

6th International Conference
on Materials and
Metallurgical Engineering



ششمین کنفرانس بین المللی
مهندسی مواد و متالورژی

یازدهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران

کواهی ارائه مقاله

ضمن تشکر و قدردانی از ارائه مقاله به صورت سخنرانی با عنوان

تهیه و ساخت ماده الکتروکرومیک به صورت محلول جامد $NiO.TiO_2$

با روش سنتز احتراقی در محلول

در ششمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی

این کواهی به نویسندگان مقاله:

ناهید جوادی بایگی، ارغوان وجدانی، جلیل وحدتی خاکی،

سحر ملازاده بیدختی

اعطای کرد. موفقیت روز افزون شما را پیشرفت علم و فناوری از خداوند متعال خواستاریم.

محمود نیلی احمدآبادی
رئیس انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران

محمد تقی صابقی
دبیر کنفرانس

جلال حمازی
رئیس انجمن علمی ریخته گری ایران

28-29, October, 2017
Olympic Hotel, Tehran, Iran



۶ و ۷ آبان ۱۳۹۶
هتل المپیک تهران

6TH
INTERNATIONAL CONFERENCE
on MATERIALS ENGINEERING
and METALLURGY

Iran-Tehran
28, 29 Oct. 2017

iMAT
CONFERENCE 2017

تهران - ایران
۶ و ۷ آبان ماه ۱۳۹۶



ششمین کنفرانس بین المللی

مهندسی مواد و متالورژی

و یازدهمین کنفرانس مشترک

انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران



iMat 2017

ششمین کنفرانس و نمایشگاه بین المللی
مهندسی مواد و متالورژی

**6th Iran International Conference on
Materials and Metallurgical Engineering**

متالورژی استخراجی	مرتضی فلاحی، منصور سلطانی، ماندانا عادلی	Carbothermic reduction of iron oxide in kahnouj ilmenite concentrate by pelletizing and investigating of its properties	
متالورژی استخراجی	ناهید جوادی بایگی، ارغوان وجدانی	Preparation electrochromic material as a TiO ₂ .NiO solid solution by combustion synthesis solution (SCS)	 
متالورژی استخراجی	پارسا خانمحمدی هزاوه، سعید کریمی، فرشته رشچی، سعید شیبانی	Optimization of Franklinite leaching parameters in acid sulfuric media by response surface methodology (RSM)	
متالورژی استخراجی	حسن ماروسی، جلیل وحدتی خاکی، مصطفی میرجلیلی	Combustion Synthesis of Nanostructured a-brass/Al ₂ O ₃ Composite Using CuO-ZnO-Al-C System	
متالورژی استخراجی	پریسا آئینی، صمد قاسمی، اکبر حیدریور	Evaluation of Desulfurization Process Parameters from Waste Pump Battered by Sodium Carbonate and Sodium Hydroxide	
متالورژی استخراجی	محمدرضا حسین پور، جلیل باباخانی، مصطفی میرجلیلی	Effect Of Mechanical Activation On Reduction Kinetics Of Iron Oxide Concentrate By Non-Coking Coal Through Hogganas Process	
متالورژی استخراجی	احمد قادری حمیدی	Study of Cobalt Oxide Leaching in Nitric Acid for Recovery of Cemented Carbides by Taguchi Design	
متالورژی استخراجی	اسکندر کشاورز علمداری، سید رضا حسینی پور	The effect of temperature and concentration of metal in the aqueous phase on the solvent extraction of molybdenum by D2EHPA	
متالورژی استخراجی	آذین حسن وند	The effect of mechanical activation on thermochemical heat storage systems Co ₃ O ₄ -5 wt. % Al ₂ O ₃ and Co ₃ O ₄ -5 wt.% Y ₂ O ₃	
متالورژی استخراجی	اسکندر کشاورز علمداری، حسین سلطانی، علیرضا	Separation and recovery of lead from zinc leaching residual	

تهیه و ساخت ماده الکتروکرومیک به صورت محلول جامد NiO.TiO_2 با روش سنتز احتراقی در محلول

ناهید جوادی بایگی^۱، ارغوان وجدانی^۲، جلیل وحدتی حاکی^۳، سحر ملازاده بیدختی^۴، هادی نصیری^۵

چکیده

هدف از این تحقیق، استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول برای تهیه و ساخت محلول جامد NiO.TiO_2 می باشد. این ماده یکی از مهمترین مواد الکتروکرومیک است. تاثیر نسبت های متفاوت بین پیش ماده ها و همچنین استفاده و یا عدم استفاده از کمک سوخت در کنار گلیسین بر مورفولوژی مطالعه گردید. یک ماده الکتروکرومیک ماده ای است که با تغییر ولتاژ، تغییر رنگ می دهد. در این پژوهش، محلول جامد اسپینل NiO.TiO_2 به کمک روش سنتز احتراقی تولید گردید. پودرهای تولیدی در نسبت وزنی $15:85 \text{TiO}_2:\text{NiO}$ تهیه گردید. برای تهیه نمونه از تترااتیل اورتوتایتانات (TEOT) و نیترات نیکل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$ استفاده شد. TEOT در حضور اسید نیتریک (HNO_3) در اتانول $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ و در حضور دو حلال مختلف آب و پلی اتیلن گلیکول $(\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1})$ هیدرولیز شد. محیطی که محلول در آن قرار گرفته شده باید اسیدی باشد به همین منظور pH محلول به ۳ رسانده شد، سپس $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ و سوخت مورد نظر (گلیسین، اوره، اسید سیتریک) به همراه آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) به عنوان کمک سوخت به آن اضافه شد. سنتز احتراقی بر روی هات پلیت با دمای 370°C انجام شد. مدت زمان سنتز احتراقی حدود ۲ دقیقه بود. برای ارزیابی نمونه ها از آنالیز XRD استفاده شد. نتایج به دست آمده از آنالیز XRD حاکی از آن است که در تمام نمونه ها ساختار محلول جامد اسپینل NiO.TiO_2 متبلور شده است. مورفولوژی ذرات با آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفت، نتایج SEM حاکی از نانو بودن ذرات سنتز شده است. به منظور بررسی های ترمودینامیکی نیز از ثبت داده های دما-زمان با استفاده از دستگاه Data Acquisition استفاده گردید.

کلمات کلیدی: الکتروکرومیک، سنتز احتراقی، محلول جامد، اکسید تیتانیوم، اکسید نیکل

- 1- کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، nahidjavadi020@gmail.com
- 2- کارشناسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
- 3- استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
- 4- استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
- 5- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند

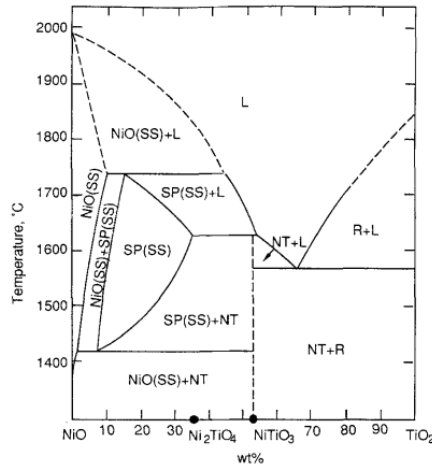
مقدمه

الکتروکرومیسم خاصیتی است که در بعضی مواد مشاهده می شود؛ به این ترتیب که اعمال ولتاژ به قطعات تشکیل شده از این مواد، باعث ایجاد تغییر رنگ آن ها (یا به طور کلی تغییر شدت نور عبوری یا بازتابی از آن ها) می گردد (۱). علت این پدیده ناشی از به وقوع پیوستن یک واکنش اکسیداسیون-احیاء می باشد. به طور دقیق تر می توان گفت که مواد الکتروکرومیک جذب اپتیکی برگشت پذیری از خود نشان می دهند. به طوریکه این فرآیند را می توان به صورت الکتروشیمیایی کنترل نمود (۱). همچنین به تغییرات دائمی و برگشت پذیر از خواص نوری توسط یک پالس ولتاژ اعمال شده، الکتروکرومیسم گفته می شود (۲). جذب و بازتاب نور در مواد الکتروکرومیک (EC) توسط یک میدان خارجی قابل کنترل است (۳). بیشتر فرآیندهای تحقیقاتی در زمینه مواد الکتروکرومیک بر روی موادی صورت گرفته است که خواص نوری قابل تنظیم در منطقه مادون قرمز طیف مرئی از خود نشان می دهند. از کاربردهای این مواد می توان به استفاده آن ها در ساختمان ها، اتومبیل، هواپیما، نوع خاصی از صفحات الکترونیک، عینک آفتابی، پنجره هوشمند و آینه اشاره نمود (۲). موادی که برای ساخت قطعات الکتروکرومیک استفاده می شود به دو گروه موادی آل و مواد غیرآلی دسته بندی می شوند. مواد آل (به عنوان مثال پلیمرها که کاربرد بیشتری در قطعات الکتروکرومیک دارند)، بیشتر به عنوان الکترولیت و اجزای جانبی مورد استفاده قرار می گیرند. البته بعضی از موادی آل به عنوان ماده الکتروکرومیک نیز استفاده می شوند (۱). برخی از پلیمرهای رسانا مانند پلی آنیلین، 3,4-propylene-dioxythiophene توجهات زیادی را در زمینه های کاربردی مواد الکتروکرومیک جلب کرده اند. علاوه بر مواد عالی، تعداد زیادی از اکسیدهای فلزات نیز تحول الکتروکرومیک را نشان می دهد. به عنوان مثال می توان به اکسید تنگستن، نیکل، و انادیموم، تیتانیوم، کبالت و مولیبدن اشاره کرد (۲). TiO_2 به عنوان یک ماده الکتروکرومیک مناسب، پتانسیل خوبی در تحقیقات از خود نشان داده است. (فیلم پایه) TiO_2 دارای شفافیت خوبی به نور مرئی، ناحیه سطح ویژه بزرگ و ویژگی انتقال بار می باشد (۳). TiO_2 به طور گسترده به علت فعالیت شیمیایی بالا، پایداری طولانی، سمیت پایین، حلالیت در آب و هزینه کم به عنوان یکی از موفق ترین مواد فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. علی رغم ویژگی های بسیار عالی این اکسید، نانو ذرات TiO_2 در مقایسه با سایر مواد اکسیدی بسیار ساده تر آگومره می شوند و سپس به سادگی تأثیر نانومتری خوبشان را به علت انرژی سطحی بالا، از دست می دهند، به سختی فقط یک بار باز یافت می شوند و توسط مولکول های آلاینده جذب می شوند. پایین آوردن تحرک و موبیلیته نانو ذرات TiO_2 و کامپوزیت کردن آن یک راه برای حل این مشکل است (۳). اکسید نیکل (NiO) یکی از مواد ارزان قیمت است که به راحتی تحت تأثیر ولتاژ اعمالی خارجی می تواند منجر به تغییر خواص نوری محیط حاوی این اکسید، گردد. هنگامی که در الکترولیت پایه از موادی به عنوان مثال KOH, LiOH استفاده شود. یک لایه نازک NiO به صورت آندی رنگ خود را از شفاف به قهوه ای تیره تغییر می دهد و این تغییر رنگ برگشت پذیر است یعنی زمانی که پتانسیل منفی اعمال می کنیم دوباره تغییر رنگ از حالت قهوه ای تیره به شفاف را خواهیم داشت (۵). به تازگی فیلم های کامپوزیت TiO_2 -NiO توجه زیادی را به دلیل رفتار الکتروکرومیک بهتر خود در مقایسه با سایر مواد و همچنین عملکرد فوق العاده به عنوان الکتروکرومیک برای

سلول‌های خورشیدی جلب کرده‌اند. به عنوان مثال Zhang و همکارانش رفتار الکتروکرومیک فیلم TiO_2 -NiO تهیه شده توسط روش سل ژل به همراه سدیم دودسیل سولفانات را مطالعه کرده‌اند (۶). فیلم‌های TiO_2 -NiO دارای خواص عالی دوگانه الکتروکرومیک و فوتوکاتالیست می‌باشد، علاوه بر این فیلم NiO چرخه عمر طولانی‌تر و زمان پاسخ کوتاه‌تر دارد (۳). در اکثر تحقیقات انجام شده پیرامون مواد الکتروکرومیک از روش‌های سل-ژل و یا اسپاترینگ (PVD, CVD) برای سنتز ذرات الکتروکرومیک استفاده شده است (۱). در تحقیق حاضر، از روش سنتز احتراقی در محلول (SCS) استفاده شده است؛ SCS یک روش خلاقانه برای سنتز پیگمنت‌های سرامیکی می‌باشد که به ما این امکان را می‌دهد که ماده مورد نظر را در یک مسیر مستقیم با اندازه دانه کوچک (در حدود نانومتر)، زمان‌های واکنش کوتاه، دماهای مناسب به دست آوریم. کوچک بودن ذرات به دست آمده در این روش باعث آسیاب کردن ساده‌تر آن‌ها به اندازه زیرمیکرون (sub micrometer) می‌شود. روش SCS با یک محلول آبی غلیظ از ماده متشکله از محصول خواسته شده و یک سوخت مناسب شروع می‌شود. به محلول مورد نظر در این روش گرما داده می‌شود و پس از تبخیر کامل آب داخل محلول احتراق صورت می‌گیرد. محصول واکنش شبیه یک توده اسفنجی به دست می‌آید. SCS برای تعداد زیادی از مواد غیرآلی اکسید ساده zirconia ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ceria, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, magnetite, anatase) یا ترکیب اکسید با پیچیدگی‌های مختلف (wollastonite, CaAl_2O_4 , $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, dope MgO, YAG, perovskites) استفاده می‌شود. همچنین این روش برای سنتز پیگمنت‌های سرامیکی صنعتی از نوع اسپینل که شامل حداقل سه اکسید فلز به منظور تنظیم کردن رنگ نهایی است، استفاده می‌شود (۷). با توجه به توضیحات داده شده، در این مقاله از روش SCS برای سنتز نانو ذرات محلول جامد اسپینل TiO_2 .NiO با درصد وزنی مختلف و شرایط هیدرولیز متفاوت TiO_2 استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

برای تهیه NiO.TiO_2 از تترا اتیل اورتو تایتانات ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$, merck, 95%) و نیترات نیکل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$, mweck, 98%) به عنوان مواد اولیه استفاده گردید، بر اساس دیاگرام فازی NiO.TiO_2 که در شکل ۱ ارائه شده است، پودرهای تولیدی در نسبت وزنی $\text{TiO}_2:\text{NiO}$ 15:85 تهیه گردید. از جمله متغیرهای این آزمایش، انجام آن توسط سه سوخت مختلف گلاسیسین، اوره، اسید سیتریک به همراه کمک سوخت نیترات آمونیوم و حلال پلی اتیلن گلیکول است. در نمونه‌های دیگر از آب به عنوان حلال و گلاسیسین به عنوان سوخت، با استفاده یا عدم استفاده از کمک سوخت، در pHهای مختلف اسیدی و بازی انجام شد. هر آزمایش شامل سه مرحله متفاوت بود که به صورت مشروح در ادامه توضیح داده شده‌اند.



شکل ۱- دیاگرام فازی دوتایی NiO-TiO₂

مرحله اول تهیه سل TEOTi :

۳۰^{CC} اتانول (C₂H₅OH) به ۳^{CC} تترااتیل اورتوتایتانات اضافه شد. محلول مورد نظر روی استیر (aLFA, D-500) قرار داده شد تا در دمای محیط به مدت یک ساعت هم بخورد (محلول ۱). ۱۲^{CC} آب را به ۴/۵^{CC} اسید نیتریک اضافه شد، ابتدا pH محلول صفر بود. برای رساندن pH محلول به ۳ آمونیاک را به محلول اضافه شد. پس از رسیدن pH محلول به ۳ آن را روی استیر قرار داده شد، تا در دمای محیط به مدت یک ساعت هم بخورد (محلول ۲). پس از اینکه محلول اول و دوم به مدت یک ساعت هم خوردند محلول دوم قطره قطره به محلول اول اضافه شد، باید pH محلول سوم را نیز با اضافه شدن اسید نیتریک یا آمونیاک به pH مورد نظر می‌رسانده شود و پس از اینکه به مدت ۵ ساعت در دمای محیط روی استیر هم خورد، سر محلول را به مدت سه روز بسته و بعد از ۳ روز سر محلول را باز کردیم و آن را روی استیر در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد، تا زمانی که یک سل غلیظ به دست آمد.

مرحله دوم تهیه سل نیترات نیکل :

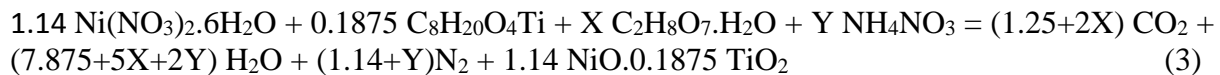
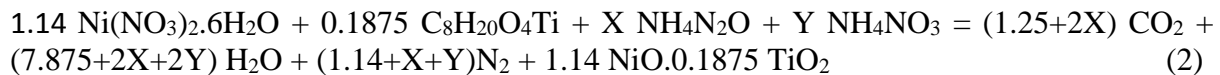
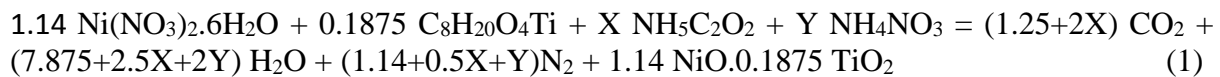
با توجه به نسبت TiO₂.NiO نیترات نیکل با حداقل مقدار آب دیونیزه ۴/۵^{CC} حل شد و روی استیر قرار گرفت تا در دمای محیط به مدت نیم ساعت هم بخورد. سپس pH سل نیترات نیکل با اضافه کردن اسید نیتریک یا آمونیاک به pH مورد نظر رسید.

مرحله سوم سنتز احتراقی :

واکنش (۱)، (۲) و (۳) به ترتیب مربوط به سنتز نمونه‌ها با نسبت‌های استوکیومتری به همراه سوخت گلایسین، اوره و اسید سیتریک است. شرایط انجام آزمایش در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

جدول ۱- شرایط انجام آزمایش برای نمونه‌های مختلف

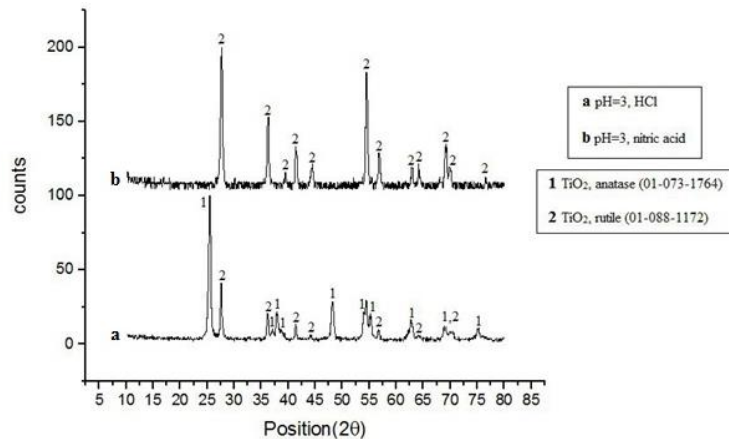
شرایط سنتز	کد نمونه	شرایط سنتز	کد نمونه
Glycine + nitrate ammonium, water, pH=3	6	Sol-gel, pH=3, HCl	1
Glycine, water, pH=3	7	Sol-gel, pH=3, HNO ₃	2
Glycine + nitrate ammonium, water, pH=1	8	Glycine + nitrate ammonium, PEG, pH=3	3
Glycine, water, pH=1	9	Urea + nitrate ammonium, PEG, pH=3	4
Glycine, water, pH=12	10	Citric acid + nitrate ammonium, PEG, pH=3	5



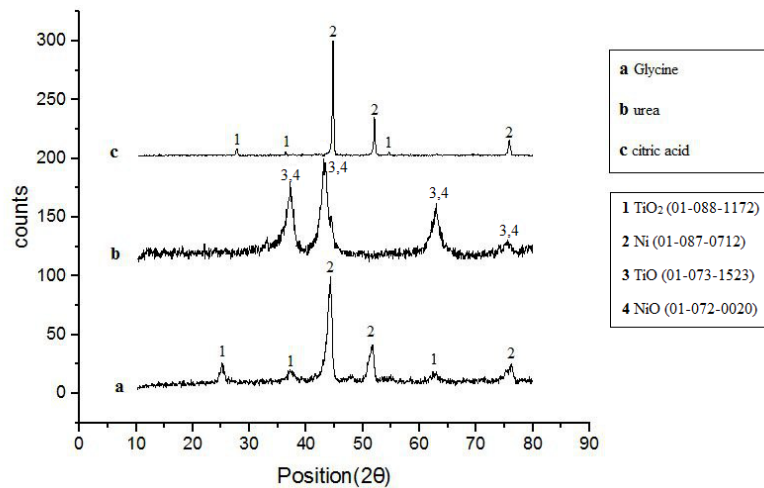
ابتدا سوخت یا کمک سوخت را به محلول سوم (سل غلیظ تترا اتیل اورتو تایتانات) و سپس سل نیترات نیکل به آن اضافه شود. محلول روی استیر با دمای ۳۷۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت تا زمانی که سنتز به صورت احتراقی انجام شد. پس از احتراق، محصولی به صورت پودر متخلخل سیاه رنگ تولید شد. به منظور اندازه گیری ماکزیمم دمای احتراق و مقایسه آن با دمای آدیباتیک محاسبه شده، مدت زمان انجام واکنش و رسم نمودارهای دما-زمان از دستگاه (ADVAMTECH, USB-471) Portable Data Acquisition Module استفاده شد. به منظور شناسایی فازها، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه (X' Pert PW 3040/60) انجام شد. مورفولوژی و اندازه ذرات محصول حاصل به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) مدل (Mira 3-XMU) مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

1- بررسی نتایج XRD



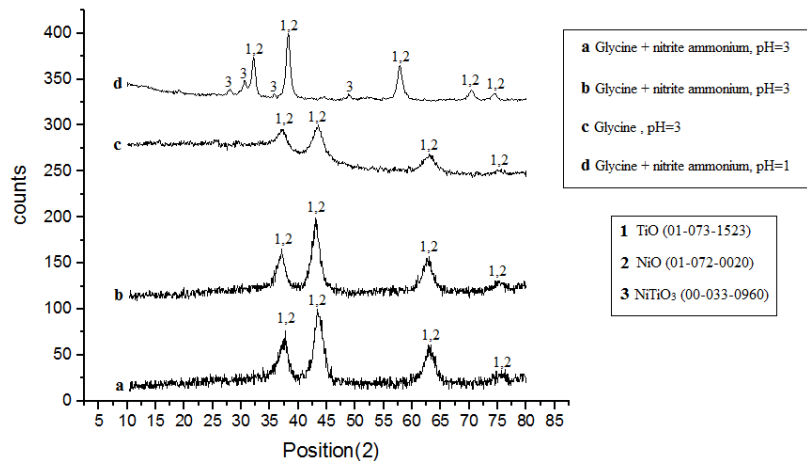
شکل ۲- الگو پراش اشعه X نمونه‌های سنتز شده به روش Sol-gel در pH=3، (a) هیدرولیز شده توسط HCl، (b) هیدرولیز شده توسط HNO_3



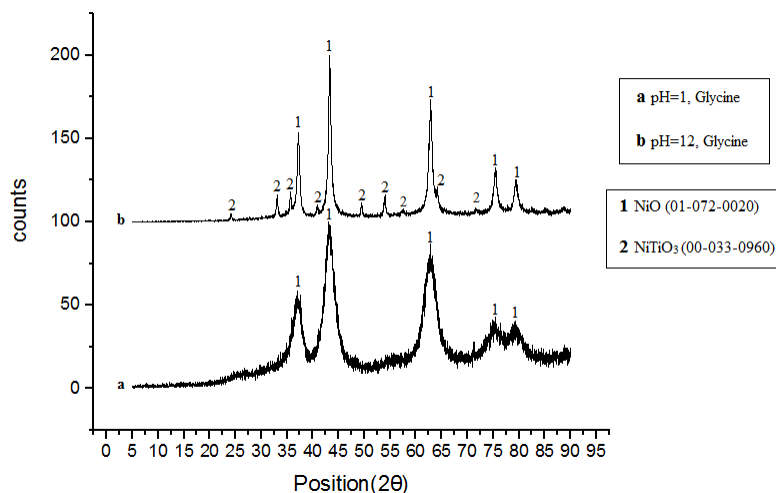
شکل ۳- الگو پراش اشعه X نمونه‌های سنتز شده به روش SCS، حلال PEG، توسط کمک سوخت آمونیوم نیترات و سوخت (a) گلیسین، (b) اوره، (c) اسیدسیتریک

شکل های ۲ الی ۵ مربوط به پراش پرتو X در نمونه‌های سنتز شده است. در این مقاله، مقصود از سنتز اکسید (IV) تیتانیوم به تنهایی، مقایسه و بررسی خواص الکتروکرومیک آن با سایر نمونه‌های سنتز شده است. از این رو در الگو پراش پرتو X نمونه‌های شکل ۲ فقط اکسید (IV) تیتانیوم به صورت دو فاز روتایل و آاناتاز متبلور شده است. تفاوت دو منحنی a و b در نوع اسید مصرفی برای هیدرولیز ماده اولیه (تترائیل اورتوتایتانات) مورد استفاده برای سنتز TiO_2 است، می‌باشد. همانطور که در شکل ۲ مشخص است، در منحنی a که نشان دهنده نمونه هیدرولیز شده توسط هیدروکلریک اسید (HCl) است، هر دو فاز آاناتاز و روتایل متبلور شده‌اند. اما در نمونه هیدرولیز شده توسط نیتریک اسید (HNO_3) تنها فاز روتایل که پایدارتر از فاز آاناتاز نیز است، متبلور شده است. همچنین پیک‌های این نمونه شارپ تر است که نشان‌دهنده بلورینگی زیاد این نمونه نسبت به نمونه‌ای است که در کلریدریک اسید هیدرولیز شده است.

با توجه به شکل ۳، تفاوت در نوع سوخت مصرفی برای سنتز احتراقی، تفاوت در شدت و پهنای پیک و به خصوص نوع فازهای تشکیل شده را به همراه داشت. فازهای تشکیل شده در نمونه‌ی سنتز شده توسط سوخت گلاسیسین (منحنی a) شامل نیکل فلزی و تیتانیوم (IV) اکسید است. به علت محیط به شدت احیایی که توسط پلی اتیلن گلیکول (PEG) فراهم شده است، لذا اکسید نیکل در نمونه با منحنی a احیا شده است و تشکیل نیکل فلزی را داده است که پیک‌های آن در شکل ۲ مشخص شده است. در منحنی b که نشان‌دهنده نمونه سنتز شده با سوخت اوره است، فازهای تولید شده کاملاً متفاوت با نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین است. در این نمونه به علت کمبود اکسیژن کافی در محیط و تبخیر شدن مقداری از سوخت در دمای بالای 80 درجه سانتی‌گراد، به جای تیتانیوم (IV) اکسید (TiO_2)، تیتانیوم (II) اکسید (TiO) تشکیل شد. البته با مراجعه به دیاگرام الینگهام-ریچاردسون می‌توان دریافت که تیتانیوم (IV) اکسید بسیار پایدارتر از تیتانیوم (II) اکسید است، به همین علت تشکیل این فاز دور از انتظار است. اما به علت همپوشانی پیک‌های این فاز (TiO) با اکسید نیکل (NiO) تشخیص تشکیل این فاز دشوار است و روش پراش پرتو X برای تشخیص این فاز قابل اطمینان نیست. در نمونه با منحنی c که با سوخت اسید سیتریک سنتز شده است، باز هم به علت محیط به شدت احیایی که پلی اتیلن گلیکول (PEG) فراهم کرده است اکسید نیکل احیا شده است و همراه TiO_2 تشکیل فازهای جداگانه در این نمونه داده‌اند. با مقایسه منحنی a و c نتایج زیر به دست می‌آید: ۱- پیک‌های منحنی شماره c که همان نمونه سنتز شده با سوخت اسید سیتریک است، شارپ‌تر از پیک‌های منحنی a است، که این موضوع بیانگر بلورینگی بیشتر این ساختار نسبت به منحنی a که همان نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین است، است. ۲- همچنین پیک‌های منحنی a پهن‌شدگی بیشتری نسبت به پیک‌های منحنی c دارد که این موضوع نشان‌دهنده ریزدانه‌تر بودن نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین نسبت به نمونه سنتز شده با سوخت اسید سیتریک است. اما می‌توان از روی پهنای پیک‌های هر دو نمونه دریافت که هر دو نمونه دارای اندازه دانه کوچک در حد نانومتر هستند. ۳- به علاوه با توجه به شدت نسبی پیک فازها، می‌توان مقدار نسبی فازها در یک مخلوط فازی را مشخص کرد. بنابراین از روی منحنی‌های a و c می‌توان فهمید که میزان نیکل فلزی در مخلوط دو فاز بسیار بیشتر از فاز TiO_2 است که این موضوع به علت این بود که محلول جامد نهایی مد نظر ما دارای 85% wt اکسید نیکل و 15% wt اکسید (IV) تیتانیوم بوده است. همچنین با مقایسه دو منحنی a و c می‌توان دریافت که شدت پیک TiO_2 در نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین بیشتر است بنابراین مقدار نسبی این ماده نیز در نمونه سنتز شده با گلاسیسین بیشتر است؛ به علاوه شدت پیک‌های NiO در منحنی c بیشتر از منحنی a است که این موضوع نشان‌دهنده بیشتر بودن مقدار نسبی NiO در نمونه سنتز شده با سوخت اسید سیتریک نسبت به نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین است. ۴- در نهایت با مقایسه دو منحنی a و c می‌توان متوجه شد که سنتز با سوخت اسید سیتریک ناخالصی کمتری نسبت به سایر سوخت‌ها را به ما می‌دهد.



شکل ۴- الگو پراش اشعه X نمونه‌های سنتز شده به روش SCS توسط سوخت گلیسین، (a) با کمک سوخت، حلال PEG و (b) pH=3، (c) بدون کمک سوخت، حلال آب، pH=3، (d) با کمک سوخت، حلال آب و pH=1.



شکل ۵- الگو پراش اشعه X نمونه‌های سنتز شده به روش SCS، (a) سوخت گلیسین و (b) pH=1، سوخت گلیسین، pH=12

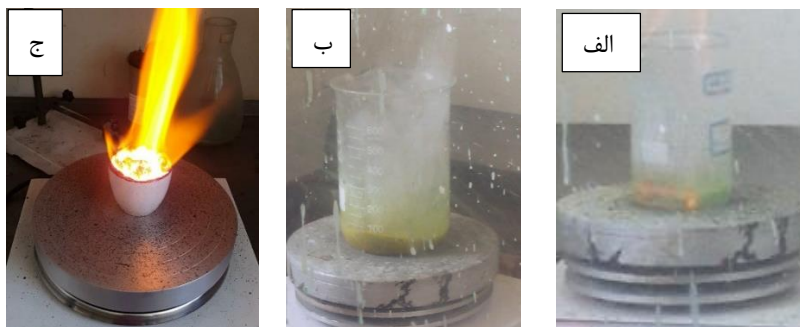
چهار نمونه سنتز شده که الگو پراش آن‌ها در شکل ۴ آمده است، در میزان اسیدیته محیط، نوع حلال (PEG یا آب) و استفاده و عدم استفاده از آمونیوم نیترات به عنوان کمک سوخت در سنتز احتراقی تفاوت دارند. با مقایسه دو منحنی a و b که تفاوت آن‌ها در نوع حلال است؛ که به ترتیب در منحنی a و b حلال PEG و آب استفاده شد. می‌توان دریافت تغییر در نوع حلال در الگو پراش نمونه‌ها ندارد و تفاوت چندانی را ایجاد نمی‌کند. در هر دو نمونه نیز فاز NiO و TiO متبلور شده است. با مقایسه منحنی‌های a و c نیز که تفاوت این دو نمونه در استفاده و عدم استفاده از کمک سوخت است، می‌توان دریافت که استفاده از آمونیوم نیترات به عنوان کمک سوخت باعث شارپ تر شدن پیک‌ها می‌شود؛ که خود بلورینگی بیشتری را در این نمونه به دنبال دارد. در واقع عدم استفاده از کمک سوخت باعث کوچک شدن پیک‌ها می‌شود، که این اتفاق

مطلوب نیست. بررسی منحنی a و d که تفاوت آن‌ها در میزان اسیدیته محیط است می‌توان دریافت که با کاهش pH محیط پیک‌های الگو به دست آمده شارپ‌تر می‌شود همچنین ناخالصی موجود در نمونه کمتر بوده و فاز جدید NiTiO_3 متبلور می‌شود که می‌تواند خواص مطلوب الکتروکرومیک را به همراه داشته باشد.

شکل ۵ الگوی پراش اشعه X نمونه های $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$ که توسط سوخت و بدون استفاده از کمک سوخت سنتز شده‌اند را نشان می‌دهد، که الگو a مربوط به نمونه‌ای است که در $\text{pH}=1$ سنتز شده و الگو b مربوط به نمونه‌ای است که در $\text{pH}=12$ انجام شده است. همانطور که در این شکل مشخص است در نمونه با $\text{pH}=12$ به علت بالاتر بودن دمای سنتز نسبت به نمونه سنتز شده در $\text{pH}=1$ (رجوع به منحنی‌های دما-زمان) پیک‌های شارپ‌تری ایجاد شده است که حاکی از بلورینگی بیشتر این نمونه نسبت به نمونه a دارد. همچنین با توجه به شکل، در نمونه سنتز شده در محیط بازی با $\text{pH}=12$ پیک‌های کوچکی از ترکیب NiTiO_3 دیده می‌شود که نشان‌دهنده تبلور اندک این ترکیب در نمونه b است. ترکیب NiTiO_3 می‌تواند از نظر خواص الکتروکرومیک حائز اهمیت باشد بنابراین حضور این ترکیب در نمونه سنتز شده در شرایط بازی، باعث بهبود خواص الکتروکرومیک در این نمونه خواهد شد. به علاوه مناسب‌ترین شرایط برای تحلیل اندازه دانه‌های پودر به کمک پرتوهای X به کارگیری پهنای قله در نصف شدت ماکزیمم است که در اینجا برای مقایسه دو نمونه باهم، به علت این که شدت پیک NiO تشکیل شده در هر دو نمونه تقریباً برابر است لذا می‌توان با مقایسه پهن شدگی پیک به تنهایی، اندازه ذرات پودر را مقایسه کرد. در نمونه سنتز شده در $\text{pH}=1$ پهن شدگی پیک‌ها نسبت به نمونه دیگر بیشتر است بنابراین اندازه دانه‌های پودر نیز ریزتر است.

2- بررسی نوع سنتز و نمودارهای دما-زمان

بر اساس مطالعات انجام شده، سنتزی که در آن پس از تبخیر آب محلول، شعله کل حجم ظرف را به صورت ناگهانی در برگرفت از نوع سنتز Flaming است. در سنتز از نوع Smoldering شعله ملاحظه نشد و مقدار قابل توجهی گاز سفید رنگ هنگام انجام سنتز از نمونه خارج گردید. در سومین نوع سنتز SHS-Flaming شعله باریک و کوتاهی پس از تبخیر آب محلول از کف ظرف شروع به بالا آمدن نمود (۸). شکل ۶ انواع سنتز که به آن اشاره شد را به تصویر کشیده است.



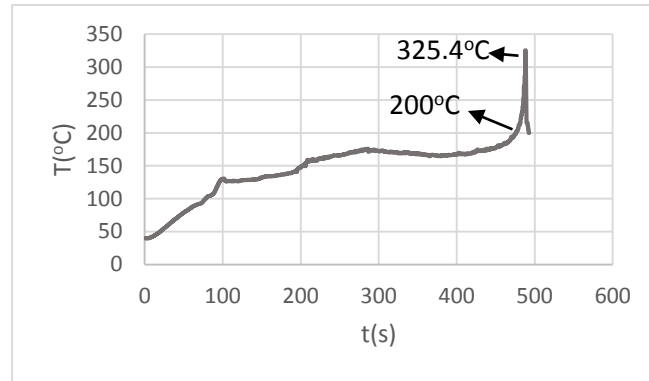
شکل ۶- الف) سنتز SHS-Flaming، ب) سنتز Smoldering، ج) سنتز Flaming

جدول ۲- نوع سنتز نمونه‌ها

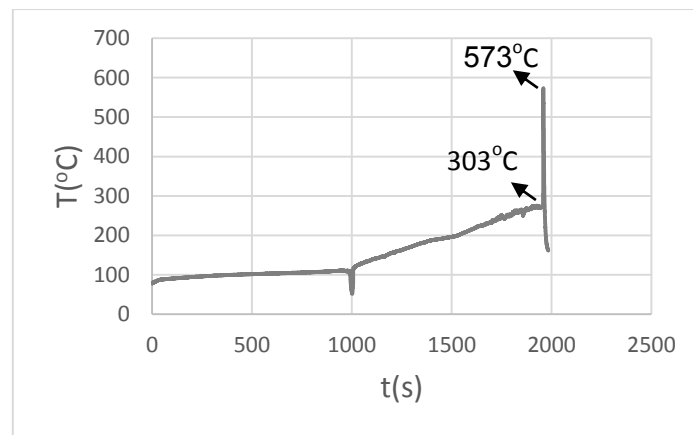
کد نمونه	اسم نمونه	سنتز از نوع SHS-Flaming	سنتز از نوع Smoldering	سنتز از نوع Flaming
3	Glycine + nitrate ammonium, PEG, pH=3		✓	
4	Urea + nitrate ammonium, PEG, pH=3		✓	
5	Citric acid + nitrate ammonium, PEG, pH=3	✓		
9	Glycine, water, pH=1	✓		
10	Glycine, water, pH=12			✓

با توجه به جدول ۲، در نمونه‌هایی که سنتز توسط سوخت‌های اوره و گلیسین انجام شد، از نوع سنتز Smoldering بود. اما ملاحظه شد که سنتزی که با استفاده از سوخت اسید سیتریک انجام شد از نوع سنتز SHS-Flaming بود؛ در سه نمونه ذکر شده از پلی اتیلن گلیکل به عنوان حلال و نیترات آمونیوم به عنوان کمک سوخت، استفاده گردید. به دلیل اینکه در سنتزی که توسط سوخت گلیسین انجام شد، نتیجه مطلوب تری حاصل گردید، در ادامه تحقیق سنتز نمونه‌ها در شرایط مختلف با استفاده از سوخت گلیسین انجام شد. در نمونه‌ای که سنتز آن توسط سوخت گلیسین، بدون استفاده از کمک سوخت و اسیدیته یک، سنتز از نوع سنتز SHS-Flaming انجام شد، و در نمونه دیگر که توسط سوخت گلیسین، بدون استفاده از کمک سوخت با اسیدیته ۱۲، سنتز از نوع سنتز Flaming بود. نسبت سوخت به اکسیدکننده یکی از پارامترهای مهم در انجام سنتز است؛ هر چقدر نسبت F/O بیشتر باشد، سوخت باقی مانده داخل محلول بیشتر بوده، احتراق راحت تر صورت گرفته، افزایش ماکزیمم دمای احتراق را به همراه داشته، به همین ترتیب دمای آدیباتیک با افزایش نسبت F/O زیاد می‌شود و همچنین میزان مول گازهای خروجی افزایش یافته، از آنجا که گازهای تولیدی بخش زیادی از گرما را با خود خارج کرده و تلف می‌کنند؛ یکی از عوامل مهم اختلاف زیاد بین دمای احتراق و دمای آدیباتیک حجم بالای گازهای خروجی است. اما با افزایش نسبت F/O به بیشتر از یک و با دور شدن از حالت استوکیومتری، دمای احتراق کم می‌گردد؛ اکسیژن کافی توسط اکسید کننده جهت سوختن سوخت تامین نمی‌شود و برای انجام واکنش اکسیژن مورد نیاز باید از محیط داخل محلول نفوذ کند و شرایط را جهت انجام سنتز مهیا سازد، این امر از نظر سینتیکی باعث کاهش سرعت انجام واکنش شده است و همچنین موجب کاهش دمای سنتز می‌شود (۸). کل‌های ۷ و ۸ نمودارهای دما-زمان نمونه‌هایی که به ترتیب در آن‌ها سنتز از نوع SHS-Flaming و Flaming انجام شده است را به تصویر کشیده. و سپس به کمک رابطه ۱ واکنش احتراق برای هر نمونه نوشته و با کمک داده‌های ترمودینامیکی دماهای آدیباتیک (T_{ad}) با استفاده از رابطه ۴ محاسبه گردید. که در این رابطه ΔH_f^0 تغییرات آنتالپی تشکیل واکنش، C_p محصولات، T دمای آدیباتیک است. با توجه به نمودارهای دما-زمان نیز دمای احتراق (T_c) و دمای شروع سنتز (T_{ig}) نمونه‌ها اندازه‌گیری و در جدول ۳ آورده شدند.

$$\int_{298}^T \sum C_p = -\Delta H_f^0 \quad (4)$$



شکل ۷- نمودار دما-زمان از نوع سنتز SHS-Flaming، نمونه سنتز شده توسط سوخت گلیسین، بدون کمک سوخت، حلال آب و pH=1



شکل ۸- نمودار دما-زمان از نوع سنتز Flaming، نمونه سنتز شده توسط گلیسین، بدون کمک سوخت، حلال آب و pH=12

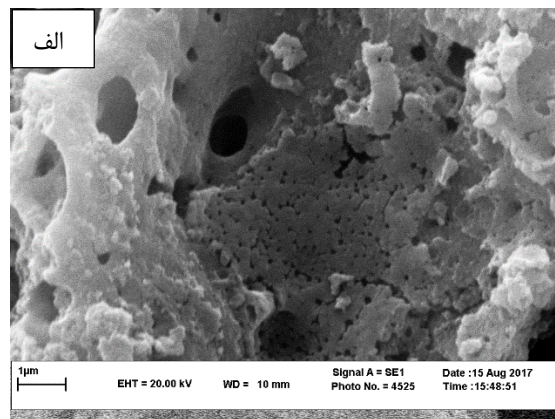
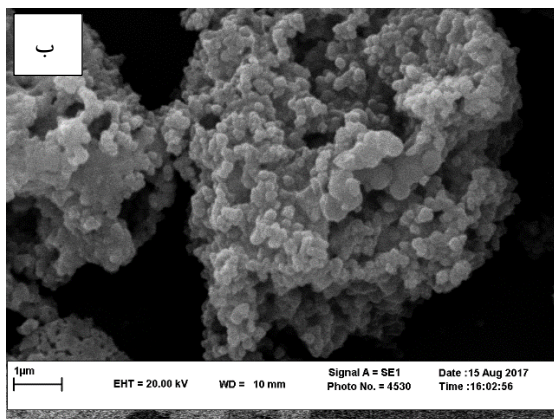
جدول ۳- دمای آدیپاتیک، دمای احتراق و دمای شروع سنتز در نمونه‌های مختلف

F/O	T _{ig} (°C)	T _c (°C)	T _{ad} (°C)	اسم نمونه	کد نمونه
0.59	200	325.4	1020	Glycine, water, pH=1	9
2.2	303	573.3	1020	Glycine, water, pH=12	10

3- بررسی نتایج SEM

شکل ۹ تصاویر SEM مربوط به محلول جامد تهیه شده به روش سنتز احتراقی با میزان pH (الف) ۱ و (ب) ۱۲ را نشان می‌دهد. به منظور بررسی تاثیر pH روی تخلخل نمونه های TiO₂. NiO تولید شده به روش سنتز احتراقی در محلول، تصاویر SEM از دو نمونه با نسبت F/O متفاوت در بزرگنمایی کم با یکدیگر مقایسه

شد. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود در کد ۹ ذرات نسبتاً درشت و با تخلخل زیاد تشکیل شده‌اند درحالی‌که در نمونه کد ۱۰ ذرات نسبتاً ریزتر نسبت به حالت قبل و به صورت تقریباً مجزا از هم تشکیل شده‌اند. در نتیجه با افزایش pH محلول از اسیدی به بازی تخلخل در نمونه کاهش یافت، همچنین با افزایش pH شکل ذرات از حالت گوشه‌دار خارج شد. ذرات در نمونه‌های تهیه شده با سنتز احتراقی، کلوخه‌ای بوده و به صورت جزئی به علت دمای بالای سنتز در نمونه کد ۱۰ تف جوشی اتفاق افتاده است. روی و همکارانش نشان داده‌اند که با کوچک شدن ذرات تمایل به تف جوشی بیشتر می‌شود و به این دلیل پودر تهیه شده از روش سنتز احتراقی دارای قابلیت تف جوشی خوبی است (۹). از طرفی با افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده به دلیل خروج گازهای فرار انتظار می‌رود، میزان تخلخل افزایش یابد. در نمونه با pH=12 با وجود بالاتر بودن نسبت سوخت به اکسیدکننده تخلخل داخل نمونه کاهش یافته و این خلاف انتظار است در حالی‌که در نمونه کد ۹ با میزان F/O کمتر، تخلخل افزایش یافته است.



شکل ۹- تصاویر SEM نمونه الف (کد ۹، ب) کد 10

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوخت‌های اسید سیتریک، گلیسین و اوره، محلول جامد $TiO_2.NiO$ تولید شد. تاثیر پارامترهای مختلف نوع سوخت، میزان کمک سوخت، نوع حلال و pH محلول، بر ویژگی‌های $TiO_2.NiO$ مشخص گردید. طبق نتایج آنالیز XRD تشکیل فاز اکسید (IV) تیتانیوم در کنار اکسید نیکل به صورت محلول جامد در pHهای اسیدی و بازی مسلم است. با توجه به نمودارهای دما-زمان مشخص شد که بالاترین دمای احتراق در محلول با pH=12 و سوخت گلیسین رخ داده است. تصاویر SEM نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که تغییر pH محلول بر میزان تخلخل موثر بوده است.

مراجع و منابع

- [1] رشیدی پدram، « ساخت و تعیین ویژگی‌های لایه‌های الکتروکرومیک»، دانشگاه فردوسی مشهد، 1378.
- [2] J. Zhang, J.P. Tu, "An all-solid-state electrochromic device based on NiO/WO₃ complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1840–1845.
- [3] Xinying Qi, Ge Su, "Synthesis of NiO and NiO/TiO₂ films with electrochromic and photocatalytic activities", *Surface & Coatings Technology* (2015).
- [4] Xingqi Fu, Chunyang Jia, "hybrid electrochromic film based on polyaniline and TiO₂ nanorods array", *Organic Electronics* 15 (2014) 2702–2709.
- [5] A. Al-Kahlout, A. Pawlicka, "brown coloring electrochromic devices based on TiO₂.NiO layer", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3583–3601.
- [6] K. Zhang, X.Q. Zhang, C.X. Zhang, S.J. Zhang, X.C. Wang, D.L. Sun, M.A. Aegerter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 114 (2013) 192–198.
- [7] J. Gilabert, M.D. Palacios "Characteristics reproducibility of (Fe,Co)(Cr,Al)₂O₄ pigments obtained by solution combustion synthesis", *Ceramics International* (2016).
- [8] Sutka, A., Mezinskis, G., "Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials", *Front. Mater. Sci.*, vol. 6(2), pp.128–141, (2012).
- [9] L.B. Duan, G.H. Rao, J. Yu, Y.C. Wang, *Solid state commun.* 145(2008)525-528

Preparation electrochromic material as a TiO₂.NiO solid solution by combustion synthesis solution (SCS)

N. javadi baygi¹

A. vogdani², J. Vahdati Khaki³, S. Mollazade Beidokhti⁴

Abstract

In this paper, solid solutions of TiO₂.NiO which can be considered as one of the most important electrochromic materials have been synthesized by solution combustion synthesis (SCS) method. The effect of different ratio of precursors, combustion aid and glycine as fuel, on morphology and other microstructural properties have been studied in this paper. Powders have been synthesized in different molar ratio TiO₂:NiO. Tetraethyl orthotitanate (TEOT) and nickel nitrate (Ni(NO₃)₂) have been used as precursors. TEOT has been hydrolyzed by nitric acid as a catalyst in the presence of different solvents such as ethanol, deionized water and polyethylene glycol. After TEOT was totally hydrolyzed, pH of solution has been kept in 3, nickel nitrate has been added. Final solution has been stirred on hot plate with 370°C temperature until combustion reaction happened. The duration of synthesis was about 2 minutes. Finally, samples were characterized by XRD, SEM, LPS and thermodynamic information such as adiabatic temperature and duration of synthesis were also registered and analyzed by data acquisition.

Keywords: combustion synthesis, solid solution, titanium oxide, nickel oxide.

1. expertise of Materials Engineering, Ferdowsi University Of Mashhad (FUM).

2. expertise of Materials Engineering, Ferdowsi University Of Mashhad (FUM).

3. Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University Of Mashhad (FUM).

4. Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University Of Mashhad (FUM)