33*(5), 580-592. https://doi.org/10.1002/jcc.22885
16. Machado, M., Mota, R., & Piquini, P. (2003). Electronic properties of BN nanocones under electric fields. ***Microelectronics journal***, *34*(5-8), 545-547. https://doi.org/10.1016/S0026-2692(03)00044-2
17. Majidi, R., & Tabrizi, K. G. (2010). Study of neon adsorption on carbon nanocones using molecular dynamics simulation. ***Physica B: Condensed Matter***, *405*(8), 2144-2148. https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.122
18. Mayer, I. (1983). Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory. ***Chemical Physics Letters***, *97*(3), 270-274. https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0
19. Mayer, I., & Salvador, P. (2004). Overlap populations, bond orders and valences for 'fuzzy'atoms. ***Chemical Physics Letters***, *383*(3-4), 368-375. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.048
20. Mirzaei, M., Yousefi, M., & Meskinfam, M. (2012). Chemical shielding properties for BN, BP, AlN, and AlP nanocones: DFT studies. ***Superlattices and Microstructures***, *51*(6), 809-813. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.03.028
21. Saadh, M., Amin, A., Farhadiyan, S., Sadeghi, M., Shahrtash, S., Maaliw III, R., Hanaf, A. S., Kiasari, B. A., Da'i, M., & Mirzaei, M. (2023). Sensing functions of an iron-doped boron nitride nanocone towards acetaminophen and its thio/thiol analogs: A DFT outlook. ***Diamond and Related Materials***, *133*, 109749. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109749
22. Sripirom, J., Noor, S., Köhler, U., & Schulte, A. (2011). Easily made and handled carbon nanocones for scanning tunneling microscopy and electroanalysis. ***Carbon***, *49*(7), 2402-2412. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.007
23. Yu, S.-S., & Zheng, W.-T. (2010). Effect of N/B doping on the electronic and field emission properties for carbon nanotubes, carbon nanocones, and graphene nanoribbons. ***Nanoscale***, *2*(7), 1069-1082. https://doi.org/10.1039/C0NR00002G
24. Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., & Golberg, D. (2005). Electronic structure of boron nitride cone-shaped nanostructures. ***Physical Review B***, *72*(24), 245419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.245419

Journal of Advanced Materials and Technologies

Journal Homepage: www.jamt.ir

Materials and Energy Research Center
MERC

Original Research Article- Extended Abstract

Fabrication of Zirconia Crucible Using Low-Pressure Injection Molding Process & Investigation of Effective Parameters

Jaber Mirzaei [1], Danial Ghafoori [2*], Hamidreza Zareei [3]

[1] *Instructor, Department of Aerospace Engineering, Shahid Sattari University of Aeronautical Sciences & Techniques, Tehran,Iran*
[2] *Chief Executive Officer, Nogara Ceram Fanavar Company, Materials & Energy Research Institute Growth Center, Karaj, Iran*
[3] *Associate Professor, Department of Aerospace Engineering, Shahid Sattari University of Aeronautical Sciences & Techniques, Tehran, Iran*

* Corresponding Author's Email: danial74.ghafoori@gmail.com

Paper History:
Received: 2023-06-09
Revised in revised form: 2023-07-10
Scientific Accepted: 2023-09-10

Keywords:
Low Pressure Injection Molding
Zirconia
Paraffin Wax
Debinding
Feedstock

Abstract: In this article, Low-Pressure Injection Molding (LPIM) method was investigated as a method for forming zirconia (zirconium oxide) parts. It is one of the methods used for manufacturing engineering ceramics with complex shapes & high dimensional accuracy. In this method, a binder composition (paraffin & industrial waxes) is used as the plasticizing agent to shape zirconia particles. Different parameters such as temperature, pressure & injection time, mold temperature, etc. have been found to be effective in shaping the ceramic parts based on this method. Throughout this research, these parameters were examined, & their optimal values were obtained. The optimal injection temperature was in the range of 80-90 Celsius degree, injection pressure in the range of 3-5 bar, & injection time in the range of 10-15 seconds to form a crucible with the size of 130×85×75 mm (height×internal diameter×external diameter). This study also examined the FESEM images of the microstructure of parts in the injected, debonded, & sintered bodies. According to the findings, the zirconia crucible in this article shows notable similarity with the crucible made by Zircoa company with the code 3001 in terms of physical properties such as bulk density & apparent porosity.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.401435.1280 URL: https://www.jamt.ir/article_181478.html

1. INTRODUCTION

To prevent the failure of the ceramic parts, zirconium oxide powder is partially or fully stabilized in a high-temperature structure. For this purpose, dopants such as MgO (Ikuma, 1986; Muccillo et. al, 2004), CaO (Imran et. al, 2015), Y2O3 (Chen et. al, 2010), & CeO2 (Duh et. al, 1986) are used as the stabilizing agents.

The Mg-PSZ refractory has already become one of the most valuable industrial materials owing to its corrosion resistant, excellent chemical, & thermomechanical properties (Suk et. al, 2009). Nevertheless, the potentials of the full exploitation of these advantages can only be realized if the final products have the required specifications namely the desired phase, density, microstructure, & bend strength (Koley et. al, 2011).

Due to the size of these parts, the conventional method for making zirconia crucibles is cold isostatic pressing. Since the pressure in this method is applied to the part in an elastomer mold, the part will be characterized by higher uniformity & strength (Farmer et. al, 2006). However, due to the high investment cost of this type of press, alternative forming methods were searched for to find an inexpensive method with low investment cost yet similar performance (Farmer et. al, 2006).

One of these methods that ensures high uniformity & strength for the ceramic parts is the injection molding method, which is considered as one of the wet processing methods & since air pressure is applied, it compacts the part into the mold, thus ensuring the part uniformity (Rak et. al, 2000). In general, there are two types of injection molding methods: 1) High-Pressure Injection Molding (HPIM) & 2) Low-Pressure Injection Molding (LPIM).

LPIM functions based on the application of thermoplastic organic compounds, which become fluid at rather lower temperatures, e.g., 60–70 °C. The major component of this binder system is paraffin wax, which melts at this low temperature. Since the ceramic polymer

Please cite this article as: Mirzaei, J., Ghafoori, D., Rezaei, H.R., "Fabrication of zirconia crucible using low-pressure injection molding process & investigation of effective parameters", ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, Vol. 12, No. 3, (2023), 65-77. https://doi.org/10.30501/jamt.2023.401435.1280

2783-0829/© 2023 The Author(s). Published by MERC.
This is an open access article under the CC BY license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

compositions based on paraffin have rather low viscosity & good fluidity, very high softness & plastic properties at rather low temperatures, these compositions require only low pressures (0.2–0.7 MPa) to force them to fill the mold cavities (Leverkoehne et. al, 2001; Nogueira et. al, 2001] . In this case, a ceramic powder is mixed & plasticized with this paraffin-based binder system at 60-70 °C, & the prepared composition is injected (cast) into the metallic molds. When the mold is cooled down, a solidified green body is ejected from it. Followed by the binder removal (debinding or dewaxing), the ceramic body is fired for the required density. This method & its major principles were developed in the 1950s-1960s by P.O. Gribovsky in the former Soviet Union. When first proposed, the mentioned method was named 'hot casting' or 'hot casting of thermoplastic slurries'. Optimization of this technology allowed for the production of different ceramic components for different applications on the high-volume industrial basis for years (Bauer et. al, 2002; Knitter et. al, 2001; Krindges et. al, 2008).

2. MATERIALS & METHODS

To make zirconia crucible, monoclinic zirconia powder (Zirconia ZCO-E3, IMERYS fused minerals yingkou) with the average particle size of 3 micron & purity of more than 98.5%, fused magnesia powder with the purity of 97.5% (IRP FM 97.5T, IRREP Co., Iran) & particle size of less than 10 µm, alumina with the average particle size of 4 µm, & silica with an average particle size of 5 µm were used. Moreover, paraffin wax, industrial wax, & acetic acid were used in the binder composition.

3. RESULTS & DISCUSSION

3.1. The effect of injection time on mold filling

One of the important parameters in injection molding is the holding time of air pressure. If the selected time is short, the feed will not fill the mold well, & even if it is filled, it will cause other problems such as holes, microcracks, etc. As shown in Figure (a), the effect of time was evaluated at the constant temperature & pressure. Upon increasing the time from 1 up to 5 seconds, the volume percentage of the material injected into the mold will increase from about 20 up to 100%. Upon further increasing the time up to 10 seconds, the part will be in its final shape without any holes, cracks or welding lines. Prolonging the time up to more than 10 seconds heats up the mold & delays the cooling process. However, this will not cause a problem in prototyping but in industrial production, the time of each injection should be reduced as much as possible due to the high volume of production. Therefore, it can be concluded that 10 seconds is found to be the optimal time for this piece. Figure 1(b) shows the cross-section of a piece that was not optimal in terms of time. Many holes can be detected in this piece, & each of these holes can ultimately lead to the destruction of the sample after the baking process. This problem cannot be observed in Figure 1(c), indicating the correct choice of mold filling time.

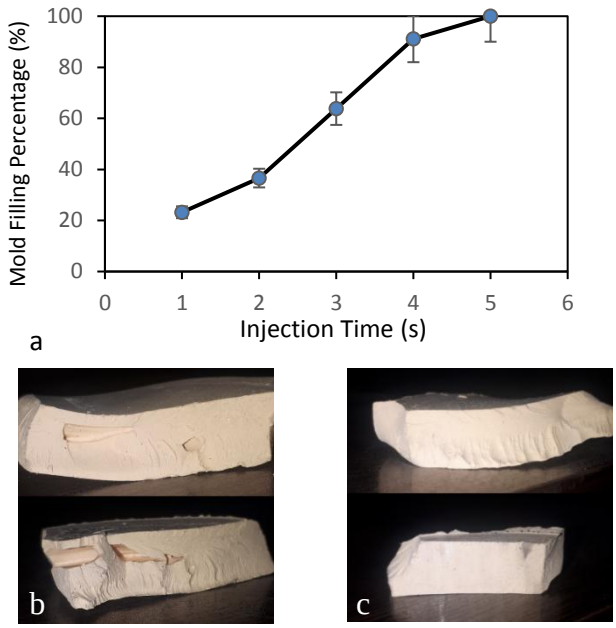


Figure 1. a) The effect of injection time on filling the mold at the pressure of 4 bar & temperature of 90°C,
b) The presence of holes inside the piece, &
c) The piece without holes

4. ACKNOWLEDGEMENT

The authors of this article are grateful to Nogara Ceram Fanavar Company for using its laboratory facilities.

5. REFERENCES

1. Bauer, W., & Knitter. R. (2002). Development of a Rapid Prototyping Process Chain for the Production of Ceramic Microcomponents. *Journal of Materials Science*, 37, 3127-3140 . http://dx.doi.org/10.1023/A:1016150126206
2. Chen, C.C., Cheng, W.Y., Lu, S.Y., Lin, Y.F., Hsu, Y.J., Chang, K.S., Kang, C.H., & Tung, K. L. (2010). Growth of zirconia and yttria-stabilized zirconia nanorod arrays assisted by phase transition, *CrystEngComm*, Vol 12(11), 3664-3669. http://dx.doi.org/10.1039/c000728e
3. Duh, J. G., Dai, H. T., & Hsu, W. Y. (1988). Synthesis & sintering behaviour in CeO_2-ZrO_2 ceramics, *Journal of Materials Science*, 23(8), 2786-2791 .https://doi.org/10.1007/BF00547451
4. Farmer, S., C., Schoenlein, L. H., & Heuer. A. H. (1983). Precipitation of $Mg_2Zr_5O_{12}$ in MgO-Partially-Stabilized ZrO_2, *Journal of the American Ceramic Society*, 66(7), c107-c109. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10600.x
5. Ikuma, Y., Yoshimura, A., Ishida, K., & Komatsu, W. (1986). Phase transformation and toughening in MgO dispersed with ZrO_2. In Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Springer. 295-304. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4613-2233-7_22
6. Imran, A., Alam, S., Irfan, M., & Farooq, M. (2015). Micro Structural Study of Plasma-sprayed Zirconia-CaO Thermal Barrier Coatings, *Materials Today: Proceedings*, 2(10), 5318-5323. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.043
7. Knitter, R., Bauer, W., Göhring, D., & Haußelt, J. (2001). Manufacturing of ceramic microcomponents by a rapid prototyping process chain. *Advanced Engineering Materials*, 3(1-2), 49-54. https://doi.org/10.1002/1527-2648(200101)3:1/2<49::AID-ADEM49>3.0.CO;2-H
8. Koley, S., Ghosh, A., Sahu, A.K., Tewari, R., & Suri, A. K. (2011). Correlation of compaction pressure, green density, pore size distribution and sintering temperature of a nano-crystalline 2Y-TZP-Al_2O_3 composite. *Ceramics International*, 37(3), 731-739. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.003
9. Krindges, I., Andreola, R., Perottoni, C. A., & Zorzi, J. E. (2008). Low- pressure injection molding of ceramic springs. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5(3), 243-248. http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02226.x

10. Leverkoehne, M., Coronel-Hernandez, J., Janssen, R., Claussen, N., Dirscherl, R., & Gorlov, I. (2001). Novel Binder System Based on Paraffin- Wax for Low- Pressure Injection Molding of Metall–Ceramic Powder Mixtures, *Advanced Engineering Materials*, 3(12), 995-998 .http://dx.doi.org/10.1002/1527-2648(200112)3:12%3C995::AID-ADEM995%3E3.0.CO;2-D
11. Nogueira, R., et al., "Low-Pressure Injection Molding of Alumina Ceramics Using a Carnauba Wax Binder: Preliminary Results", Journal of Key Engineering Materials, Vol 189-191, (2001), 67-72. http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.189-191.67
12. Muccillo, E.N.S., Tadokoro, S.K., & Muccillo, R. (2004). Physical characteristics & sintering behavior of MgO-doped ZrO_2 nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research***,** 6, 301-305. https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000034742.45278.2f
13. Quevedo Nogueira, R. E. F., Bezerra, A. C., dos Santos, F. C., Sousa, M. R. D., & Acchar, W. (2001). Low-pressure injection molding of alumina ceramics using a carnauba wax binder: preliminary results. *Key Engineering Materials*, 89, 67-72. http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.189-191.67
14. Rak, Z.S. (2000). Advanced shaping techniques in advanced ceramics. In CFI (Ceramic Forum International/Berichte der DKG) (Vol. 77). Available from: http://zircoa.com/product.coarse.grain/crucible.zirconia.html
15. Suk, M. O., & Park, J. H. (2009). Corrosion behaviors of zirconia refractory by CaO-SiO_2-MgO- CaF_2 slag, *Journal of the American Ceramic Society*, 92(3), 717-723.

فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته

Journal Homepage: www.jamt.ir

مقاله کامل پژوهشی

ساخت بوته زیرکونیایی با استفاده از فرایند قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین (LPIM) و بررسی مؤلّفه‌های مؤثر

جابر میرزایی [۱]، دانیال غفوری [۲*]، حمیدرضا زارعی [۳]

[۱] مدرس، دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، ایران

[۲] مدیرعامل، شرکت نوگرا سرام فناور، مرکز رشد پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

[۳] دانشیار، دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۳/۱۹

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۲/۰۴/۱۹

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۶/۱۹

کلیدواژه‌ها:

قالب‌گیری تزریقی در فشار پایین

زیرکونیا

پارافین وکس

چسب‌زدایی

خوراک

چکیده در این مقاله روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین (LPIM) به‌عنوان روش شکل‌دهی قطعات زیرکونیایی (اکسید زیرکونیوم) موردبررسی قرار گرفته است. این روش یکی از روش‌های ساخت سرامیک‌های مهندسی با شکل‌های پیچیده و دقت ابعادی بالاست. در این روش از یک ترکیب چسب (پارافین وکس + موم صنعتی) به‌عنوان عامل پلاستیک جهت شکل‌دهی آسان ذرات زیرکونیا استفاده شد. مؤلّفه‌های متفاوتی نظیر دما، فشار و زمان تزریق، دمای قالب و... در شکل‌دهی قطعات سرامیکی به‌روش قالب‌گیری تزریقی در فشار پایین اثرگذار است. بررسی این مؤلّفه‌ها و انتخاب مقدار بهینه آن‌ها در این مقاله موردبررسی قرار گرفت. دمای بهینه تزریق در محدوده ۹۰-۸۰ درجه سلسیوس، فشار بهینه در محدوده ۵-۳ بار و زمان تزریق در محدوده ۱۵-۱۰ ثانیه برای شکل‌دهی بوته با ارتفاع ۱۳۰ میلی‌متر، قطر داخلی ۷۵ میلی‌متر و قطر خارجی ۸۵ میلی‌متر به‌دست آمد. بررسی تصاویر از ریزساختار قطعات در حالت‌های تزریق‌شده، چسب‌زدایی‌شده و زینترشده در این مقاله انجام شد. همچنین مشخص شد بوته زیرکونیایی در این پژوهش از نظر خواص فیزیکی نظیر چگالی حجمی و تخلخل ظاهری با بوته ساخته‌شده توسط شرکت Zircoa با شناسه ۳۰۰۱ تشابه خوبی دارد.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.401435.1280 URL: https://www.jamt.ir/article_181478.html

۱- مقدمه

برای محافظت از قطعات زیرکونیایی در برابر شکست، پودر اکسید زیرکونیوم به‌طور جزئی یا کامل در یک ساختار با دمای بالا تثبیت می‌شود. بدین منظور از موادی نظیر اکسید منیزیم (MgO) (Ikuma et al., 1986; Muccillo et al., 2004) اکسید کلسیم (CaO) (Imran et al., 2015) اکسید ایتریم (Y_2O_3) (Chen et al., 2010) و اکسید سریم (CeO_2) (Duh et al., 1988) استفاده می‌شود.

دیرگداز Mg-PSZ (زیرکونیای پایدارشده با منیزیا) به دلیل مقاومت در برابر خوردگی، خواص شیمیایی و ترمومکانیکی عالی به یکی از بهترین مواد دیرگداز تبدیل شده است (Suk et al., 2009). بااین‌وجود، استفاده از این ویژگی‌ها زمانی محقق می‌شود که محصول نهایی دارای مشخصات موردنیاز شامل فاز، چگالی، ریزساختار و استحکام خمشی باشد (Koley et al., 2011).

روش مرسوم ساخت بوته‌های زیرکونیایی به‌دلیل بزرگی این قطعات، پرس ایزواستاتیک سرد است. در این روش چون فشار به‌صورت همه‌جانبه به قطعه وارد می‌شود، یکنواختی و استحکام بالاتری به‌دست می‌آید (Famer et al., 1983)؛ اما به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری بالا برای این نوع پرس، نگاه به روش‌های شکل‌دهیِ جایگزین، برای یافتن روشی ارزان‌قیمت

*عهده‌دار مکاتبات: دانیال غفوری

ایران، البرز، کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

پیام نگار: danial74.ghafoori@gmail.com

و با هزینه سرمایه‌گذاری کم، ولی با عملکرد مشابه، مورد توجه قرار گرفته است (Farmer et al., 1983). یکی از این روش‌ها که یکنواختی و استحکام بالا برای قطعات ایجاد می‌کند، روش قالب‌گیری تزریقی است که به‌عنوان یکی از روش‌های فرآوری تر محسوب شده و به‌دلیل استفاده از فشار باد، قطعه را درون قالب منسجم می‌کند و یکنواختی قطعه را به‌همراه خواهد داشت (Rak, 2000). به‌طورکلی، دو نوع روش قالب‌گیری تزریقی وجود دارد: ۱) قالب‌گیری تزریقی با فشار بالا[1] ۲) قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین[2].

روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین، مبتنی بر استفاده از ترکیبات آلی گرمانرم است که در دمای کمابیش کمتری (۷۰-۶۰ درجه سلسیوس) سیال می‌شوند. جزء اصلی این ترکیب آلی، پارافین وکس است که در این دمای کم، ذوب می‌شود. ازآنجاکه ترکیبات چسب-سرامیک بر پایه پارافین، دارای سیالیت بالا هستند، به فشارهای کمتری (۱/۷-۰/۰ مگاپاسکال) برای پر کردن قالب نیاز دارند (Leverkoehne, 2001; Nogueira et al., 2001) پس از نرم‌شدن پارافین در دمای ۷۰-۶۰ درجه سلسیوس، مخلوط خاصیت پلاستیک خود را به‌دست می‌آورد و سپس به داخل قالب جریان می‌یابد. وقتی قالب خنک شد، یک بدنه خام جامد از قالب خارج می‌شود. بدنه سرامیکی پس از حذف چسب، به‌منظور دستیابی به استحکام نهایی زینتر می‌شود. این روش و اصول اصلی آن در دهه ۱۹۶۰-۱۹۵۰ میلادی در روسیه معرفی شد. در آن زمان نام این روش، ریخته‌گری داغ[3] یا ریخته‌گری داغ دوغاب گرمانرم[4] بود. بهینه‌سازی این روش، امکان تولید قطعات سرامیکی مختلف را در ابعاد صنعتی فراهم کرد. (Bauer and Knitter, 2001; Knitter et al., 2001; Krindges et al., 2008)

در این پژوهش از قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین استفاده شده است. بیشترین بُعد سرامیک ساخته‌شده با روش قالب‌گیری تزریقی ۱۰۰ میلی‌متر و بیشترین حجم تزریق برای یک قطعه سرامیکی ۱۰۰ سانتی‌مترمکعب است و به‌طورکلی، این روش برای قطعات کوچک و با پیچیدگی بالا استفاده می شود (Gadow and Kern, 2014). نوآوری اصلی این مقاله، ساخت بوته زیرکونیایی با ابعاد بزرگ ۷۵×۸۵×۱۳۰ میلی‌متر (ارتفاع×قطر خارجی× قطر داخلی) و با حجمِ تزریق ۱۹۸/۳۴ سانتی‌مترمکعب (تقریباً دوبرابر بیشترین حجم قابل‌تزریق) است که با استفاده از روش قالب‌گیری تزریقی ساخته شده است. ساخت قطعات سرامیکی با این ابعاد در هیچ مقاله یا سایر منابع مطالعاتی دیده نشده و می‌توان گفت اولین باری است که شکل‌دهی بوته سرامیکی با این ابعاد به‌جای روش پرس ایزواستاتیک سرد، به‌روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین، ساخته شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

برای ساخت بدنه‌های زیرکونیایی، از پودر زیرکونیای مونوکلینیک (Zirconia ZCO-E3,IMERYS fused minerals yingkou) با میانگین اندازه ذرات ۱/۲ میکرومتر و خلوص بیش از ۹۸/۵ درصد (جدول ۱)، پودر منیزیای ذوبی با خلوص ۹۷/۵ درصد (IRP FM 97.5T, IRREP Co., Iran) با دانه‌بندی کوچک‌تر از ۲ میکرومتر، آلومینا با متوسط اندازه ذرات ۱ میکرومتر (SRM30, Hindalco، خلوص ۹۹/۶ درصد) و سیلیس با متوسط اندازه ذرات ۰/۵ میکرومتر (خلوص ۹۹/۸۵، سیلیس همدان) استفاده شد. همچنین در ترکیب چسب از پارافین وکس (پارافین وکس با درصد چربی ۵ درصد، البرز پارافین)، موم صنعتی و اسید استئاریک (گرید ۱۸۰۱، KLKOLEO) (جدول ۲) استفاده شد.

جدول ۱. مشخصات پودر زیرکونیا

شناسه زیرکونیا	ZCO-E3
حالت فازی	مونوکلینیک
درصد زیرکونیا (ZrO_2)	بالای ۹۸/۵
درصد کلسیا (CaO)	۰/۰۸
درصد آلومینا (Al_2O_3)	۰/۵۰
درصد سیلیس (SiO_2)	۰/۸۰
درصد اکسید آهن (Fe_2O_3)	۰/۰۸
درصد اکسید تیتانیوم (TiO_2)	۰/۲۲
درصد منیزیا (MgO)	۰/۰۲

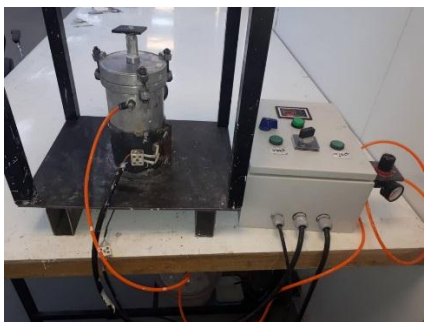
[1] High Pressure Injection Molding
[2] Low Pressure Injection Molding
[3] Hot Casting
[4] Hot Casting of Thermoplastic Slurries

جدول ۲. مشخصات و درصد اجزای چسب مورداستفاده

نوع چسب	دمای ذوب (درجه سلسیوس)	درصد وزنی (٪)	خاصیت
پارافین وکس	۷۵	۸۵	سیال‌ساز و جداکننده قطعات تزریق‌شده
موم صنعتی	۶۲-۶۵	۱۰	کاهش گران‌روی با افزودن به پارافین وکس
اسید استئاریک	۷۵	۵	عامل ترساز و کاهش‌دهنده گران‌روی

۲-۲- فرایندهای آزمایشگاهی

چگالی کلی و تخلخل ظاهری قطعات، به‌روش ارشمیدس ASTM C134-C135 اندازه‌گیری شد. سطح شکست نمونه‌ها برای بررسی عمق قطعه زیرکونیایی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی[1] (FESEM) (مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN از بنیاد ملی رازی) مورد بررسی قرار گرفت. برای دستیابی به تغییرات وزنی در مرحله چسب‌زدایی از آنالیز توزین حرارتی[2] (TGA) (مدل Q600 ساخت شرکت TA آمریکا از شرکت بیم‌گستر تابان) استفاده شد. برای انجام این آزمایش، یک نمونه ۱۰ میلی‌گرمی از قطعه تزریق‌شده برداشته شد و در یک ظرف پلاتین استاندارد قرار داده و از ۱۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه تحت گاز آرگون قرار داده شد. نمودار هیسترزیس مربوط به توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار Image J و Minitab رسم شد. لازم به ذکر است که قطعه موردنظری که بررسی مؤلّفه‌ها روی آن انجام شد، یک بوته زیرکونیایی با ارتفاع ۱۳۰ میلی‌متر، قطر داخلی ۷۵ میلی‌متر و قطر خارجی ۸۵ میلی‌متر است. شکل‌دهی این قطعه با دستگاه قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین (۲/۵ لیتری) ساخت شرکت نوگرا سرام فناور که در شکل (۱) آورده‌شده، انجام شده است.



شکل ۱. دستگاه قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین ساخت شرکت نوگرا سرام فناور

۲-۲-۱- تهیه خوراک

اولین مرحله در تهیه خوراک، آماده‌سازی پودر سرامیکی است. بدین‌منظور ترکیبات زیرکونیا، منیزیا، آلومینا و سیلیس با مقادیری که در جدول (۳) ذکرشده، توزین می‌شوند. علت استفاده از این مقادیر افزودنی، دستیابی به خواص بوته زیرکونیایی ساخت شرکت Zircoa با شناسه ۳۰۰۱ [شرکت زیرکوآ] است که برای ذوب و ریخته‌گری سوپرآلیاژهای پایه نیکل استفاده می‌شود. سپس به‌منظور اختلاط همگن، به‌وسیله آسیاب ماهواره‌ای یا جارمیل تحت آسیاب تر (استون) قرار می‌گیرند. در این مرحله به‌منظور پخش یکنواخت روان‌ساز در میان ذرات پودری، اسید استئاریک اضافه می‌شود. پس از گذشت ۲ ساعت از آسیاب، دوغاب به‌دست‌آمده درون آون قرار می‌گیرد تا در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس کاملاً خشک شده و آماده مراحل بعدی شود. در شکل (۲) ریزساختار و توزیع اندازه ذرات پودر ترکیب‌شده، قابل‌مشاهده است.

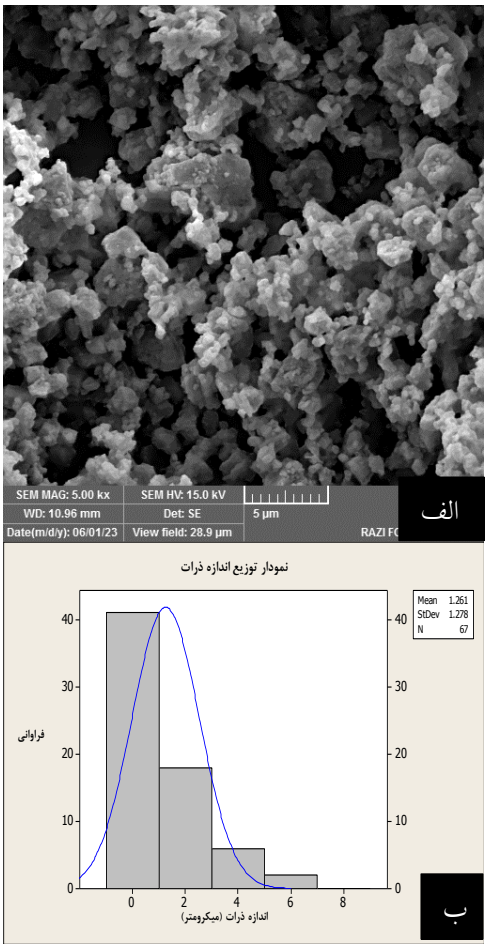
در مرحله دوم، پودر سرامیکی تهیه‌شده، با استفاده از یک همزن سیاره‌ای دوتیغه در دمای ۹۰-۷۵ درجه سلسیوس با پارافین مخلوط شده و درنهایت خوراک موردنظر به‌دست می‌آید. پس از آماده‌سازی خوراک لازم است تا حباب‌های به‌وجودآمده در حین اختلاط از بین برود که برای این کار از یک پمپ خلأ استفاده می‌شود. پس از حباب‌زدایی، خوراک به‌دست‌آمده خنک می‌شود و قبل از سفت شدن کامل، به‌صورت دستی به تکه‌های ۲ تا ۳ سانتی‌متری تقسیم شده و آماده مرحله تزریق می‌شود. در هنگام تزریق این تکه‌ها را داخل مخزن دستگاه تزریق ریخته و ذوب می‌شوند و از آن برای پر کردن قالب استفاده می‌شود.

شکل (۲-الف)، تصویر FESEM از ترکیب پودر زیرکونیا پس از فرایند خشکایش است که با اندازه‌گیری ذرات و رسم نمودار (۲-ب)، میانگین اندازه ذرات، ۱/۲۶۱ میکرومتر به‌دست آمد.

[1] Field Emission Scanning Electron Microscopy
[2] Thermal Gravimetric Analysis

جدول ۳. ترکیب پودر استفاده‌شده

عنصر	زیرکونیا	منیزیا	آلومینا	سیلیس
درصد وزنی	۹۵/۵	۲/۲	۰/۸	۱/۵



شکل ۲. (الف) تصویر FESEM از ترکیب پودر زیرکونیا، (ب) نمودار توزیع اندازه ذرات از ترکیب پودر زیرکونیا

۲-۲-۲- تزریق خوراک

به‌منظور تزریق خوراک زیرکونیا (به‌صورت بوته) از یک قالب آلومینیومی دوتکه که تصاویر آن در شکل (۳) آورده شده است؛ استفاده شد. بدین‌منظور خوراک را به داخل محفظه دستگاه قالب‌گیری تزریقی انتقال داده و دمای آن را بالا می‌برند تا مذاب شود (۱۰۰-۸۰ درجه سلسیوس). سپس با استفاده از فشار هوا (۱/۷-۰/۰ مگاپاسکال) خوراک به داخل قالب آلومینیومی تزریق می‌شود. با سرد شدن قالب، بدنه خامِ تشکیل‌شده، خارج می‌شود. عوامل مختلفی ازجمله ترکیب چسب گرمانرم، نسبت جامد (پودر سرامیکی) به فاز مایع (سیستم چسب)، زمان تزریق مناسب برای پر کردن قالب، فشار تزریق، دمای تزریق، فرایند حذف چسب و زینتر نهایی بر خواص و عملکرد قطعه سرامیکی نهایی اثرگذارند. از بین این پارامترها زمان تزریق (۵-۰ ثانیه)، فشار تزریق (۵-۱ بار) و دمای تزریق (۱۰۰-۷۰ درجه سلسیوس) است. در شکل (٤) فرایند تزریق سرامیک زیرکونیایی به‌صورت طرح‌واره آورده شده است.

۳-۲-۲- فرایند چسب‌زدایی

فرایند چسب‌زدایی قطعات تزریق‌شده به ۳ شکل مختلف قابل‌انجام است:

۱. حرارتی

۲. با استفاده از حلال

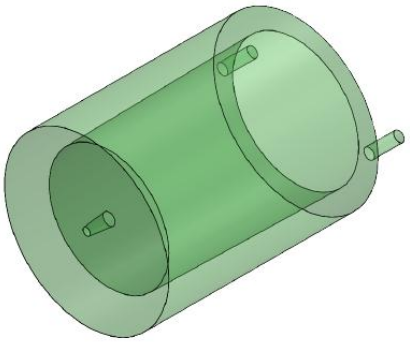
۳. با استفاده از کاتالیست

چسب‌زدایی حرارتی مرسوم‌ترین این روش‌هاست. در این روش حذف چسب باید با سرعت کم انجام شود تا قطعه سرامیکی تحت تنش‌های ناشی از خروج چسب دچار ترک و درنهایت تخریب نشود. به‌منظور جلوگیری از اتفاقات مخرب، فرایند چسب‌زدایی قطعه سرامیکی در بستر یک جاذب انجام می‌شود. بدین‌ترتیب‌که بدنه‌های تزریق‌شده در یک بستر پودر، غوطه‌ور شده و با استفاده از نیروهای موئین، چسب توسط پودر، جذب شده و درنهایت تبخیر می‌شود.

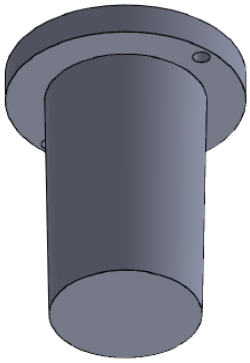
فرایند چسب‌زدایی حرارتی قطعات سرامیکی ساخته-شده به‌روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین، به ٦ مرحله زیر تقسیم می‌شود:

۱) در گرم کردن چسب‌های بر پایه پارافین، اجزای روغنی که بیشتر در پارافین‌های صنعتی مشاهده می‌شود، در دمای ٦٠-٥٠ درجه سلسیوس شروع به خروج می‌کنند که اصطلاحاً به آن تعریق می‌گویند. این مرحله به‌آرامی و با سرعت ۵-۱۰ درجه سلسیوس بر ساعت انجام می‌شود. اگر این مرحله با همین سرعت انجام شود، استحکام مکانیکی قطعه سرامیکی بالاتر خواهد بود.

۲) مرحله بعدیِ گرمایش، دمای ۱۵۰-۱۰۰ درجه سلسیوس است که با سرعت ۱۰-۵ سلسیوس بر ساعت انجام می‌شود که پارافین، ذوب شده و به داخل جاذب حرکت می‌کند و فرایند تجزیه شروع می‌شود. درپایان این مرحله، دما به‌مدت معینی ثابت در نظر گرفته می‌شود تا فرصت کافی برای خروج چسب فراهم شود.

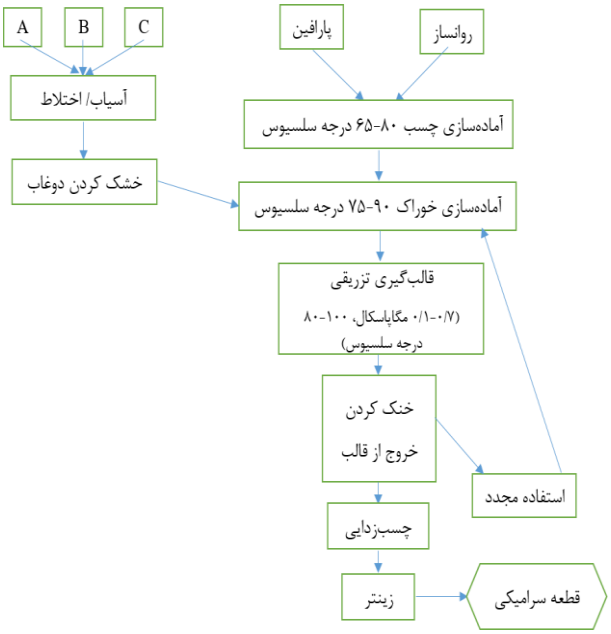


(الف)



(ب)

شکل ۳. قالب دوتکه بوته زیرکونیایی



شکل ٤. طرح‌واره ساخت قطعات زیرکونیایی به‌روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین(Çetinel et al., 2011)

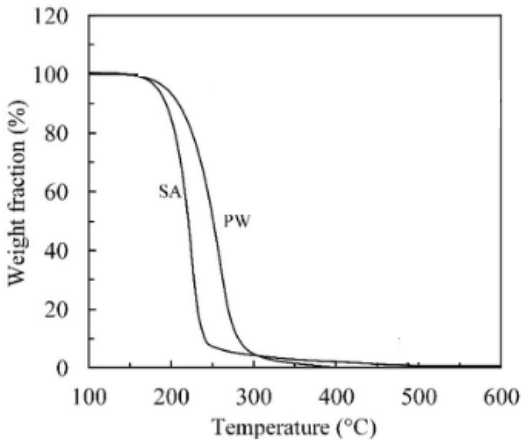
۳) در این مرحله پارافین ذوب‌شده در محدوده دمایی ۱۵۰-۳۰۰ درجه سلسیوس تجزیه شده و درنهایت تبخیر می‌شود. در پایان این مرحله، میزان تجزیه پارافین به ۹۵-۹۰ درصد می‌رسد.

۴) تجزیه هیدروکربن‌های باقی‌مانده در وسط بدنه و سوزاندن آن‌ها در محدوده دمایی ۴۰۰-۳۰۰ درجه سلسیوس رخ می‌دهد. در این مرحله نرخ دما به ۲۰-۱۰ درجه سلسیوس بر ساعت افزایش می‌یابد.

۵) مرحله نهاییِ چسب‌زدایی در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۸۵۰ درجه سلسیوس به‌منظور استحکام‌بخشی به بدنه خام انجام می‌شود.

٦) سرد کردن قطعات بعد از چسب‌زدایی، سریع انجام می‌شود؛ زیرا سرامیک، دارای تخلخلِ کم‌وبیش بالایی است، اما به‌اندازه کافی مستحکم است تا بارهای مکانیکی و حرارتی را تحمّل کند (Çetinel et al., 2011; Gorjan et al., 2014; Zorzi et al., 2003 and Gorjan et al., 2012)

در شکل (۵) نمودار TGA برای پارافین وکس و اسید استئاریک آورده شده است. در محدوده دمایی ۳۰۰-۱۵۰ درجه سلسیوس کم‌وبیش تمامی ترکیب چسب حذف می‌شود و در این محدوده، کنترل دمای چسب‌زدایی برای جلوگیری از ایجاد هرگونه ترک در قطعه امری ضروری است.



شکل ۵. نمودار TGA برای ترکیب چسب PW: پارافین وکس و SA: اسید استئاریک

نمودار حرارتی چسب‌زدایی برای قطعات زیرکونیاییِ بزرگ در مقایسه با قطعات کوچک، بسیار متفاوت است. در شکل (٦) ترک به‌وجودآمده در بوته زیرکونیایی پس از چسب-زدایی، قابل‌مشاهده است. افزایش زمان چسب‌زدایی به‌حدود ۳۰ ساعت، مشکل ترک‌ها را حل کرد.

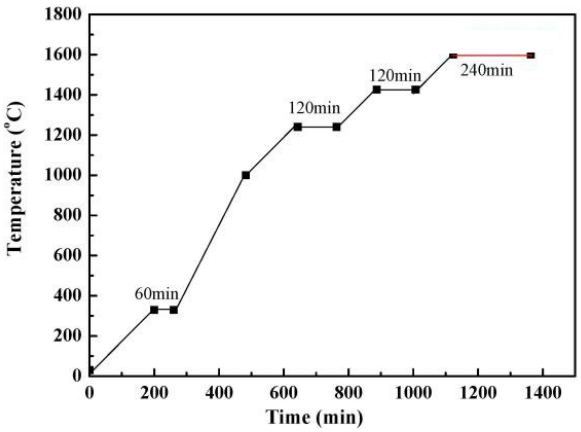


شکل ٦. ترک‌های به‌وجودآمده در حین فرایند چسب‌زدایی

٤-۲-۲- زینتر

هدف از انجام فرایند زینتر تبدیل بدنه فشرده‌شده بعد از چسب‌زدایی به بدنه نهایی است. دمای زینتر قطعات زیرکونیایی بیشتر در محدوده ۱۷۰۰-۱۵۵۰ درجه سلسیوس خواهد بود (Rahaman, 2014).

باتوجه‌به درصد زیرکونیا در بدنه اصلی که ۹۵/۵ است، دمای زینتر آن ۱٦۵۰ درجه سلسیوس انتخاب و در این دما به‌مدت ٤ ساعت نگه داشته شد. در شکل (۷) نمودار حرارتیِ زینتر بوته زیرکونیایی آورده شده است.



شکل ۷. نمودار حرارتیِ زینتر بوته زیرکونیایی (Jiang et al., 2016)

۳- نتایج و بحث

در فرایند قالب‌گیری تزریقی، مؤلّفه‌های فشار، زمان تزریق، دمای تزریق و دمای قالب حائز اهمیت است. ازاین‌رو، به‌منظور قالب‌گیری بهتر باید تمام این مؤلّفه‌ها در حالت بهینه قرار گیرد. درادامه به بررسی تأثیر این عوامل بر شکل‌دهی سرامیک در روش قالب‌گیری تزریقی پرداخته خواهد شد.

۳-۱- تأثیر زمان تزریق بر پر کردن قالب

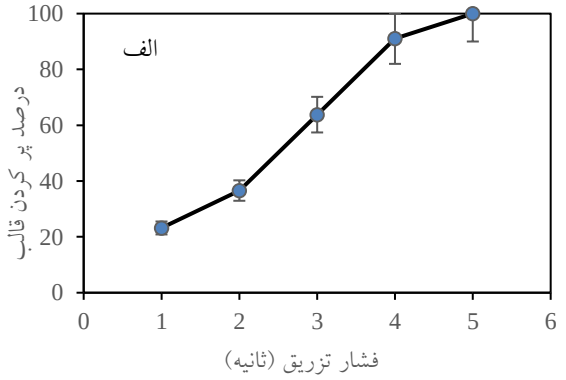
یکی از عوامل مهم در قالب‌گیری تزریقی، زمان نگهداری فشار باد (عامل تزریق) است. اگر زمان انتخاب‌شده کم باشد، خوراک به‌خوبی قالب را پر نمی‌کند و در صورت پر کردن هم مشکلاتی نظیر حفرات، ریزترک‌ها و... را ایجاد خواهد کرد (Gorjan et al., 2014). همان‌طور که در شکل (۸-الف) نشان داده شده است اثر زمان در دما و فشار ثابت موردارزیابی قرار گرفت. با افزایش زمان از ۱ تا ۵ ثانیه، درصد حجمی ماده تزریق‌شده در قالب از حدود ۲۰ به ۱۰۰ درصد افزایش یافت. با افزایش زمان به ۱۰ ثانیه، قطعه به‌شکل نهایی خود بدون هیچ‌گونه حفره، ترک یا خط جوشی[1] خواهد رسید. علت افزایش زمان به ۱۰ ثانیه، وجود یک سری حفره و تخلخل در قطعه در زمان ۵ ثانیه است که با افزایش زمان به ۱۰ ثانیه این مسئله حل شد. افزایش بیش از این مقدار باعث داغ شدن قالب شده و عمل خنک کردن را به‌تعویق می‌اندازد. این اتفاق در نمونه‌سازی خللی ایجاد نخواهد کرد؛ اما در تولید صنعتی به دلیل حجم بالای تولید، باید زمان هر تزریق تا حد ممکن کاهش یابد. بنابراین زمان ۱۵-۱۰ ثانیه برای این قطعه، زمانِ بهینه است. در تصویر (۸-ب) سطح‌مقطع قطعه‌ای که از نظر زمانی بهینه نبوده، قابل‌مشاهده است. حفرات متعددی در این قطعه دیده می‌شود که درنهایت، هرکدام از این حفرات می‌تواند منجر به تخریب نمونه پس از فرایند پخت شود. این مشکل در تصویر (۸-ج) دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده انتخاب درست زمان پر کردن قالب است.

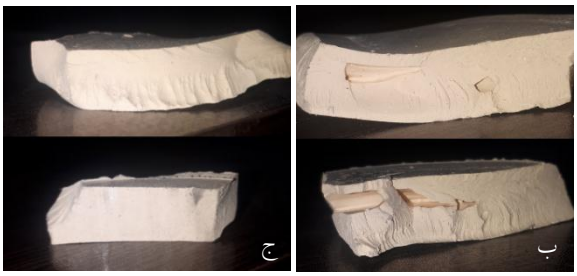
۳-۲- تأثیر فشار تزریق بر چگالی خام (قطعه تزریق‌شده)

افزایش فشار تزریق باعث افزایش سرعت تزریق ماده به داخل قالب شده و درنتیجه قالب سریع‌تر پر خواهد شد

[1] Welding Line

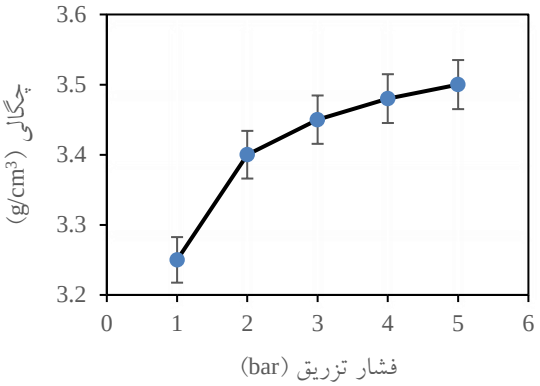
(Sardarian et al., 2017). در قطعات پیچیده، افزایش فشار بر فرایند تزریق اثرگذار خواهد بود. با افزایش فشار تزریق، سرعت انقباض ماده در داخل قالب نیز کاهش یافته و دراین‌صورت قطعه نهایی بدون حفره‌های انقباضی و با چگالی خامِ بالاتر تشکیل می‌شود. بااین‌حال، افزایش فشار تزریق تنها در محدوده ۵-۳ بار مؤثر است و در فشارهای بالاتر، چگالی افزایش نخواهد یافت (Gorjan et al., 2014) (شکل ۹). زمان نگهداری این فشار روی قالب به شکل و مواد اولیه سرامیکی بستگی دارد؛ زمان‌های نگهداری طولانی، بیشتر برای قطعات بزرگ‌تر استفاده می‌شود. اگر زمانی برای نگهداریِ فشار نباشد یا کوتاه باشد، احتمال حضور حفره در قطعه و کاهش چگالی آن وجود دارد. به این پدیده اثر فواره‌ای[1] می‌گویند (Gonzalez-Gutierrez et al., 2012; Medvedovski et al., 2012).





شکل ۸. الف) تأثیر زمان تزریق بر پر کردن قالب در فشار ٤ بار و دمای ۹۰ درجه سلسیوس، ب) وجود حفرات در داخل قطعه (زمان نگهداری: ۵ ثانیه) ج) قطعه بدون‌حفره (زمان نگهداری: ۱۰ ثانیه)

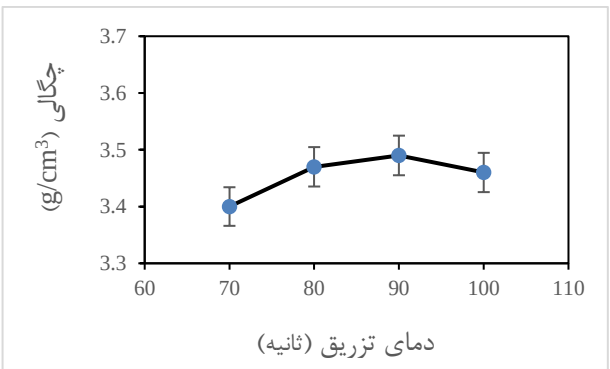
دمای تزریق نیز بر فشار موردنیاز برای پر کردن قالب مؤثر است. جهت تعیین تأثیر فشار بر چگالی خام قطعه، دما ثابت و ۹۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. همچنین زمان نگهداری فشار روی قالب، ۱۰ ثانیه منظور شد.



شکل ۹. تأثیر فشار تزریق بر چگالی قطعه پس از تزریق (۹۰ درجه سلسیوس، ۱۰ ثانیه)

۳-۳- تأثیر دمای تزریق بر چگالی خام (قطعه تزریق‌شده)

افزایش دمای تزریق در جریان‌یابی آن و پر کردن قالب به‌خصوص برای اشکال پیچیده و بزرگ تأثیر مثبت دارد. (Medvedovski et al., 2012; Sardarian et al., 2017). زمانی‌که دمای تزریق از ۷۰ به ۹۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد، درصد تخلخل کاهش یافته و چگالی نمونه خام (تزریق‌شده) افزایش می‌یابد. (Medvedovski et al., 2012) با افزایش دما به ۱۰۰ درجه سلسیوس، پارافین شروع به تبخیر می‌کند و بنابراین، این دما و بالاتر از آن برای انجام تزریق توصیه نمی‌شود. (Medvedovski et al., 2012; Sardarian et al., 2017) همچنین کاهش چگالی در دمای بالای ۹۰ درجه سلسیوس به‌دلیل افزایش سرعت انقباض ماده در داخل قالب، منجر به ایجاد حفره و تخلخل در ماده می‌شود. تأثیر دمای تزریق بر چگالی بدنه تزریق‌شده در نمودار شکل (۱۰) قابل‌مشاهده است.

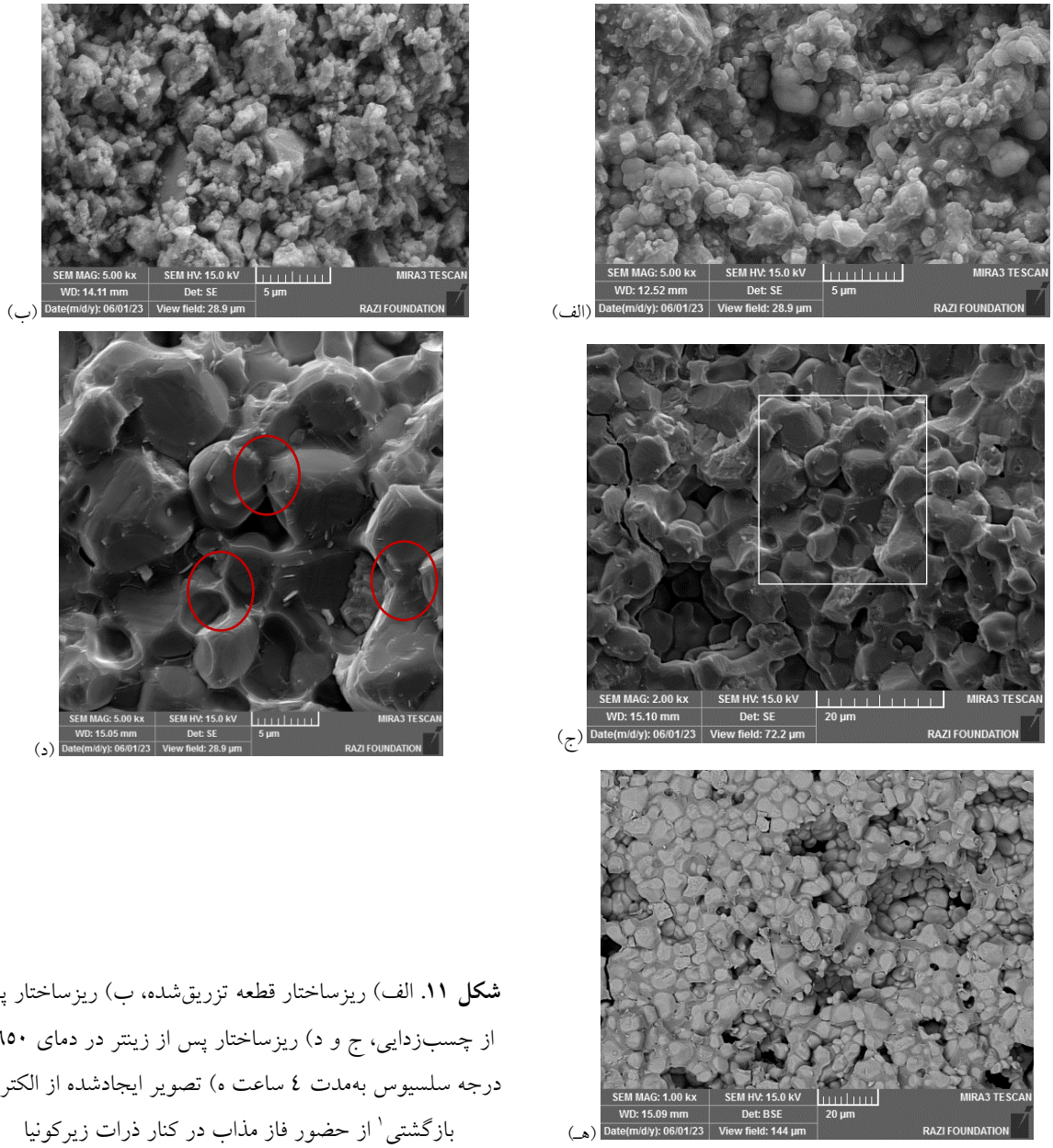


شکل ۱۰. تأثیر دمای تزریق بر چگالی قطعه پس از تزریق (فشار ۵ بار، ۱۰ ثانیه)

[1] Jetting effect

۳-٤- ریزساختار

در شکل (۱۱)، ریزساختار نمونه تزریق‌شده زیرکونیایی (الف)، نمونه زیرکونیایی پس از چسب‌زدایی (ب) و نمونه زیرکونیایی پس از زینتر در دمای ۱٦٥۰ درجه سلسیوس به‌مدت ٤ ساعت (ج)، قابل‌مشاهده است. در تصویر (۱۱-الف) فاز چسبنده پارافین که ذرات زیرکونیا را در کنار هم نگه‌داشته، مشاهده می‌شود. با توجه به تصاویر (۱۱-الف و ب) و گرد بودن بیشتر ذرات و همچنین به‌هم‌پیوستگی بیشتر آن‌ها در تصویر (۱۱-الف)، حضور فاز چسبنده قابل‌ملاحظه است. در تصویر (۱۱-ب) نمونه‌ای خام و بدون‌چسب مشاهده می‌شود که ذرات زیرکونیا و افزودنی‌های دیگر در برخی نقاط به‌هم متصل‌اند که اتصال ضعیفی است. در تصویر (۱۱-ج)، به‌کمک تشکیل فاز مذاب (ترکیب منیزیا، آلومینا و سیلیس) در فرایند زینتر و تشکیل مناطق گلویی‌شدن (مناطق قرمزرنگ در تصویر ۱۱-د)، ذرات زیرکونیا در کنار هم قرار می‌گیرند و اتصال محکمی برقرار می‌کنند. حضور منیزیا با ایجاد فاز انتقالی شیشه‌ای باعث آرایش بهتر، فشردگی مؤثرتر ذرات و بهبود چگالی می‌شود (Garrido et al., 2004). در تصویر (۱۱-ه) نیز تشکیل مناطقی که دور ذرات زیرکونیا را به‌وسیله تشکیل فاز مذاب پر کرده‌اند، قابل‌مشاهده است. همچنین مقایسه بین دو تصویر (۱۱-ب و ج) نشانگر رشد بیشتر دانه‌ها و به‌هم‌پیوستگی آن‌ها در تصویر (ج) نسبت به (ب) است.



شکل ۱۱. الف) ریزساختار قطعه تزریق‌شده، ب) ریزساختار پس از چسب‌زدایی، ج و د) ریزساختار پس از زینتر در دمای ۱٦٥۰ درجه سلسیوس به‌مدت ٤ ساعت ه) تصویر ایجادشده از الکترون بازگشتی[1] از حضور فاز مذاب در کنار ذرات زیرکونیا

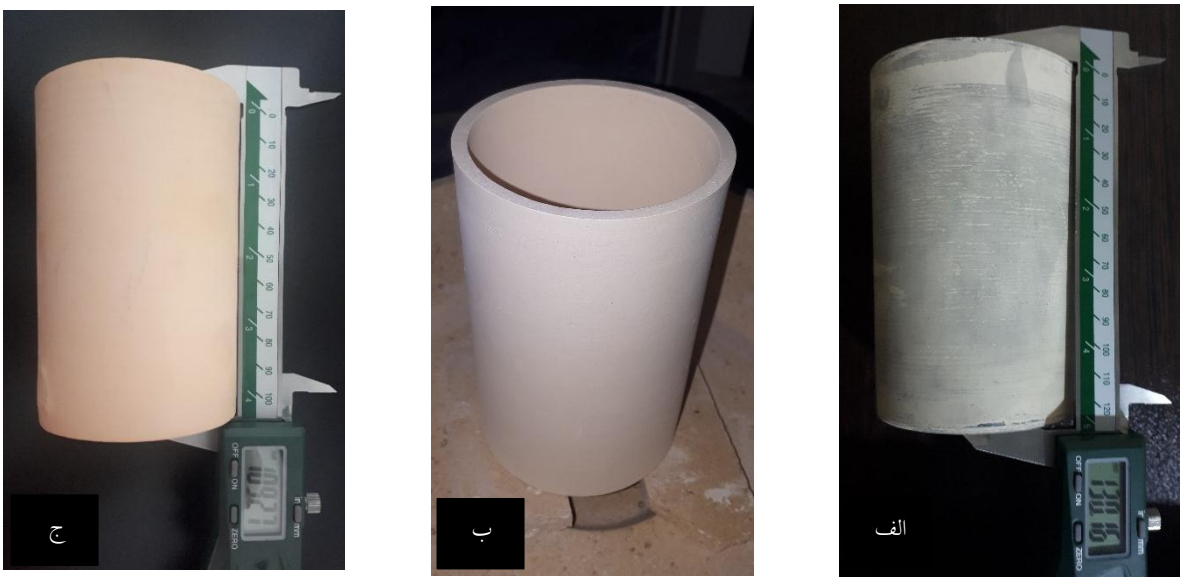
[1] Backscattered electron

۵-۳- خواص اندازه‌گیری‌شده

خواص بوته زیرکونیایی ساخته‌شده در این پژوهش نظیر چگالی خام (قطعه تزریق‌شده)، چگالی قطعه زینترشده، تخلخل ظاهری و انقباض خطی اندازه‌گیری شد (جدول ۳). باتوجه‌به جذب آب نزدیک به صفر قطعه زیرکونیایی و وجود ۱۸/۵ درصد تخلخل ظاهری؛ درصد تخلخل باز در قطعه، نزدیک به صفر بوده و همه حجم تخلخل‌ها، به تخلخل بسته تعلق دارد. همچنین درصد انقباض خطی نمونه‌ها حدود ۱۹ درصد است که برای قطعات بزرگ جهت جلوگیری از ترک، باید نمودار حرارتی زینتر با شیب کمتری دنبال شود؛ به‌خصوص که در قطعات زیرکونیایی در محدوده دمایی ۱۲۴۰-۱۰۰۰ درجه سلسیوس، تغییر حجم ناگهانی ٤/٥ درصد مشاهده شد که سرعت افزایش دما در این محدوده باید حداکثر ۹۰ درجه سلسیوس بر ساعت باشد (Jiang et al., 2016; Yoon et al., 2014). از نظر چگالی حجمی[1] و تخلخل ظاهری، بوته ساخته‌شده به‌روش قالب‌گیری تزریقی با فشار پایین مشابهت خوبی با بوته ساخته‌شده به‌روش پرس ایزواستاتیک سردِ ساخته‌شده توسط شرکت Zircoa با شناسه ۳۰۰۱ [شرکت زیرکوآ] دارد. تصاویر بوته زیرکونیایی در حالت تزریق‌شده، چسب‌زدایی‌شده و زینترشده در شرایط بهینه در شکل (۱۲) قابل‌مشاهده است.

جدول ۳. خواص بوته زیرکونیایی ساخته‌شده در این پژوهش

خواص موردنظر	چگالی حجمی قطعه تزریق‌شده (g/cm^3)	چگالی حجمی قطعه زینترشده (g/cm^3)	جذب آب (درصد)	تخلخل ظاهری	انقباض خطی (درصد)
بوته زیرکونیایی ساخته‌شده در این پژوهش	۳/٤٥ ± ۰/۲	٤/٥۰ ± ۰/۱	نزدیک به صفر	۱۸/۵ ± ۰/۵	۱۸/۸ ± ۰/۵
بوته زیرکونیایی با شناسه ۳۰۰۱ شرکت Zircoa	-	٤/٥۰	-	٪۱۸	-



شکل ۱۲. بوته الف) تزریق‌شده، ب) چسب‌زدایی‌شده و ج) زینترشده

٤- نتیجه‌گیری

در این مقاله مؤلّفه‌های مؤثر بر روش قالب‌گیری تزریقی در فشار پایین برای شکل‌دهی بوته زیرکونیایی با ابعاد ۷۵×۸۵×۱۳۰ میلی‌متر (ارتفاع× قطر خارجی× قطر داخلی) و با حجم ۱۹۸/۳٤ سانتی‌مترمکعب (تقریباً دوبرابر بیشترین حجم قابل‌تزریق) موردبررسی قرار گرفت. مشاهده شد، این مؤلّفه‌ها

[1] Bulk Density

بر خواص نهایی قطعات ازجمله چگالی آن‌ها مؤثر هستند. همچنین مشخص شد که اثر فواره‌ای (Jetting effect) باعث ایجاد حفرات و تخلخل‌ها در قطعات تزریق‌شده، می‌شود و درنتیجه چگالی قطعات تزریق‌شده را کاهش می‌دهد. بهترین نتایج، در دمای تزریق ۹۰-۸۰ درجه سلسیوس، فشار تزریق ۵-۳ بار و زمان تزریق ۱۵-۱۰ ثانیه به‌دست آمد. درنهایت بوته سرامیکی زیرکونیایی ساخته‌شده در این پژوهش ازلحاظ چگالی حجمی و تخلخل ظاهری با بوته زیرکونیایی ساخت شرکت Zircoa با شناسه ۳۰۰۱ مشابهت خوبی داشت.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از شرکت نوگرا سرام فناور به‌دلیل استفاده از امکانات آزمایشگاهی آن، کمال قدردانی را دارند.

مراجع

1. Ikuma, Y., Yoshimura, A., Ishida, K., & Komatsu, W. (1986). Phase transformation and toughening in MgO dispersed with ZrO_2. In Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Springer. 295-304. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4613-2233-7_22
2. Muccillo, E.N.S., Tadokoro, S.K., & Muccillo, R. (2004). Physical characteristics & sintering behavior of MgO-doped ZrO_2 nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 301-305. https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000034742.45278.2f
3. Imran, A., Alam, S., Irfan, M., & Farooq, M. (2015). Micro Structural Study of Plasma-sprayed Zirconia-CaO Thermal Barrier Coatings, *Materials Today: Proceedings*, 2(10), 5318-5323. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.043
4. Chen, C.C., Cheng, W.Y., Lu, S.Y., Lin, Y.F., Hsu, Y.J., Chang, K.S., Kang, C.H., & Tung, K. L. (2010). Growth of zirconia and yttria-stabilized zirconia nanorod arrays assisted by phase transition, *CrystEngComm*, Vol 12(11), 3664-3669. http://dx.doi.org/10.1039/c000728e
5. Duh, J. G., Dai, H. T., & Hsu, W. Y. (1988). Synthesis & sintering behaviour in CeO_2-ZrO_2 ceramics, *Journal of Materials Science*, 23(8), 2786-2791 .https://doi.org/10.1007/BF00547451
6. Suk, M. O., & Park, J. H. (2009). Corrosion behaviors of zirconia refractory by CaO-SiO_2-MgO- CaF_2 slag, *Journal of the American Ceramic Society*, 92(3), 717-723. http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02905.x
7. Koley, S., Ghosh, A., Sahu, A.K., Tewari, R., & Suri, A. K. (2011). Correlation of compaction pressure, green density, pore size distribution and sintering temperature of a nano-crystalline 2Y-TZP-Al_2O_3 composite. *Ceramics International*, 37(3), 731-739. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.003
8. Farmer, S., C., Schoenlein, L. H., & Heuer. A. H. (1983). Precipitation of $Mg_2Zr_5O_{12}$ in MgO- Partially- Stabilized ZrO_2, *Journal of the American Ceramic Society*, 66(7), c107-c109. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10600.x
9. Rak, Z.S. (2000). Advanced shaping techniques in advanced ceramics. In CFI (Ceramic Forum International/Berichte der DKG) (Vol. 77). Available from: http://zircoa.com/product.coarse.grain/crucible.zirconia.html
10. Leverkoehne, M., Coronel-Hernandez, J., Janssen, R., Claussen, N., Dirscherl, R., & Gorlov, I. (2001). Novel Binder System Based on Paraffin- Wax for Low- Pressure Injection Molding of Metall–Ceramic Powder Mixtures, *Advanced Engineering Materials*, 3(12), 995-998 .http://dx.doi.org/10.1002/1527-2648(200112)3:12%3C995::AID-ADEM995%3E3.0.CO;2-D
11. Nogueira, R., et al., "Low-Pressure Injection Molding of Alumina Ceramics Using a Carnauba Wax Binder: Preliminary Results", ***Journal of Key Engineering Materials***, Vol 189-191, (2001), 67-72. http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.189-191.67
12. Bauer, W., & Knitter. R. (2002). Development of a Rapid Prototyping Process Chain for the Production of Ceramic Microcomponents. *Journal of Materials Science*, 37, 3127-3140 . http://dx.doi.org/10.1023/A:1016150126206
13. Knitter, R., Bauer, W., Göhring, D., & Haußelt, J. (2001). Manufacturing of ceramic microcomponents by a rapid prototyping process chain. *Advanced Engineering Materials*, 3(1-2), 49-54. https://doi.org/10.1002/1527-2648(200101)3:1/2<49::AID-ADEM49>3.0.CO;2-H
14. 14. Krindges, I., Andreola, R., Perottoni, C. A., & Zorzi, J. E. (2008). Low- pressure injection molding of ceramic springs. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5(3), 243-248. http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02226.x
15. Gadow, R., Kern, F, (2014), Comprehensive Hard Materials (pp.207- 230), Chapter: Advanced Manufacturing of Hard Ceramics, Elsevier, Sarin, V.k. 10.1016/B978-0-08-096527-7.00025-8. Zircoa. zirconia crucible. Available from: http://zircoa.com/product.coarse.grain/crucible.zirconia.html.
16. Çetinel, F.A., Bauer, W., Knitter, R., & Haußelt, J. (2011). Factors affecting strength and shape retention of zirconia micro bending bars during thermal debinding. *Ceramics International*, 37(7), 2809-2820. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.076
17. Çetinel, F.A., & Bauer. W. (2013). Ceramic micro parts. Part 2: Process-related factors influencing surface finish & shape retention during thermal debinding. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 33(15-16), 3135-3144 https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.019
18. Gorjan, L., Kosmač, T., & Dakskobler, A. (2014). Single-step wick-debinding and sintering for powder injection molding, *Ceramics International*, 40(1), Part A, 887-891. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.083
19. Zorzi, J.E., C.A. Perottoni., & Da Jornada. J.A.H. (2003). A new partially isostatic method for fast debinding of low-pressure injection molded ceramic parts. *Materials Letters*, 54(24-25), 3784-3788. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00179-4
20. Gorjan, L., Dakskobler, A., & Kosmač, T. (2012). Strength evolution of injection- molded ceramic parts during wick-debinding, *Journal of the American Ceramic Society*, 95(1), 188-193 .https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04872.x
21. Rahaman, M.N. (2017). *Ceramic processing and sintering* (Vol. 1). CRC press. https://doi.org/10.1201/9781315274126
22. Jiang, L., Guo, S., Bian, Y., Zhang, M., & Ding, W. (2016). Effect of sintering temperature on mechanical properties of magnesia partially stabilized zirconia refractory. *Ceramics International*, 42, 10593-10598. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.136
23. Sardarian, M., Mirzaee, O., & Habibolahzadeh. A. (2017). Mold filling simulation of low pressure injection molding (LPIM) of alumina: Effect of temperature and pressure, *Ceramics International*, 43(1), 28-34. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.224
24. Gonzalez-Gutierrez, J., Stringari, G.B., & Emri, I. (2012). Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. *Some critical issues for injection molding*, 65-88. https://doi.org/10.5772/38070
25. Medvedovski, E., & Peltsman. M. (2012). Low pressure injection moulding mass production technology of complex shape advanced ceramic components. *Advances in Applied Ceramics*, 111(5-6), http://dx.doi.org/10.1179/1743676112Y.0000000025
26. Garrido, L.B., & Aglietti, E.F. (2004). Reaction-sintered mullite–zirconia composites by colloidal processing of alumina–zircon–CeO_2 mixtures, *Materials Science & Engineering: A*, 369(1-2), 250-257 .https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.024
27. Yoon, S., Van Tyne, C.J., & Lee. H. (2014). Effect of alumina addition on the microstructure & grain boundary resistance of magnesia partially-stabilized zirconia, *Current Applied Physics*, 14(7), 922-927. https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.04.010

Journal of Advanced Materials and Technologies

Journal Homepage: www.jamt.ir

Materials and Energy Research Center

MERC

Original Research Article - Extended Abstract

Production and Characterization of Hypoeutectic Al-Si Matrix Composite Reinforced with Metallic Glass Particles

Mohammad Reza Rezaei [1*], Reza Nazemnezhad [2], Erfan Khanmohammadi [3]

[1] *Assistant Professor, School of Engineering, Damghan University, Damghan, Semnan, Iran*
[2] *Associated Professor, School of Engineering, Damghan University, Damghan, Semnan, Iran*
[3] *Bachelor of Science, School of Engineering, Damghan University, Damghan, Semnan, Iran*

*Corresponding Author's Email: m.r.rezaei@du.ac.ir (M. R. Rezaei)

Paper History:
Received: 2023-06-09
Revised in revised form: 2023-07-16
Scientific Accepted: 2023-11-07

Keywords:
Hypoeutectic Al-Si Matrix Composite
FMG Particles
SPS
Microstructure
Mechanical Properties

Abstract In the present study, an aluminum-silicon hypoeutectic alloy matrix composite reinforced with metallic glass particles was produced through Powder Metallurgy (PM) method. In the first step, the synthesized matrix powder particles with Al-11wt%Si composition were mixed with Fe-based Metallic Glass (FMG) particles as the reinforcements. In the next step, Spark Plasma Sintering (SPS) method was employed to produce composite bulk parts. For comparison, pure aluminum powder particles were sintered under the same conditions. The phase studies confirmed some alterations in the intensity and diffraction angle of crystalline peaks for the composite compared to pure aluminum. Moreover, they remarked a change in the location of the amorphous hump in the XRD pattern of composite, compared to its former location in the amorphous powder particles. Further analysis of the XRD patterns proved the solubility of a large portion of silicon in the aluminum. Microstructural studies, along with quantitative analysis, indicated the homogenous distribution of the FMG particles and undissolved silicon particles in the aluminum matrix. The yield and compressive strength values of the composite sample were obtained as 165 and 289 MPa, respectively, showing a significant increase compared to the pure aluminum sample. Finally, the contributions of different strengthening mechanisms to the enhancement of the composite strength was elaborated.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.401190.1281 URL: https://www.jamt.ir/article_182554.html

1. INTRODUCTION

In contemporary applications, metallic glass particles are increasingly employed as reinforcements within the matrix of metal matrix composites (Zhai et al., 2022; Xie et al., 2020). These materials boast exceptional properties including high hardness and remarkable fracture toughness (Rezaei et al., 2019). These attributes, combined with the disordered metallic structure, rendered them suitable replacements for conventional reinforcements, contributing to the enhanced the mechanical performance of composite matrices. Previous studies have demonstrated the establishment of sound and perfect matrix/reinforcement interfaces between metallic glass particles and matrices in various metal matrix composites (Guan et al., 2020). Metallic glass particles also exhibit an interesting Newtonian viscous flow behavior in their super-cooled liquid region (Jayalakshmi et al., 2015). allowing them to serve as binders during the sintering process. Another method for enhancing the mechanical properties of composites is to modify the microstructure of the matrix phase. This modification includes grain refinement, alteration to the chemical composition, and phase characteristics of the matrix. Such modifications have been implemented through various methods namely heat treatment, mechanical operations such as shot peening, and addition of special alloying elements to the composition, as shown in several research studies (Fathy et al., 2015; Tang et al., 2023). With these considerations, it can be anticipated that combination of the two afore-mentioned methods, i.e., selection of appropriate metallic glass reinforcements and modification of the chemical composition of the matrix phase, will lead to an improvement in the strength of aluminum matrix composites. Therefore, in the present study, an Al-Si

Please cite this article as: Rezaei, M.R., Nazemnezhad, R., Khanmohammadi, E., "Production and Characterization of Hypoeutectic Al-Si Matrix Composite Reinforced with Metallic Glass Particles", ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, Vol. 12, No. 3, (2023), 79-91. https://doi.org/10.30501/jamt.2023.401190.1281

2783-0829/© 2023 The Author(s). Published by MERC.
This is an open access article under the CC BY license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

hypoeutectic alloy matrix composite reinforced with metallic glass particles was developed for the first time. Subsequently, the microstructural and phase studies were conducted, and their relationship with mechanical properties was analyzed. Finally, the role of influential strengthening mechanisms in enhancing the strength of the composite was examined.

2. MATERIALS AND METHODS

The matrix alloy powder, with a nominal composition of Al-11Si (wt%), was prepared through the mechanical alloying process via high energy ball milling of pure aluminum powder and pure silicon powder. The rotation speed and ball-to-powder weight ratio were set at 300 rpm and 8, respectively. Ball milling was conducted for 10 hours under an Ar atmosphere, and stearic acid was used as a process control agent. To produce Fe75Si15B5Zr5 Metallic Glass (FMG) reinforcing particles, the powder particles of the constituent elements in appropriate weight percentages underwent ball milling process. The ball-to-powder weight ratio and rotation speed were 15 and 300 rpm, respectively. Milling was then performed in a wet medium (toluene) for 30 hours. Then, the produced matrix alloy powder and FMG particles were blended in a horizontal low energy mill. The volume percentages of the matrix powder and FMG powder were measured as 90 and 10, respectively. Blending was done for two hours at the speed of 100 rpm. Later, Spark Plasma Sintering (SPS) process was employed to consolidate composite powder particles. Given the temperature range of the super-cool region for Fe75Si15B5Zr5 particles (between 580 and 600°C) (Neamţu et al., 2016) and according to the Al-Si phase diagram, the temperature range of the two-phase region for Al-11Si alloy is between 577 and 650°C at the sintering temperature of 585°C. The heating rate and applied pressure were set at 50 °C/min and 40 MPa, respectively. To facilitate comparison, pure aluminum powder was also sintered under the same conditions. The microstructure and phase investigations of the samples were conducted using the FESEM and X-Ray Diffraction (XRD) analysis. The mechanical properties of the samples were determined through a uniaxial compression test at the strain rate of $1x10^{-3}s^{-1}$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD pattern of the composite and pure aluminum is depicted in Figure 1 (a). The magnified diffraction pattern is also shown in Figure 1(b). In Figure 1 (a), the crystal peaks related to the aluminum phase are observed in both pure Al and composite samples. A closer examination of the diffraction patterns reveals the lower intensity of crystalline peaks in the composite sample peaks compared to pure aluminum. Additionally, the crystalline peaks of the composite sample shifted to higher angles than those of pure Al. These changes result from the application of severe plastic deformation on the matrix powder particles during high-energy ball milling. According to Figure 1 (b), the broad hump attributed to the FMG phase remains unchanged in the composite sample, indicating the preservation of the amorphous nature of the reinforcing particles during the sintering process. A detailed examination of the XRD patterns reveals a small shift in the location of the broad hump to higher angles (Figure 1 (b)). The displacement of the hump of the amorphous phase to higher angles shows a decrease in the distance between the nearest atomic neighbors in the structure of glass particles (Guo et al., 2002). The reduction of the distance between atoms occurs due to structural dilatation as a result of imposed pressure at high temperatures during the SPS process.

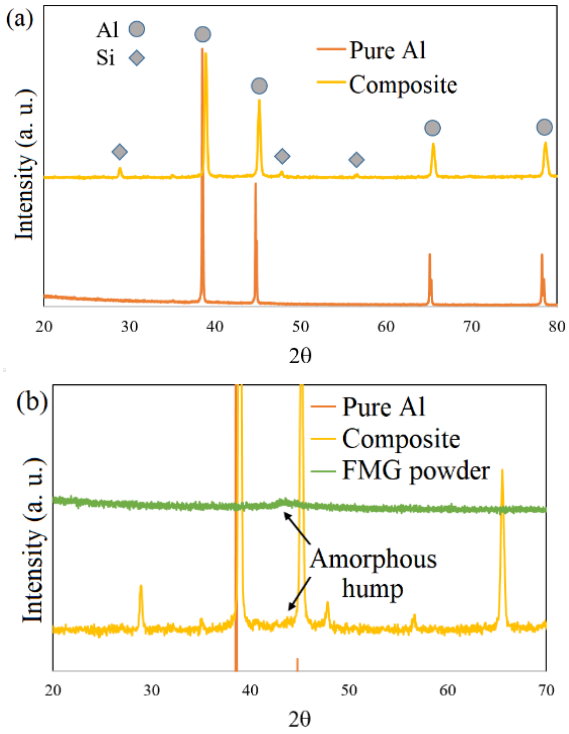


Figure 1. XRD patterns for (a) various samples (b) the same patterns in higher magnification.

Figure 2 shows the FMG particles and undissolved silicon particles homogenously distributed in the matrix of the composite sample. A small portion of silicon added to aluminum in the mechanical alloying process does not enter the solid solution, which is visible as the free silicon particles in the microstructure. In addition, the black areas in the micrograph represent the microstructural porosities. These porosities form during the SPS process due to the decreased compressibility of aluminum powder particles caused by the mechanical alloying process.

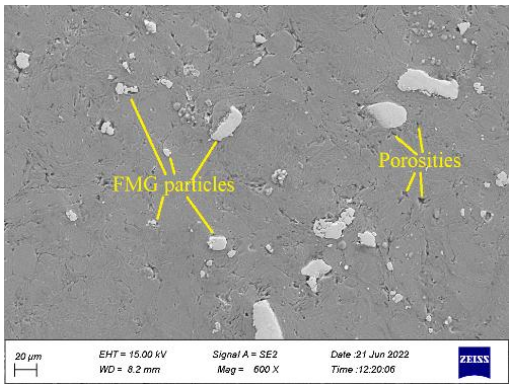


Figure 2. FESEM micrograph of the composite sample.

The engineering stress-strain curves obtained from the uniaxial pressure test for different samples are depicted in Figure 3. According to this figure, the yield strength of the composite sample is higher than the pure aluminum sample, indicating an increase of about 3.5 times caused by three factors:

1- Mechanical alloying of the matrix powder particles

2- Dissolution of silicon in the aluminum structure and formation of the solid solution

3- Presence of FMG and undissolved silicon particles in the composite matrix

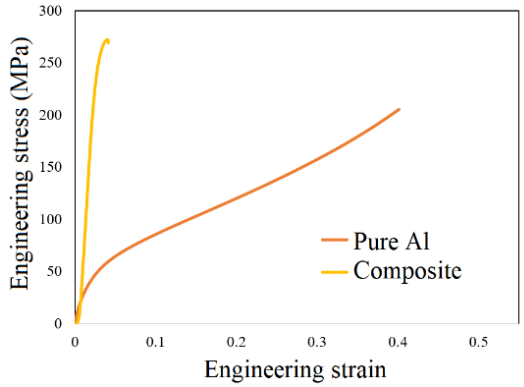


Figure 3. Representative compressive stress-strain curves for different samples.

4. CONCLUSION

In the present study, an Al-11Si hypereutectic alloy matrix composite reinforced with FMG particles was successfully produced via powder metallurgy method. It was found that the amorphous structure of the FMG particles was preserved during the production process with some structural dilatation. The microstructural observations confirmed the homogenous distribution of FMG and undissolved Si particles in the matrix of developed composite. The yield strength and compressive strength of the produced composite were 165 and 289 MPa, respectively, which showed a significant increase compared to that in pure aluminum. Such increase can be attributed to the changes of matrix chemical composition and addition of reinforcements to the composite matrix as well.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Damghan University for their support throughout this research.

6. REFERENCES

1. Fathy, A., Omyma, E. K., & Mohammed, M. M. (2015). Effect of iron addition on microstructure, mechanical and magnetic properties of Al-matrix composite produced by powder metallurgy route. ***Transactions of Nonferrous Metals Society of China***, 25(1), 46-53. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63577-4
2. Guan, H. D., Li, C. J., Gao, P., Yi, J. H., Bao, R., Tao, J. M., ... & Feng, Z. X. (2020). Fe-based metallic glass particles reinforced Al-7075 matrix composites prepared by spark plasma sintering. ***Advanced Powder Technology***, 31(8), 3500-3506. https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.06.038
3. Guo, X. Q., Louzguine, D. V., Yamaura, S., Ma, L. Q., Sun, W., Hasegawa, M., & Inoue, A. (2002). Hydrogen absorption in Ti–Zr–Ni–Cu amorphous alloy. Materials Science and Engineering: A, 338(1-2), 97-100. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00091-6
4. Jayalakshmi, S., & Gupta, M. (2015). Metallic amorphous alloy reinforcements in light metal matrices. ***Cham: Springer International Publishing***. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15016-1
5. Neamțu, B. V., Chicinaş, H. F., Marinca, T. F., Isnard, O., Chicinaş, I., & Popa, F. (2016). Synthesis of amorphous Fe75Si20− xMxB5 (M= Ti, Ta, Zr) via wet mechanical alloying and its structural, thermal and magnetic characterisation. Advanced Powder Technology, 27(2), 461-470. https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.01.027
6. Rezaei, M. R., Shabestari, S. G., & Razavi, S. H. (2019). Investigation on equal-channel angular pressing-induced grain refinement in an aluminum matrix composite reinforced with Al-Cu-Ti metallic glass particles. ***Journal of Materials Engineering and Performance***, 28, 3031-3040. https://doi.org/10.1007/s11665-019-04059-2
7. Tang, Y., Liu, C., Liu, J., Zhang, C., Chen, H., Shi, Q., ... & Chen, Z. (2023). Improving the ductility of Al matrix composites through bimodal structures: Precise manipulation and mechanical responses to coarse grain fraction. Materials Science and Engineering: A, 875, 145139. https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145139
8. Xie, M. S., Suryanarayana, C., Zhao, Y. L., Zhang, W. W., Yang, C., Zhang, G. Q., ... & Wang, Z. (2020). Abnormal hot deformation behavior in a metallic-glass-reinforced Al-7075 composite. ***Materials Science and Engineering: A***, 785, 139212. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139212
9. Zhai, J. T., Gao, W. J., Dong, H. K., Hu, Y. C., Zhang, T., Zhu, X. G., ... & Liu, L. H. (2022). Novel metal matrix composites reinforced with Zr-based metallic glass lattices. ***Applied Materials Today***, *29*, 101649. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101649

فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته

Journal Homepage: www.jamt.ir

مقاله کامل پژوهشی

ساخت و مشخصه‌یابی کامپوزیت زمینه آلیاژ هایپویوتکتیک آلومینیوم-سیلیسیوم تقویت‌شده با ذرات آمورف

محمدرضا رضائی[1*]، رضا ناظم نژاد[2]، عرفان خانمحمدی[3]

[1] استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه دامغان، دامغان، سمنان، ایران

[2] دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه دامغان، دامغان، سمنان، ایران

[3] دانشجوی کارشناسی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه دامغان، دامغان، سمنان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۳/۱۹

دریافت نسخهٔ اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۴/۲۵

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۸/۱۶

کلیدواژه‌ها:

کامپوزیت زمینه آلیاژ هایپویوتکتیک،

ذرات آمورف،

زینتر به کمک قوس پلاسما،

ریزساختار،

خواص مکانیکی

چکیده در پژوهش حاضر، کامپوزیت زمینه آلیاژ هایپویوتکتیک آلومینیوم-سیلیسیوم با تقویت‌کننده ذرات آمورف به‌روش متالورژی پودر تولید شد. در مرحله اوّل، ذرات پودر زمینه با ترکیب آلیاژ هایپویوتکتیک (۱۱ درصد وزنی) Al-Si، با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شد. سپس، پودر زمینه و تقویت‌کننده ذرات آمورف پایه آهن (Fe-based metallic glass (FMG)) باهم مخلوط شدند. درادامه، جهت تولید قطعات حجیم کامپوزیتی از روش تف‌جوشی به‌کمک قوس پلاسما (SPS) استفاده شد. برای مقایسه، ذرات پودر آلومینیوم خالص نیز در شرایط مشابه تف‌جوشی شدند. مشخصه‌یابی نمونه‌های آلومینیوم خالص و نمونه کامپوزیتی تولیدشده شامل بررسی تغییرات فازی، بررسی‌های ریزساختاری، مقدار تخلخل‌ها و خواص مکانیکی انجام شد. بررسی‌های فازی نشان‌دهنده تغییر شدت و زاویه پراش قله‌های کریستالی نمونه کامپوزیتی نسبت به آلومینیوم خالص بود. انجام فرایند تف‌جوشی تغییری در ساختار ذرات آمورف به‌وجود نیاورد. همچنین، مکان برآمدگی فاز آمورف در نمونه کامپوزیتی نسبت به مکان برآمدگی ذرات پودر آمورف اولیه تغییر کرد. حلالیت بخش زیادی از سیلیسیوم در ساختار آلومینیوم هم با تحلیل الگوهای فازی به‌اثبات رسید. بررسی‌های ریزساختاری به‌همراه تحلیل کمّی صورت‌گرفته نشانگر توزیع مناسب ذرات تقویت‌کننده آمورف و ذرات حل‌نشده سیلیسیوم در زمینه آلومینیوم بود. استحکام تسلیم و استحکام فشاری نمونه کامپوزیتی به‌ترتیب ۱۶۵ و ۲۸۹ مگاپاسکال تعیین شد که افزایش قابل‌توجهی را نسبت به آلومینیوم خالص نشان داد. درپایان، سازوکارهای استحکام‌بخشی مؤثر در افزایش استحکام، موردبحث قرار گرفتند.

https://doi.org/10.30501/jamt.2023.401190.1281 URL: https://www.jamt.ir/article_182554.html

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی به‌دلیل دارا بودن خواص مناسب مانند چگالی کم، استحکام و مقاومت شیمیایی روبه‌گسترش است (Ghasali et al., 2013; Xu et al., 2023; Yang et al., 2023). مهم‌ترین روش‌های تولید این نوع کامپوزیت‌ها فرایندهای مذاب مانند ریخته‌گری و فرایندهای جامد مانند متالورژی پودر هستند (Xie et al., 2021; Yadav et al., 2022). در فرایند متالورژی پودر به‌دلیل عدم وقوع تغییر حالت فیزیکی (ذوب و انجماد)، عیوب انجمادی در ساختار تشکیل نمی‌شوند.

تقویت‌کننده‌های متعارف برای کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی، مواد کربنی مانند گرافن، نانولوله‌های کربنی و مواد سرامیکی مانند اکسید آلومینیوم و کاربید سیلیسیوم هستند

*عهده‌دار مکاتبات: محمدرضا رضائی

نشانی: ایران، سمنان، دامغان، میدان سعدی، دانشگاه دامغان، دانشکده فنی و مهندسی، تلفن/دورنگار: ۹۸۲۳۳۵۲۲۰۴۱۴ +

پیام نگار: m.r.rezaei@du.ac.ir

(Alizadeh et al., 2020; Lin et al., 2023; Xie et al., 2022; Zou et al., 2023)؛ اما سازگاری نامناسب تقویت‌کننده مرسوم با زمینه کامپوزیت به‌دلیل طبیعت متفاوت آنها (ساختار کووالانت یا یونی ذرات تقویت‌کننده) با زمینه فلزی، باعث تشکیل فصل مشترک‌های نامناسب و ضعیف بین زمینه و ذرات تقویت‌کننده می‌شود (Rezaei et al., 2022). همچنین، احتمال وقوع واکنش‌های فصل‌مشترکی و تشکیل ترکیبات اغلب ترد و مخرب بر خواص کامپوزیت را نباید نادیده گرفت (Jayalakshmi & Gupta, 2015). امروزه ذرات آمورف فلزی یا فلزات شیشه‌ای[1] به‌عنوان تقویت‌کننده در زمینه کامپوزیت های زمینه فلزی استفاده می‌شوند (Xie et al., 2020; Zhai et al., 2022). ازجمله ویژگی‌های این مواد می‌توان به‌سختی بالا و حد الاستیک[2] قابل‌توجه اشاره کرد (Rezaei et al., 2019). این ویژگی‌ها در کنار ساختار فلزی و سازگار با زمینه، آنها را به انتخابی مناسب و قابل‌جایگزین با تقویت‌کننده‌های رایج جهت تقویت زمینه کامپوزیت تبدیل کرده است. ونگ[3] و همکاران (Wang et al., 2014)، کامپوزیت زمینه آلومینیومی با تقویت‌کننده ذرات آمورف پایه منیزیوم را با روش متالورژی پودر تولید کردند. با افزودن ذرات آمورف، خواص مکانیکی بهبود قابل‌ملاحظه‌ای پیدا کرد. بئو[4] و همکاران (Bao et al., 2023)، کامپوزیت زمینه فلزی را با تقویت‌کننده ذرات آمورف در اندازه‌های مختلف توسعه دادند و بهبود استحکام و چقرمگی[5] کامپوزیت را با کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده آمورف به‌اثبات رساندند. گوان[6] و همکاران (Guan et al., 2020)، سازوکارهای استحکام‌بخشی مؤثر در افزایش استحکام کامپوزیت زمینه آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ تقویت‌شده با ذرات آمورف پایه آهن را بررسی کرده و پس از بررسی سهم سازوکارهای مختلف، مهم‌ترین سازوکارهای مؤثر در افزایش استحکام را، سازوکار مرزدانه و تفاوت ضریب انبساط حرارتی تقویت‌کننده و زمینه معرفی کردند.

در کنار انتخاب تقویت‌کننده مناسب، یکی دیگر از روش های بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها تغییر شرایط فاز زمینه است. مطالعات وسیعی در زمینه اصلاح شرایط زمینه اعم از تغییر ترکیب شیمیایی، تغییر اندازه دانه و ... توسط روش‌های گوناگون مانند عملیات حرارتی و آلیاژسازی انجام شده است. فتحی[7] و همکاران (Fathy et al., 2015)، تأثیر افزودن آهن به زمینه آلومینیوم یک کامپوزیت را بررسی کردند و نقش سازنده این تغییر ترکیب را در بهبود استحکام فشاری و سختی کامپوزیت نشان دادند. تانگ[8] و همکاران (Tang et al., 2023)، با ایجاد یک ساختار دوگانه[9]، انعطاف‌پذیری کامپوزیت زمینه آلومینیومی را بهبود بخشیدند.

با این توضیحات انتظار می‌رود با تلفیق دو روش ذکرشده در بالا، یعنی انتخاب تقویت‌کننده آمورف و تغییر ترکیب شیمیاییِ فاز زمینه بتوان به نتایج قابل‌توجهی جهت بهبود استحکام کامپوزیت زمینه آلومینیومی دست یافت. ازاین‌رو در پژوهش حاضر، برای اولین‌بار کامپوزیت زمینه آلیاژ هایپویوتکتیک Al-Si با تقویت‌کننده ذرات آمورف پایه آهن در دستورکار قرار گرفت. پس از تولید کامپوزیت، بررسی‌های فازی و ریزساختاری انجام شد و رابطه آنها با خواص مکانیکی تحلیل گردید. درنهایت نقش سازوکارهای استحکام‌بخشی تأثیرگذار هم موردبررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

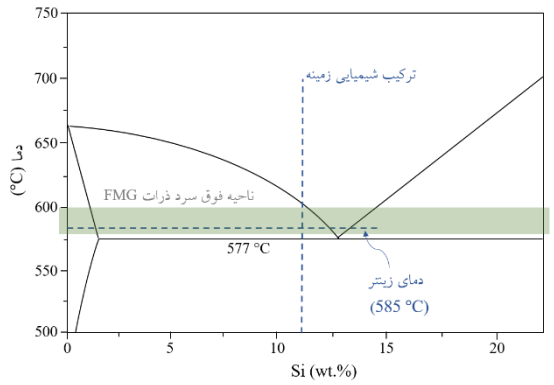
برای تولید پودر آلیاژ زمینه کامپوزیت، ذرات پودر آلومینیوم خالص با اندازه متوسط ٤٥ میکرومتر به‌میزان ۹۵ درصد وزنی با ذرات پودر سیلیسیوم خالص با اندازه متوسط ۱۵ میکرومتر به میزان ۱۱ درصد وزنی تحت آسیاکاری در آسیاب گلوله‌ای ماهواره‌ای قرار گرفتند. سرعت چرخش کاپ ها ۳۰۰ دور بر دقیقه و نسبت وزنی گلوله به پودر ۸ در نظر گرفته شد. آسیاکاری به‌مدت ۱۰ ساعت در محیط گاز آرگون

[1] Metallic glasses
[2] Elastic limit
[3] Wang
[4] Bao
[5] Toughness
[6] Guan
[7] Fathi
[8] Tang
[9] Bimodal structure

انجام شد. از اسید استئاریک به‌عنوان عامل کنترل فرایند به‌میزان ۲ درصد وزنی از کل پودر استفاده شد. برای تولید ذرات تقویت‌کننده آمورف پایه آهن ($Fe_{75}Si_{15}B_5Zr_5$ (FMG نیز از آسیاب گلوله‌ای ماهواره‌ای استفاده شد. ذرات پودر عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب در درصدهای وزنی مناسب تحت آسیاکاری قرار گرفتند. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. آسیاکاری به‌صورت تر در محیط تولوئن و به‌مدت ۳۰ ساعت ادامه یافت (Neamțu et al., 2016). درادامه جهت تولید پودر کامپوزیتی، ذرات پودر زمینه و ذرات تقویت‌کننده آمورف در آسیاب کم‌انرژی افقی مخلوط شدند. درصد حجمی پودر زمینه و آمورف به‌ترتیب ۹۰ و ۱۰ در نظر گرفته شد. آسیاکاری به‌مدت ۲ ساعت و با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه صورت گرفت.

از فرایند تف‌جوشی به‌کمک قوس پلاسما جهت متراکم سازی ذرات پودر کامپوزیتی و تولید قطعات حجیم استفاده شد. باتوجه‌به این‌که ذرات آمورف در محدوده دمایی فوق‌سرد[1] یعنی بین دمای انتقال شیشه‌ای[2] و دمای بلوری شدن[3] مانند سیالات نیوتنی رفتار می‌کنند، می‌توانند در هنگام تف‌جوشی به‌عنوان چسب (Binder) ایفای نقش کرده و باعث کاهش تخلخل‌ها شوند. ازطرفی در محدوده دمایی دوفازی مذاب و جامد، آلیاژ زمینه در نرم‌ترین حالت خود است. بنابراین، باتوجه‌به این‌که گستره دمایی محدوده فوق‌سرد ذرات آمورف $Fe_{75}Si_{15}B_5Zr_5$ بین ۵۸۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس قرار دارد (Neamțu et al., 2016) و همچنین، محدوده دمایی دوفازی آلیاژ بین ۵۷۷ و ۶۵۰ درجه سلسیوس است، دمای انجام تف‌جوشی ۵۸۵ درجه سلسیوس انتخاب شد. در شکل (۱)، محدوده فوق‌سرد، ترکیب شیمیایی آلیاژ زمینه، محدوده دمایی دوفازی و دمای تف‌جوشی روی بخش غنی از سیلیسیوم دیاگرام فازی Al-Si، نمایش داده شده است.

سرعت حرارت‌دهی ۵۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، فشار اعمالی ٤۰ مگاپاسکال و مدت‌زمان انجام فرایند ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. متغیرهای تف‌جوشی باتوجه‌به کار پژوهشی پیشینِ انجام‌شده توسط محققان حاضر، انتخاب شده است (Rezaei et al., 2022). برای مقایسه نتایج، پودر آلومینیوم خالص نیز در شرایط مشابه تف‌جوشی شد. بررسی ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مجهز به دستگاه EDS انجام شد. جهت تحلیل کمّیِ ویژگی‌های ریزساختاری از نرم‌افزار تحلیل تصویر Clemex استفاده شد. برای تحلیل شرایط فازی نمونه‌ها، آنالیز پراش پرتوایکس با استفاده از دستگاه پراش‌سنج[4] مجهز به آند مسی انجام گردید. زاویه تابش 2θ در محدوده ۲۰ تا ۹۰ درجه با اندازه گام ۰/۰۲ درجه انتخاب شد. جهت تعیین خواص مکانیکی نمونه‌ها آزمون فشار تک‌محوری در نرخ کرنش 1×10^{-3} بر ثانیه روی نمونه هایی با قطر ۸ میلی‌متر و ارتفاع ۱۲ میلی‌متر صورت گرفت.



شکل ۱. بخش غنی از سیلیسیوم دیاگرام فازی Al-Si

۳- نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوایکس از نمونه کامپوزیتی و آلومینیوم خالص در شکل (۲-الف) نمایش داده است. همچنین، برای نمایش بهتر برآمدگی پهن فاز آمورف، الگوهای پراشِ بزرگنمایی‌شده در شکل (۲-ب) نشان داده شده است. در شکل (۲-الف) قله‌های کریستالی مربوط به فاز آلومینیوم در هر دو نمونه آلومینیوم خالص و کامپوزیت قابل‌مشاهده است. بررسی دقیق‌تر الگوهای پراش، دو تفاوت را بین دو الگوی کامپوزیت و آلومینیوم خالص نشان می‌دهد. اوّل، کاهش شدت قله‌های نمونه کامپوزیتی نسبت به آلومینیوم خالص و دوم، جابجایی قله‌های نمونه کامپوزیتی به زوایای بالاتر نسبت به آلومینیوم خالص. این

[1] Super-cooled liquid region
[2] Glass transition temperature
[3] Crystallization temperature
[4] diffractometer

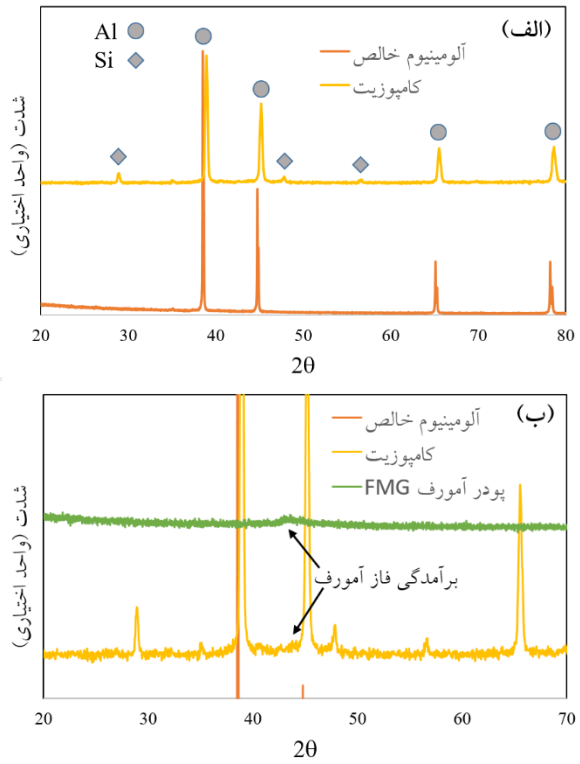
تغییرات به‌دلیل اعمال تغییرشکل پلاستیکیِ شدید حین آسیاکاری مکانیکی در آسیاب پرانرژی صورت گرفته است. برخورد شدید گلوله‌های آسیاب با ذرات پودر زمینه کامپوزیت سبب افزایش میکروکرنش ذخیره‌شده در ساختار و افزایش چگالی نابجایی‌ها می‌شود. این موضوع، خود را با کاهش شدت قله‌ها و افزایش پهنای قله در نیمه ارتفاع نشان می‌دهد. ازطرفی، باتوجه‌به شکل (۲-ب) برآمدگی پهن مربوط به فاز آمورف $Fe_{75}Si_{15}B_5Zr_5$ در نمونه کامپوزیتی بدون تغییر حفظ شده است. این به‌معنای حفظ طبیعت آمورف ذرات تقویت‌کننده پس از تف‌جوشی است. به‌عبارت‌دیگر، پدیده بلوری شدن فاز آمورف حین فرایند تف‌جوشی در این شرایط رخ نداده است. آلیاژهای آمورف در تعادل ترمودینامیکی قرار ندارند و در صورت تأمین انرژی خارجی کافی، به‌حالت پایدار بلوری باز می‌گردند (Li et al., 2023). باتوجه‌به زمان تف‌جوشی بسیار کوتاه در فرایند تف‌جوشی به‌کمک قوس پلاسما، زمان کافی برای بلوری شدن ذرت آمورف فراهم نخواهد بود؛ به‌همین‌دلیل، ساختار بی‌نظم فاز آمورف حین تف‌جوشی حفظ می‌شود. همچنین، محصولات ناشی از وقوع واکنش شیمیایی بین ذرات تقویت‌کننده و زمینه تشکیل نشده‌اند. این، یکی دیگر از مزایای ذرات تقویت‌کننده آمورف نسبت به ذرات سرامیکی به‌عنوان تقویت‌کننده است. در کامپوزیت‌های زمینه فلزیِ حاوی ذرات تقویت‌کننده سرامیکی، درنتیجه وقوع واکنش‌های شیمیایی بین ذرات تقویت‌کننده و زمینه، محصولات غالباً ترد و با تأثیر منفی روی خواص مکانیکی کامپوزیت تولید می‌شوند.

بررسی دقیق الگوهای XRD نشان می‌دهد که یک جابجایی مختصر به زوایای بالاتر در مکان برآمدگی مربوط به فاز آمورف رخ داده است (شکل ۲-ب). جابجایی برآمدگی فاز آمورف به زوایای بالاتر به‌معنی کاهش فاصله بین نزدیک‌ترین همسایگان اتمی در ساختار ذرات آمورف است (Guo et al., 2002). کاهش فاصله بین اتم‌ها دراثر وقوع پدیده انبساط ساختاری[1] رخ می‌دهد. به‌طورکلی، در ساختارهای آمورف، انبساط ساختاری به سه دلیل عمده اتفاق می‌افتد:

۱-افزودن اتم‌های محلول خارجی (مانند هیدروژن) (Guo et al., 2002)،

۲-اعمال تغییرشکل در دماهای بالا (Nieh et al., 2001) و

۳-وقوع آسایش ساختاری[2] حین آنیل (درنتیجه از بین رفتن حجم آزاد موجود در ساختار آمورف که وابسته به زمان است) (Wang et al., 2002).



شکل ۲. الف) الگوهای XRD از نمونه‌های مختلف، ب) همان الگوها در بزرگنمایی بالاتر

در پژوهش حاضر باتوجه‌به فرایند استفاده‌شده برای تف‌جوشی، تنها مورد دوم از موارد بالا، اثر می‌کند که درادامه راجع‌به آن بحث خواهد شد. همان‌طور که پیشتر نیز اشاره شد، در فرایند تف‌جوشی به‌کمک قوس پلاسما در دمای بالا، دو عامل تنش و دما به‌صورت توأمان حین متراکم‌سازی حضور دارند. شدت وقوع این پدیده با افزایش دمای متراکم‌سازی و مقدار ذرات تقویت‌کننده (کاهش فاصله متوسط بین ذرات) افزایش می‌یابد. در کامپوزیت‌هایی با تقویت‌کننده سرامیکی این عوامل سبب شکست و خوشه‌ای شدن ذرات تقویت‌کننده می‌شود. حضور این عوامل در فرایند، سبب بازآرایی موضعی نزدیک‌ترین اتم‌های همسایه در ساختار آمورف ذرات تقویت‌کننده شده و ازاین‌رو موقعیت برآمدگی مربوط به فاز

[1] Structural dilatation
[2] Structural relaxation

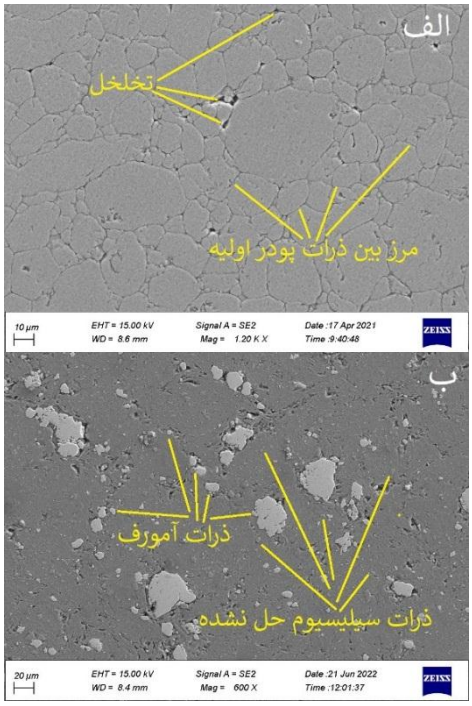
آمورف در الگوی XRD به زوایای بالاتر انتقال می‌یابد.

مطلب دیگری که از الگوی پراش پرتوایکس کامپوزیت می‌توان برداشت کرد، میزان حل شدن سیلیسیوم در زمینه آلومینیومی کامپوزیت است. شعاع اتمی فلز آلومینیوم و سیلیسیوم به‌ترتیب ۱/۴۲۹ و ۱/۱۷۰ آنگستروم است بنابراین اختلاف شعاع اتمی این دو عنصر درحدود ۱۸ درصد است. براساس قوانین هیوم-روتاری شرایط مناسبی جهت تشکیل محلول جامد سیلیسیوم در آلومینیوم مهیا نیست. به‌همین‌دلیل، براساس دیاگرام فازی Al-Si (شکل ۱) حد حلالیت سیلیسیوم در آلومینیوم در دمای محیط بسیار ناچیز است؛ اما حین فرایند آسیاکاری مکانیکی به‌دلیل جوش، شکست و جوش مجدد ذرات پودری، اختلاط در مقیاس اتمی صورت می‌گیرد که منجر به افزایش حد حلالیت سیلیسیوم در آلومینیوم به‌صورت غیرتعادلی می‌شود. جهت تأیید حلالیت سیلیسیوم در شبکه آلومینیوم، پارامتر شبکه آلومینیوم (a_{Al}) از چهار قله اصلی مربوط به آلومینیوم در الگوی پراش پرتوایکس یعنی قله‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱)، به‌مقدار ٤/۰۱۹٤ آنگستروم محاسبه شد. براساس یافته‌های میلیگان[1] در دستگاه Al-Si داریم (Milligan et al., 2009):

$$a_{Al} = -0.0032(at\%\ Si) + 4.0494 \qquad \text{(معادله ۱)}$$

در این رابطه $at\%\ Si$، حد حلالیت Si در Al برحسب درصد اتمی است. رابطه میلیگان براساس این واقعیت ارائه شده است که با انحلال سیلیسیوم در شبکه آلومینیوم، پارامتر شبکه آلومینیوم دستخوش تغییر می‌شود. بنابراین، با انجام آزمایشات تجربی، میزان انحلال را می‌توان ازطریق رابطه (۱) به پارامتر شبکه آلومینیوم مرتبط کرد. با قرار دادن پارامتر شبکه آلومینیوم (که از الگوهای پراش پرتوایکس به‌دست آمد) در رابطه (۱)، حد حلالیت حدود ۹/۳۷ درصد اتمی (۹/۷۲ درصد وزنی) به‌دست آمد. باتوجه‌به مقدار سیلیسیوم در ترکیب اولیه آلیاژ زمینه، مقدار سیلیسیوم حل‌نشده درحدود ۱/۲۸ درصد وزنی تعیین می‌شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه آلومینیوم خالص و نمونه کامپوزیتی در شکل (۳) نمایش داده شده است. در تصویر مربوط به نمونه آلومینیوم خالص، مرز بین ذرات پودر اولیه پس از انجام عملیات اچ شیمیایی، آشکار شده است (شکل ۳-الف). همچنین، تخلخل‌های ساختاری به‌شکل نقاط سیاه‌رنگ در تصویر دیده می‌شود. در شکل (۳-ب) ذرات آمورف و ذرات سیلیسیوم حل‌نشده در ساختار نمونه کامپوزیتی مشاهده می‌شود. متوسط اندازه ذرات آمورف و سیلیسیوم به‌ترتیب ۱۲ و ۵ میکرومتر است. مشاهده ذرات سیلیسیوم حل‌نشده در ریزساختار با نتایج حاصل از پراش پرتوایکس همخوانی دارد. همان‌طور که انتظار می‌رفت بخشی از سیلیسیوم اضافه‌شده به آلومینیوم در فرایند آسیاکاری مکانیکی وارد محلول جامد نشده و به‌صورت ذرات سیلیسیوم آزاد در ریزساختار نمایان هستند.



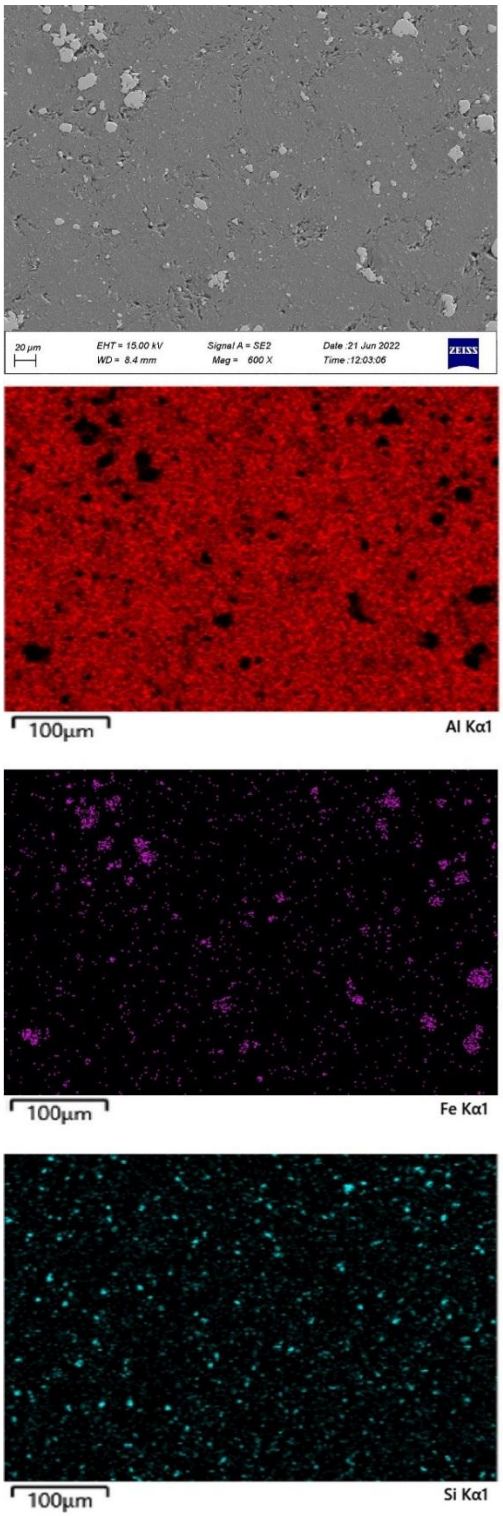
شکل ۳. تصاویر FESEM از نمونه (الف) آلومینیوم خالص (ب) کامپوزیت

از طرف‌دیگر، تعداد بیشترِ مناطق سیاه‌رنگ نسبت به آلومینیوم خالص در زمینه، نمایانگر تخلخل‌های ساختاری بیشتر است. افزایش میزان تخلخل در زمینه کامپوزیت به کاهش تراکم پذیری[2] ذرات پودر آلومینیوم حین انجام آسیاکاری مکانیکی برمی‌گردد.

برای مشاهده بهتر و دقیق‌تر از توزیع ذرات تقویت‌کننده

[1] Milligan
[2] Compressibility

آمورف و ذرات سیلیسیوم حل‌نشده، نقشه‌های عنصری همراه با تصویر FESEM از نمونه کامپوزیتی در شکل (٤) نشان داده شده است.



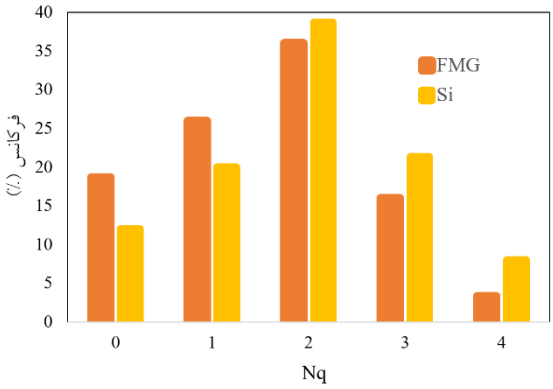
شکل ٤. تصویر FESEM و نقشه‌های عنصری از نمونه کامپوزیت

کمّی‌سازی توزیع ذرات تقویت‌کننده می‌تواند به تحلیل دقیق‌تر توزیع کمک کند. توزیع ذرات تقویت‌کننده با استفاده از روش مربعات[1]، قابل کمّی‌سازی است (Rezaei et al., 2020). در این روش، ریزساختار نمونه به مربعاتی با اندازه یکسان تقسیم‌بندی می‌شود و تعداد ذرات تقویت‌کننده در هر سلول مربعی تعیین شده و با Nq نمایش داده می‌شود. در مراجع اشاره شده است که برای حصول نتایج دقیق‌تر بهتر است که مساحت هر مربع تقریباً دوبرابر مساحت متوسط ذرات تقویت‌کننده باشد (Rezaei et al., 2020). برای هر Nq، تعداد مربعات مربوطه شمرده شده و بر تعداد کل مربعات تقسیم می‌شود (بسامد (برحسب درصد)). مثلاً اگر تعداد مربعات حاوی ۱ تقویت‌کننده، ۱۰ عدد باشد و تعداد کل مربعات ۱۰۰ عدد باشد، بسامد مربوط به Nq=1 برابر با ۱۰ درصد خواهد بود. با ترسیم نمودار بسامد (درصد) برحسب Nq، تحلیل توزیع انجام می‌شود. توزیع متقارن‌تر نمودار Nq به‌معنی توزیع یکنواخت‌تر ذرات تقویت‌کننده است. تصویر FESEM به ۱۵۰ سلول با اندازه هر ضلع، ۲۵ میکرومتر تقسیم‌بندی شد. نتایج حاصل از تحلیل کمّی در شکل (۵) نمایش داده شده است. باتوجه‌به شکل، توزیع تقریباً متقارن مشاهده‌شده، تأییدکننده توزیع کم-وبیش یکنواخت ذرات آمورف در زمینه کامپوزیت است. توزیع همگن ذرات تقویت‌کننده FMG در زمینه را می‌توان به طبیعت فلزی و ازاین‌رو تطابق شیمیایی آنها با زمینه نسبت داد. این تطابق همان‌طور که در بخش مقدمه نیز اشاره شد، منتج به تشکیل فصل مشترک‌های خوب و مستحکم با زمینه شده؛ بنابراین تحت فشار اعمالی حین تف‌جوشی، ذرات تقویت‌کننده همراه با زمینه، سیلان پیدا کرده و خوشه‌های[2] تقویت‌کننده راحت‌تر شکسته می‌شوند و توزیع بهبود می‌یابد. درمورد ذرات سیلیسیوم هم توزیع کاملاً همگنی در نمودار قابل‌مشاهده است که نشان‌دهنده تأثیر کاملاً مثبت آسیاکاری پرانرژی در توزیع یکنواخت سلیسیوم در ریزساختار آلومینیوم است.

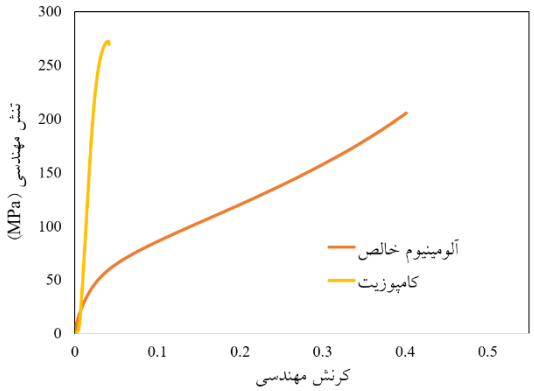
منحنی‌های تنش-کرنش مهندسی حاصل از آزمون فشار تک‌محوری برای نمونه‌های مختلف در شکل (٦) و اطلاعات مستخرج از این منحنی‌ها در جدول (۱) ارائه شده است. باتوجه‌به شکل (٦) و داده‌های جدول (۱)، استحکام تسلیم نمونه کامپوزیتی ۱۳۷ مگاپاسکال بیشتر از نمونه آلومینیوم

[1] Quadrats method
[2] Clusters

خالص است که افزایشی درحدود ۳/۵ برابر را نشان می‌دهد.



شکل ۵. توزیع ذرات FMG و سیلیسیوم در زمینه کامپوزیت



شکل ٦. نمودار تنش-کرنش فشاری نمونه‌های مختلف

جدول ۱. خواص مکانیکی نمونه‌های مختلف

نمونه	استحکام تسلیم (MPa)	استحکام فشاری (g/cm3)	کرنش شکست
آلومینیوم خالص	٤٧	۲۰۵	۰/۳۸
کامپوزیت	١٦٥	۲۸۹	۰/۰٤

افزایش استحکام کامپوزیت را می‌توان ناشی از سه موضوع دانست.

۱- انجام فرایند آسیاکاری مکانیکی روی آلومینیوم

۲- انحلال سیلیسیوم داخل شبکه آلومینیوم و ازاین‌رو تشکیل محلول جامد

۳- حضور ذرات تقویت‌کننده آمورف و ذرات سیلیسیوم حل‌نشده در ریزساختار

برای مورد دوم، افزایش استحکام ناشی از تشکیل محلول جامد[1] از رابطه زیر قابل‌محاسبه است (Bardel et al., 2014):

$$\Delta\sigma_{ss} = kC^{2/3} \quad \text{(معادله ۲)}$$

دراین‌رابطه k فاکتور مقیاس[2] و C غلظت حل‌شونده در حلال برحسب درصد وزنی است. عامل مقیاس برای عنصر سیلیسیوم حل‌شده در شبکه آلومینیوم برابر با ٦٦/٣ $MPa/wt.\%^{2/3}$ است (Myhr et al., 2001).

برای مورد سوم، حضور ذرات تقویت‌کننده و ذرات سیلیسیوم حل‌نشده از دو طریق در افزایش استحکام کامپوزیت مؤثرند:

۱- به‌طور مستقیم با مکانیزم استحکام‌بخشی انتقال نیرو[3]

۲- به‌طور غیرمستقیم با سازوکار کرنش‌سختی ناشی از نابجایی‌های تولیدشده در اثر اختلاف ضریب انبساط حرارتی ذرات فاز ثانوی با زمینه[4]

افزایش استحکام ناشی از مکانیزم استحکام‌بخشی انتقال نیرو از رابطه زیر قابل‌محاسبه است (Rezaei et al., 2017):

$$\Delta\sigma_{Load} = \frac{1}{2}V_P\sigma_m \quad \text{(معادله ۳)}$$

دراین‌رابطه V_P کسر حجمی ذرات فاز ثانوی و σ_m استحکام تسلیم زمینه کامپوزیت است.

با تغییرات دما حین فرایند SPS به‌دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی ذرات فاز ثانوی با زمینه، نابجایی‌های هندسی (GND)[5] در زمینه تولید می‌شوند. این نابجایی‌ها با سازوکار کرنش‌سختی[6] موجب افزایش استحکام کامپوزیت می‌شوند. افزایش استحکام ناشی از این سازوکار با رابطه زیر محاسبه می‌شود (Amirkhanlou et al., 2015):

[1] Solid solution strengthening mechanism
[2] Scaling factor
[3] Load bearing strengthening mechanism
[4] Thermal mismatch between aluminum matrix and second phase particles
[5] Geometrically necessary dislocation
[6] Strain hardening

$$\Delta\sigma_{CTE} = \alpha G b \left(\frac{12\Delta T}{b(1-V_P)}\frac{\Delta C V_P}{d_P}\right)^{1/2} \quad \text{(معادله ٤)}$$

دراین‌رابطه α راندمان استحکام‌بخشی ناشی از نابجایی[1] (حدود یک برای فلزات)، G مدول برشی (درحدود ۲۵/٤ برای آلومینیوم)، b بردار برگرز (برابر با ۰/۲۸٦ نانومتر)، ΔT اختلاف دمای فرایند و دمای آزمون، ΔC تفاوت ضرایب انبساط حرارتی و d_P قطر متوسط ذرات است.

جدول (۲) سهم هریک از سازوکارهای استحکام‌بخشی ذکرشده را در افزایش استحکام تسلیم نمونه کامپوزیتی نشان می‌دهد. باتوجه‌به این جدول، مجموع میزان افزایش استحکام ناشی از تشکیل محلول جامد و حضور ذرات فاز ثانوی ۸۷/۸۸ مگاپاسکال است. بنابراین، باتوجه‌به این‌که اختلاف استحکام نمونه کامپوزیتی و آلومینیوم خالص از آزمون فشار ۱۳۷ مگاپاسکال به‌دست‌آمده بود، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش استحکام ناشی از انجام فرایند آسیاکاری مکانیکی روی آلومینیوم ٤۹/۱۲ مگاپاسکال است. همان‌طور که پیشتر هم اشاره شد، برخورد گلوله‌های آسیاب با ذرات پودر زمینه کامپوزیت سبب افزایش میکروکرنش ذخیره‌شده در ساختار و افزایش چگالی نابجایی‌ها می‌شود. این نابجایی‌ها با سازوکار کرنش‌سختی باعث افزایش استحکام نمونه کامپوزیتی خواهند شد.

جدول ۲. نقش سازوکارهای استحکام‌بخشی مختلف در افزایش استحکام کامپوزیت

مکانیزم استحکام‌بخشی		میزان افزایش استحکام (مگاپاسکال)
محلول جامد		۱۲/٦٦
انتقال نیرو	ذرات آمورف	۲/۳٥
	ذرات سیلیسیوم	۰/۳۰
CTE	ذرات آمورف	٤۲/٦۳
	ذرات سیلیسیوم	۲۹/۹٤

اما نکته دیگری که از شکل (٦) و جدول (۱) برداشت می‌شود، کاهش قابل‌ملاحظه انعطاف‌پذیری کامپوزیت نسبت به آلومینیوم خالص است. دلایل این کاهش قابل‌ملاحظه را می‌توان در سه موضوع خلاصه کرد:

۱- افزایش تردی زمینه به‌دلیل انجام آسیاکاری مکانیکی
۲- افزودن عنصر سیلیسیوم به آلومینیوم
۳- افزایش میزان تخلخل ساختاری

در مورد اوّل، در مطالعات زیادی که انجام شده است، نقش آسیاکاری مکانیکی در افزایش تردی ذرات پودر فلزی به‌اثبات رسیده است (Dwivedi et al., 2021). همچنین، تردی ذاتی ساختاری ذرات آزاد و حل‌نشده سیلیسیوم باعث افزایش تردی زمینه کامپوزیت و کاهش قابلیت سیلان پلاستیک آن می‌شود (Xi et al., 2022). درنهایت، تخلخل‌های ساختاری به‌عنوان مراکز تمرکز تنش در ساختار عمل کرده و باعث کاهش مقاومت شکست ماده تحت تنش‌های اعمالی می‌شود.

٤- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، کامپوزیت زمینه آلیاژ هایپریوتکتیک Al-۱۱٪Si تقویت‌شده با ذرات آمورف پایه آهن با موفقیت توسط روش متالورژی پودر تولید شد. مهم‌ترین نتایج حاصل از این پژوهش عبارت‌اند از:

- با تحلیل الگوی پراش پرتوایکس کامپوزیت مشخص شد که بخش بزرگی از ذرات سیلیسیوم، درون ساختار آلومینیوم حل شده و محلول جامد غیرتعادلی غنی از آلومینیوم تشکیل شده است و بقیه سیلیسیوم به‌صورت ذرات آزاد در ریزساختار زمینه باقی مانده است.
- ساختار آمورف ذرات تقویت‌کننده حین فرایند تولید کامپوزیت، حفظ شد؛ ولی جابجایی برآمدگی فاز آمورف در الگوی پراش پرتوایکس کامپوزیت نسبت به پودر آمورف اولیه نشان داد که در طول فرایند تف‌جوشی، پدیده انبساط ساختاری در ذرات تقویت‌کننده رخ داده است.
- نتایج بررسی‌های کمّی و کیفی ریزساختاری نشان‌دهنده توزیع همگن ذرات تقویت‌کننده آمورف و ذرات سیلیسیوم حل‌نشده در زمینه کامپوزیت بود.
- استحکام تسلیم و فشاری کامپوزیت تولیدی به‌ترتیب ۱٦٥ و ۲۸۹ مگاپاسکال به‌دست آمد که افزایش بسیار زیادی را در مقایسه با آلومینیوم خالص نشان داد.

[1] Dislocation strengthening efficiency

- سازوکارهای استحکام‌بخشی تأثیرگذار در افزایش استحکام تسلیم کامپوزیت، موردبحث و بررسی قرار گرفت. سازوکار کرنش‌سختی با تأثیر حدود ۱۷ درصدی بیشترین سهم را در افزایش استحکام کامپوزیت به‌خود اختصاص داد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه دامغان جهت پیشبرد این کار تحقیقاتی قدردانی می‌نمایند.

مراجع

1. Alizadeh, M., Soltani, M., Kazemzadeh, A., & Ebadzadeh, T. (2020). Investigation of Addition of CNT and Sintering Process on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Si3N4-CNT Nano Composite. ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, *9*(1), 39-48. https://doi.org/10.30501/jamt.2019.99427
2. Amirkhanlou, S., Ketabchi, M., Parvin, N., Orozco-Caballero, A., & Carreño, F. (2015). Homogeneous and ultrafine-grained metal matrix nanocomposite achieved by accumulative press bonding as a novel severe plastic deformation process. ***Scripta Materialia***, *100*, 40-43. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.12.007
3. Bao, W., Yang, X., Chen, J., Xiang, T., Zhou, T., & Xie, G. (2023). Strengthening and toughening of Cu matrix composites reinforced by metallic glass particles with variable size. ***International Journal of Plasticity***, 103530. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2023.103530
4. Bardel, D., Perez, M., Nelias, D., Deschamps, A., Hutchinson, C. R., Maisonnette, D., . . . Bourlier, F. (2014). Coupled precipitation and yield strength modelling for non-isothermal treatments of a 6061 aluminium alloy. ***Acta Materialia***, *62*, 129-140. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.041
5. Dwivedi, S. P., Saxena, A., Sharma, S., Singh, G., Singh, J., Mia, M., . . . Wojciechowski, S. (2021). Effect of ball-milling process parameters on mechanical properties of Al/Al2O3/collagen powder composite using statistical approach. ***Journal of Materials Research and Technology***, *15*, 2918-2932. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.082
6. Fathy, A., Omyma, E.-K., & Mohammed, M. M. (2015). Effect of iron addition on microstructure, mechanical and magnetic properties of Al-matrix composite produced by powder metallurgy route. ***Transactions of Nonferrous Metals Society of China***, *25*(1), 46-53. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63577-4
7. Ghasali, E., Yazdanirad, R., Asadian, K., & Ebadzadeh, T. (2013). The effect of TiC additive on microstructure and final properties of microwave and conventional sintered Al-SiC composite. ***Journal of Advanced Materials and Technologies***, *2(3), 42-49*. https://doi.org/10.30501/jamt.2011.70223
8. Guan, H., Li, C., Gao, P., Yi, J., Bao, R., Tao, J., . . . Feng, Z. (2020). Fe-based metallic glass particles reinforced Al-7075 matrix composites prepared by spark plasma sintering. ***Advanced Powder Technology***, *31*(8), 3500-3506. https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.06.038
9. Guo, X., Louzguine, D. V., Yamaura, S., Ma, L., Sun, W., Hasegawa, M., & Inoue, A. (2002). Hydrogen absorption in Ti–Zr–Ni–Cu amorphous alloy. ***Materials Science and Engineering: A***, *338*(1-2), 97-100. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00091-6
10. Jayalakshmi, S., & Gupta, M. (2015). *Metallic amorphous alloy reinforcements in light metal matrices*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15016-1
11. Li, X., Wang, Y., Wang, L., Xu, M., & Yi, J. (2023). High thermal stability of residual amorphous regions in metallic glasses. ***Materials letters***, *340*, 134210. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134210
12. Lin, F., Ren, M., Jia, F., Huo, M., Yang, M., Chen, Z., & Jiang, Z. (2023). Achieving balanced strength-ductility of heterostructured TiC/graphene nanoplatelets (GNPs) reinforced Al matrix composites by tuning TiC-to-GNPs ratio. ***Composites Communications***, *38*, 101529. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101529
13. Milligan, J., Vintila, R., & Brochu, M. (2009). Nanocrystalline eutectic Al–Si alloy produced by cryomilling. ***Materials Science and Engineering: A***, *508*(1-2), 43-49. https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.12.017
14. Myhr, O. R., Grong, Ø., & Andersen, S. J. (2001). Modelling of the age hardening behaviour of Al–Mg–Si alloys. ***Acta Materialia***, *49*(1), 65-75. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00301-3
15. Neamțu, B., Chicinaș, H., Marinca, T., Isnard, O., Chicinaș, I., & Popa, F. (2016). Synthesis of amorphous Fe75Si20− xMxB5 (M= Ti, Ta, Zr) via wet mechanical alloying and its structural, thermal and magnetic characterisation. ***Advanced Powder Technology***, *27*(2), 461-470. https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.01.027
16. Nieh, T., Wadsworth, J., Liu, C., Ohkubo, T., & Hirotsu, Y. (2001). Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region. ***Acta Materialia***, *49*(15), 2887-2896. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00218-X
17. Rezaei, M., Albooyeh, A., Chachei, R., & Malahi, P. (2022). Effect of the spark plasma sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of a ceramic/metallic glass reinforced hybrid composite. ***Journal of Composite Materials***, *56*(17), 2779-2788. https://doi.org/10.1177/00219983221078188
18. Rezaei, M., Albooyeh, A., Shayestefar, M., & Shiraghaei, H. (2020). Microstructural and mechanical properties of a novel Al-based hybrid composite reinforced with metallic glass and ceramic particles. ***Materials Science and Engineering: A***, *786*, 139440. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139440
19. Rezaei, M., Shabestari, S., & Razavi, S. (2019). Investigation on equal-channel angular pressing-induced grain refinement in an aluminum matrix composite reinforced with Al-Cu-Ti metallic glass particles. ***Journal of Materials Engineering and Performance***, *28*, 3031-3040. https://doi.org/10.1007/s11665-019-04059-2
20. Rezaei, M. R., Razavi, S. H., & Shabestari, S. (2017). Study of strengthening mechanisms in an Al-Cu-Ti metallic glass reinforced Al matrix composite consolidated by ECAP process. ***Journal of Science and Technology of Composites***, *4*(2), 171-178. https://jstc.iust.ac.ir/article_25119.html?lang=en
21. Tang, Y., Liu, C., Liu, J., Zhang, C., Chen, H., Shi, Q., . . . Chen, Z. (2023). Improving the ductility of Al matrix composites through bimodal structures: Precise manipulation and mechanical responses to coarse grain fraction. ***Materials Science and Engineering: A***, 145139. https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145139
22. Wang, W. H., Wang, R. J., Yang, W., Wei, B., Wen, P., Zhao, D., & Pan, M. (2002). Stability of ZrTiCuNiBe bulk metallic glass upon isothermal annealing near the glass transition temperature. ***Journal of Materials Research***, *17*(6), 1385-1389. https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0206
23. Wang, Z., Tan, J., Scudino, S., Sun, B., Qu, R., He, J., . . . Eckert, J. (2014). Mechanical behavior of Al-based matrix composites reinforced with Mg58Cu28. 5Gd11Ag2. 5 metallic glasses. ***Advanced Powder Technology***, *25*(2), 635-639. https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.10.005
24. Xi, H. H., Ming, W. Q., He, Y., Xie, P., Xu, X. D., Zhang, Z., & Chen, J. H. (2022). Unveiling the fine microstructure of nanoscale composite particles embedded in brittle Si phase in an Al-Si-Cu-Mg alloy. ***Journal of Alloys and Compounds***, *906*, 164238. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164238
25. Xie, K.-w., Nie, J.-f., Hu, K.-q., Ma, X., & Liu, X.-f. (2022). Improvement of high-temperature strength of 6061 Al matrix composite reinforced by dual-phased nano-AlN and submicron-Al2O3 particles. ***Transactions of Nonferrous Metals Society of China***, *32*(10), 3197-3211. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66013-8

26. Xie, M. S., Suryanarayana, C., Zhao, Y. L., Zhang, W. W., Yang, C., Zhang, G. Q., . . . Wang, Z. (2020). Abnormal hot deformation behavior in a metallic-glass-reinforced Al-7075 composite. ***Materials Science and Engineering: A***, *785*, 139212. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139212
27. Xie, X., Yin, S., Raoelison, R.-n., Chen, C., Verdy, C., Li, W., . . . Liao, H. (2021). Al matrix composites fabricated by solid-state cold spray deposition: A critical review. ***Journal of Materials Science & Technology***, *86*, 20-55. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.026
28. Xu, T., Mei, Q. S., Liao, L. Y., Ma, Y., Chen, Z. H., Wang, Y. C., & Li, J. Y. (2023). A comparative study on the microstructure and strengthening behaviors of Al matrix composites containing micro- and nano-sized B4C particles. ***Materials Science and Engineering: A***, *874*, 145066. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145066
29. Yadav, M., Kumaraswamidhas, L. A., & Singh, S. K. (2022). Investigation of solid particle erosion behavior of Al-Al2O3 and Al-ZrO2 metal matrix composites fabricated through powder metallurgy technique. ***Tribology International,*** *172*, 107636. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107636
30. Yang, C. M. Y., Li, X., Li, C. J., Peng, Y. Z., Xing, Y., Feng, Z. X., . . . Yi, J. H. (2023). Interface and strengthening mechanisms of Al matrix composites reinforced with in-situ CNTs grown on Ti particles. ***Materials & Design***, *229*, 111923. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111923
31. Zhai, J. T., Gao, W. J., Dong, H. K., Hu, Y.-C., Zhang, T., Zhu, X. G., . . . Liu, L. H. (2022). Novel metal matrix composites reinforced with Zr-based metallic glass lattices. ***Applied Materials Today***, *29*, 101649. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101649
32. Zou, Q., Xu, C., Dong, Z., Wu, D., An, X., & Jie, J. (2023). Deformation behavior and mechanical properties of rolled carbon fiber reinforced Al-matrix composites via protection with Sn layer. ***Journal of Materials Processing Technology***, *315*, 117902. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.117902

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

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 12, No. 3, (Autumn 2023), 1-91

CONTENTS

Removal of Paranitrophenol from Water by Cyclodextrin Based Polymers **1-13**

Atousa Heidari; Nooshin Salman Tabrizi; Leila Davarpanah

Performance Investigation of Piezi/Triboelectric Hybrid Nanogenerator based on Zinc Oxide Composite: Copper and Aluminum Effect **15-30**

Pouya Paydari; Negin Manavizadeh; Alireza Hadi; Javad Karamdel

The Effect of Gas Pressure on the Nitridation of Silicon Bodies **31-42**

Mehdi Okhovat Ghahfarokhi; Hudsa Majidian; Mohammad Zakeri

The Effect of Height and Disclination Angle of Boron Nitride Nanocones on Electronic and Structural Properties: DFT **43-63**

Fahimeh Shojaie

Fabrication of Zirconia Crucible Using Low-Pressure Injection Molding Process & Investigation of Effective Parameters **65-77**

Jaber Mirzaei; Danial Ghafoori; Hamidreza Rezaei Zareei

Production and Characterization of Hypoeutectic Al-Si Matrix Composite Reinforced with Metallic Glass Particles **79-91**

Mohammad Reza Rezaei; Reza Nazemnezhad; Erfan Khanmohammadi

In the Name of God

Journal of Advanced Materials and Technologies

DIRECTOR-IN-CHARGE

H. Omidvar

Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

EDITOR-IN-CHIFF

S. Hesaraki

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EXECUTIVE MANAGER

A.R. Kolahi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL BOARD

M. R. Akbarpour Arbatan, University of Maragheh, Maragheh, Iran

A. A. Behnamghader, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran,

S. Hesaraki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

S. F. Kashani Bozorg, University of Tehran, Tehran, Iran

M. Kazeminezhad, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

S. Manafi, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

M. Moradi Alborzi, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

N. Nezafati, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

M. R. Nourani, Baqiyatallah Medical Sciences University, Tehran, Iran

M. Pazouki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

M. Soltanieh, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

E. Taheri Nassaj, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

A. Tcharkhtchi, ENSAM, Paris, France

A. Zamanian, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

JOURNAL STAFF

M. Fouladian

LANGUAGE EDITOR

M. Safari, Z. Khormaee, M. Sabzevari

PAGE MAKER

Sh. Moghadas

EXECUTIVE TEAM

V. H. Bazzaz, E. Pouladi, R. Chaloui

DISCLAIMER

The publication of articles in *Journal of Advanced Materials and Technologies* does not imply that the editorial board, reviewers, or the publisher accept, approve, or endorse the data and conclusions of authors.

Journal of Advanced Materials and Technologies (ISSN 2783-0810) (e-ISSN 2783-0829)

Website: www.jamt.ir, E-mails: office@jamt.ir, office@jem.ir

Tel: (+9826)36280040-49 (Ext. 381), Fax: (+9826)36201888

Materials and Energy Research Center (MERC)

Journal of Advanced Materials and Technologies

Vol. 12, No. 3, Autumn 2023

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

Removal of Paranitrophenol from Water by Cyclodextrin Based Polymers 1-13

Atousa Heidari; Nooshin Salman Tabrizi; Leila Davarpanah

Performance Investigation of Piezi/Triboelectric Hybrid Nanogenerator based on Zinc Oxide Composite: Copper and Aluminum Effect 15-30

Pouya Paydari; Negin Manavizadeh; Alireza Hadi; Javad Karamdel

The Effect of Gas Pressure on the Nitridation of Silicon Bodies 31-42

Mehdi Okhovat Ghahfarokhi; Hudsa Majidian; Mohammad Zakeri

The Effect of Height and Disclination Angle of Boron Nitride Nanocones on Electronic and Structural Properties: DFT 43-63

Fahimeh Shojaie

Fabrication of Zirconia Crucible Using Low-Pressure Injection Molding Process & Investigation of Effective Parameters 65-77

Jaber Mirzaei; Danial Ghafoori; Hamidreza Rezaei Zareei

Production and Characterization of Hypoeutectic Al-Si Matrix Composite Reinforced with Metallic Glass Particles 79-91

Mohammad Reza Rezaei; Reza Nazemnezhad; Erfan Khanmohammadi