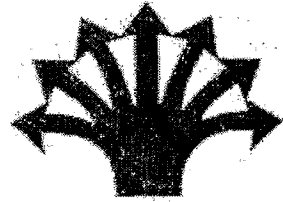


۱۵۰۲



پژوهشگاه مواد و انرژی

پایان نامه کارشناسی ارشد

لایه‌های ضخیم نانولوله‌های کربنی چند دیواره نشانده شده به روش الکتروفورزیس با استفاده از اعمال میدان الکتریکی متناوب

ارائه‌دهنده

امیررضا گردش زاده

استاد راهنما

دکتر بابک رئیسی

استاد مشاور

دکتر احسان مرزبان‌راد

۱۳۸۶

کتابخانه تخصصی مهندسی برق

۱۳۸۷ / ۳ / ۷

۹۳۹۱۳

فهرست مطالب

۱	فصل ۱ مقدمه
۲	فصل ۲ مروری بر منابع مطالعاتی
۳	۲-۱ مقدمه‌ای بر فرایند الکتروفورزیس
۳	۲-۱-۱ تاریخچه الکتروفورزیس
۴	۲-۱-۲ تعریف EPD
۶	۲-۱-۳ لایه مضاعف الکتریکی و پتانسیل زتا
۸	۲-۱-۴ محاسبه جرم نشست، موبیلیته و نیروی الکتروفورزیس
۱۱	۲-۱-۵ پلاریزاسیون لایه مضاعف الکتریکی
۱۳	۲-۱-۶ سینتیک فرایند EPD
۱۴	۲-۱-۷ مکانیزم تشکیل رسوب در فرایند EPD
۱۵	۲-۱-۸ فرایند EPD در محیط‌های آبی و غیر آبی
۱۸	۲-۱-۹ مزایا و معایب روش EPD
۱۸	۲-۲ لایه‌نشانی الکتروفورتیکی سرامیک‌ها
۲۴	۲-۳ نانولوله‌های کربنی (CNTs)
۲۴	۲-۳-۱ معرفی نانولوله‌های کربنی
۲۸	۲-۳-۲ لایه‌نشانی نانولوله‌های کربنی به روش EPD
۳۲	۲-۴ تحقیق حاضر
۳۵	فصل ۳ فعالیت‌های تجربی
۳۵	۳-۱ مواد اولیه
۳۵	۳-۱-۱ پودر SnO_2
۳۷	۳-۱-۲ پودر نانولوله کربنی (MWNT)
۳۷	۳-۱-۳ پودر سیلیکون
۳۷	۳-۱-۴ محیط‌های مایع
۳۸	۳-۲ تهیه سوسپانسیون
۳۸	۳-۲-۱ تهیه سوسپانسیون از پودر SnO_2
۳۹	۳-۲-۲ تهیه سوسپانسیون از پودر MWNT
۳۹	۳-۳ ساخت پایه‌های مورد استفاده برای لایه‌نشانی
۴۰	۳-۴ تجهیزات
۴۰	۳-۴-۱ تجهیزات مورد استفاده برای لایه‌نشانی

۴۱	تجهیزات مورد استفاده برای بررسی حساسیت سنسور گاز	۳-۴-۲
۴۲	اندازه گیری جرم نشست	۳-۴-۳
۴۲	آزمایشات	۳-۵
۴۲	بررسی جرم نشست	۳-۵-۱
۴۳	بررسی رفتار نشست	۳-۵-۲
۴۳	بررسی جدایش اندازه ذرات	۳-۵-۳
۴۴	آزمایشات سنسوری	۳-۵-۴
۴۵	فصل ۴ نتایج و بحث	
۴۵	مقدمه	۴-۱
۴۵	فرایند LFACEPD	۴-۲
۴۵	معرفی فرایند LFACEPD	۴-۲-۱
۴۷	توزیع میدان	۴-۲-۲
۴۷	تغییرات جریان الکتریکی	۴-۲-۳
۴۸	اثر متغیرهای فرایند	۴-۳
۴۹	اثر زمان	۴-۳-۱
۵۱	اثر ولتاژ (شدت میدان الکتریکی)	۴-۳-۲
۵۴	اثر فرکانس	۴-۳-۳
۵۹	اثر شکل موج	۴-۳-۴
۶۱	اثر محیط	۴-۳-۵
۶۲	مقایسه رفتار نشست در میدان الکتریکی DC و AC	۴-۴
۶۴	جداسازی اندازه ذرات	۴-۵
۶۷	آزمایشات سنسوری	۴-۶
۷۲	فعالیت‌های جنبی	۴-۷
۷۲	لایه نشانی همزمان دو پودر مختلف	۴-۷-۱
۷۳	پوشش‌های چندلایه	۴-۷-۲
۷۵	پایه با الکترودهای تخت متقاطع	۴-۷-۳
۷۵	لایه نشانی پودر سیلیکون	۴-۷-۴
۷۸	فصل ۵ نتیجه گیری	
۸۰	پیشنهادات	
۸۱	مراجع	

چکیده

در این پژوهش نانوپودر SnO_2 ، پودر نانولوله کربنی چند دیواره (MWNT) و پودر سیلیکون به روش الکتروفورزیس و با اعمال میدان الکتریکی متناوب با فرکانس پایین (۱۰۰۰-۰/۰۱ هرتز) - LFACEPD - لایه‌نشانی شدند. لایه‌نشانی بر روی الکترودهای موازی از جنس طلا و یا گرافیت در محیط‌های مختلف از جمله استن خالص و استیل استن با موفقیت انجام گرفت. تاثیر متغیرهای فرایند لایه‌نشانی مانند زمان، ولتاژ (یا شدت میدان الکتریکی)، فرکانس، شکل موج (مربعی، سینوسی و مثلثی) و محیط سوسپانسیون (استن خالص، اتانول و آب مقطر) بر جرم نشست پودرهای فوق بررسی شد. با استفاده از میکروسکوپ نوری استریو تغییرات الگوی نشست با متغیرهای فوق مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ساخت سنسور گاز، لایه‌نشانی پودر SnO_2 و MWNT بر روی الکترودهای طلا و گرافیت در فرکانس‌های پایین در محیط استیل استن انجام گرفت. جدایش ذرات پودر SnO_2 با اعمال فرکانس‌های مختلف نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. لایه‌نشانی همزمان دو پودر SnO_2 و MWNT و پوشش‌های دولایه از این دو پودر نیز با روش LFACEPD انجام گرفت.

تصاویر SEM نشان می‌دهد پوشش‌های بدست آمده دارای تخلخل‌های ریز و پراکنده هستند که می‌تواند برای ساخت ادوات نیازمند سطح تماس زیاد مانند سنسورهای گاز استفاده شوند. رابطه جرم نشست با زمان و ولتاژ برای پودر SnO_2 با روابط تئوری مطابقت دارد. اما به دلیل خاصیت فلزی MWNT و تخلیه الکتریکی در ولتاژهای بالا (بسته به فاصله بین الکترودها)، منحنی جرم نشست دچار افت می‌شود. برای هر سه پودر، جرم نشست با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد. الگوی نشست برای هر فرکانس ثابت است و با افزایش زمان لایه‌نشانی تغییر نمی‌کند. در شکل موج مربعی و محیط استن خالص بیشترین جرم نشست بدست آمد. پوشش MWNT به دلیل نسبت کم نانولوله‌های نیمه رسانا به فلزی حساسیت خوبی به گازهای CO ، H_2 ، O_2 و بخار اتانول نداشت، اما پوشش SnO_2 حساسیت خوبی به این گازها از خود نشان داد. بنابراین می‌توان از روش LFACEPD که روشی ساده، سریع و کم هزینه است در صنعت برای تولید انبوه سنسورهای گازی استفاده کرد. با افزایش فرکانس ذرات درشت حذف و درصد ذرات ریز افزایش یافتند که نشان می‌دهد با استفاده از روش LFACEPD می‌توان ذرات یک پودر را از نظر اندازه از هم جدا کرد. همچنین با این روش می‌توان دو یا چند پودر مختلف را همزمان لایه‌نشانی کرد. از طرف دیگر امکان لایه‌نشانی پوشش‌های چندلایه نیز با این روش وجود دارد.

فصل ۱

مقدمه

پوشش‌های سرامیکی و بیوسرامیکی در سال‌های اخیر کاربردهای بسیار وسیعی پیدا کرده‌اند. روش‌های مختلفی برای بدست آوردن این پوشش‌ها وجود دارند که از جمله مهمترین آن‌ها می‌توان به روش رسوب شیمیایی بخار (CVD)^۱، رسوب فیزیکی بخار (PVD)^۲، روش غوطه‌وری، روش‌های پاششی، سل-ژل و غیره اشاره کرد. اما در سال‌های اخیر روش‌هایی که در آنها از اعمال میدان الکتریکی به ذرات معلق در یک سوسپانسیون برای ایجاد پوشش استفاده می‌شود (روش‌های الکتروسیتتیکی^۳)، بواسطه هزینه کم، دسترسی آسان و سادگی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

رسوب الکتروفوریتیکی (EPD)^۴ از مهمترین این روش‌ها است. در این روش، برهم کنش میدان الکتریکی با بار سطح ذرات موجب حرکت ذرات به سمت الکتروود با بار مخالف می‌شود. در ۱۰۰ سال اخیر تحقیقات زیادی در مورد مکانیزم تشکیل لایه و متغیرهای تاثیرگذار بر پوشش انجام گرفته است. اما در تمام تحقیقاتی که در زمینه لایه‌نشانی مواد سرامیکی انجام گرفته‌اند، از میدان الکتریکی مستقیم DC (DCEPD) و از الکترودهای موازی روبروی هم چه بصورت عمودی و چه بصورت افقی استفاده شده است. در این پروژه فرایند EPD با استفاده از میدان الکتریکی متناوب (AC) با فرکانس پایین -LFACEPD- توسط دو الکتروود موازی (تخت یا استوانه‌ای) با فاصله بسیار کم (بسته به ولتاژ میدان الکتریکی) که در یک صفحه قرار دارند انجام گرفته است. بخش مهمی از این پروژه معرفی، بررسی متغیرهای فرایند روش LFACEPD و استفاده از پوشش‌های اکسید قلع (SnO₂) و نانولوله کربنی چند دیواره MWNT^۵ بدست آمده برای ساخت سنسور گاز را دربر می‌گیرد.

قابل ذکر است که در این پروژه از نانوپودر SnO₂ و پودر MWNT بواسطه اهمیت آنها در ساخت سنسورهای گازی وسایر تجهیزات الکترونیکی به عنوان دو پودر اصلی استفاده شده است. اما بطور کلی هر

¹ Chemical vapor deposition

² Physical vapor deposition

³ Electrokinetics

⁴ Electrophoretic deposition

⁵ Low frequency AC electrophoretic deposition

⁶ Multiwall carbon nanotubes

پودری که بتوان از آن یک سوسپانسیون پایدار تهیه کرد را می‌توان با این روش لایه‌نشانی کرد. به عنوان مثال از پودر سیلیکون با اندازه ذرات میکرومتری نیز برای لایه‌نشانی استفاده شد.

در بخش مهم دیگری از این پژوهش، ایده جداسازی اندازه ذرات یک پودر بر حسب فرکانس‌های مختلف مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت که نتایج آن توسط تصاویر SEM و اندازه‌گیری اندازه ذرات روی این تصاویر انجام گرفت ارائه شده است.

در فصل ۲ تاریخچه فرایند الکتروفورزیس، سینتیک و مکانیزم‌های لایه‌نشانی که تاکنون مطرح شده‌اند، مثال‌هایی از تحقیقات انجام گرفته توسط سایر محققین در زمینه لایه‌نشانی مواد سرامیکی به روش EPD، معرفی نانولوله کربنی و مهمترین تحقیقات انجام گرفته در زمینه لایه‌نشانی این ماده به روش EPD بطور خلاصه ارائه شده‌اند.

مواد، تجهیزات و روش انجام آزمایشات در فصل ۳ و نتایج حاصل از فرایند لایه‌نشانی، بررسی متغیرهای فرایند (مانند زمان، ولتاژ، فرکانس، شکل موج و محیط)، مقایسه لایه‌نشانی در میدان DC و AC، جداسازی اندازه ذرات و آزمایشات سنسوری در فصل ۴ مورد بررسی قرار گرفته‌اند. لایه‌نشانی همزمان دوپودر SnO_2 و MWNT، پوشش‌های چندلایه، لایه‌نشانی بر روی پایه با الکترودهای متقاطع و لایه‌نشانی پودر سیلیکون بطور خلاصه در بخش فعالیت‌های جنبی در فصل ۴ ارائه شده‌اند. و در آخر، مهمترین نتایج بدست آمده در این پژوهش بطور خلاصه در فصل ۵ ارائه شده است.

بطور خلاصه جنبه‌های قابل توجه در این پژوهش عبارتند از:

(۱) لایه‌نشانی به روش EPD با اعمال میدان الکتریکی متناوب (AC) با استفاده از فرکانس‌های پایین (۰/۰۱-۱۰۰۰ Hz)

(۲) بررسی متغیرهای فرایند لایه‌نشانی شامل زمان، ولتاژ، فرکانس، شکل موج و محیط مایع

(۳) استفاده از الکترودهای تخت با شیار حدود ۱۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر به شکل موازی و متقاطع، و الکترودهای موازی استوانه‌ای

(۴) پوشش‌دهی پودرهای SnO_2 ، MWNT و سیلیکون (Si)

(۵) استفاده از پوشش‌های بدست آمده برای تشخیص گازهای مختلف از جمله گاز CO یا دود

(۶) جداسازی ذرات پودر بر اساس اندازه ذره با اعمال فرکانس‌های مختلف

فصل ۲

مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- مقدمه‌ای بر فرایند الکتروفورزیس

۲-۱-۱ تاریخچه الکتروفورزیس

واژه الکتروفورزیس^۱ از دو قسمت تشکیل شده است: «الکترو» و «فورزیس» که از فعل یونانی «فوروس»^۲ به معنی انتقال و جابجایی مشتق شده است. پدیده الکتروفورزیس در سال ۱۸۰۸ توسط یک فیزیکدان روسی بنام F.F. Reuss کشف شد [۱]. او مشاهده کرد که وقتی جریان الکتریکی از میان سوسپانسیون رس در آب عبور می‌کند، ذرات رس به سمت آند (قطب مثبت) مهاجرت می‌کنند [۲]. مدت‌ها بعد اولین کاربرد عملی الکتروفورزیس در سال ۱۹۳۳ توسط Harsanyi در ایالات متحده به ثبت رسید که در آن ذرات توریا (ThO_2) و تنگستن بر روی کاتد پلاتینیومی به عنوان گسیل دهنده الکترون، پوشش داده شدند [۳۱]. در دهه ۱۹۷۰ اولین کاربرد تجاری این روش بر اساس سیستم مورد استفاده توسط رئوس (یعنی سوسپانسیون آبی رس) مطرح گردید [۲]. این روش برای انواع سیستم‌های مختلف مخصوصاً پوشش‌دهی قطعات فلزی مورد استفاده قرار گرفت. فلزات، اکسیدها، مواد فسفری، رنگ‌های آلی و معدنی، لاستیک، مواد عایق و شیشه‌ها با استفاده از محیط‌های آبی و غیرآبی توسط این روش لایه‌نشانی شده‌اند [۲]. لایه‌نشانی الکتروفورتیکی (EPD)^۳ سرامیک‌ها اولین بار توسط Hamaker (۱۹۴۰) مورد مطالعه قرار گرفت و در دهه ۱۹۸۰ این فرایند در زمینه سرامیک‌های پیشرفته بکار گرفته شد [۱]. خلاصه‌ای از روند تاریخی کشف و گسترش فرایند الکتروفورزیس در جدول ۲-۱ ارائه شده است.

^۱ Electrophoresis

^۲ Phoros

^۳ Electrophoretic Deposition

جدول ۱-۲. روند تاریخی فرایند الکتروفورزیس.

کشف الکتروفورزیس	Reuss	۱۸۰۸
تئوری لایه مضاعف الکتریکی	Von Helmholtz	۱۸۷۹
جداسازی لاستیک از شیرابه لاستیک	Cockerill	۱۹۰۸
تولید تجاری قطعات لاستیکی	Sheppard	۱۹۲۷
لایه‌نشانی الکتروفورتیکی توریا و تنگستن	Harsanyi	۱۹۳۳
استفاده از سوسپانسیون‌های آلی پوشش‌های اکسید سرامیکی	de Boer و همکارانش	۱۹۳۹
مطالعه لایه‌نشانی الکتروفورتیکی سرامیک‌ها	Hamaker	۱۹۴۰
شکل‌دهی بوته‌های پرسلاتی	Berkman	۱۹۴۸
شکل‌دهی قطعات آلومینایی	Andrews و همکارانش	۱۹۶۹
شکل‌دهی بتا آلومینا و زیرکونیا	Fally و همکارانش	۱۹۷۱
ماشین شکل‌دهی نوارهای رسی	Chronberg	۱۹۷۵
سرامیک‌های پیشرفته		دهه ۱۹۸۰

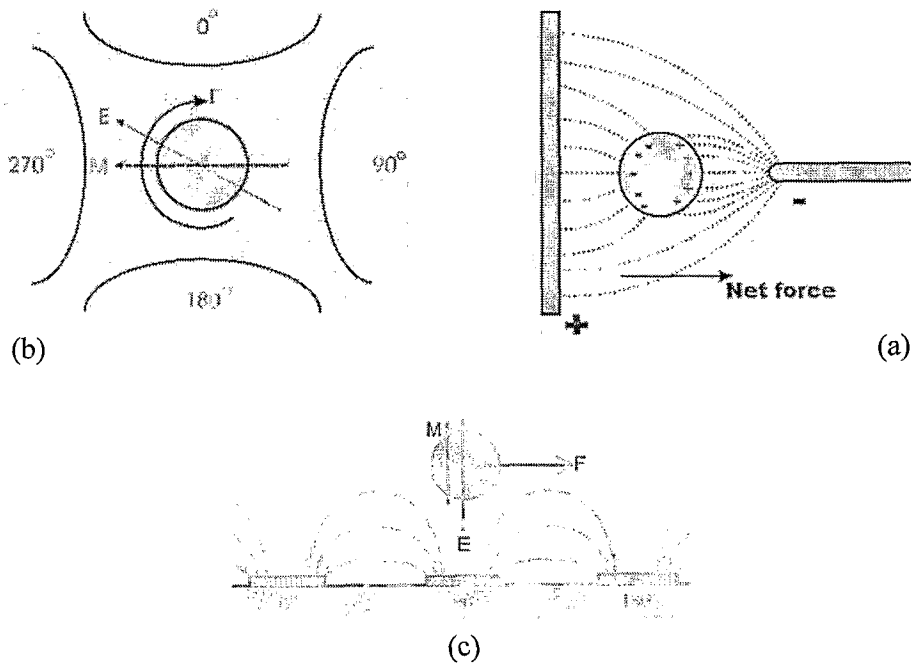
مرجع: ۱، ۲ و ۳

۲-۱-۲ تعریف EPD

علم الکتروکینتیک^۱ یا جنبش الکتریکی به توصیف حرکت ذرات تحت اثر میدان‌های الکتریکی می‌پردازد [۵ و ۴]. میدان‌های الکتریکی می‌توانند یکنواخت و یا غیریکنواخت باشند. در میدان الکتریکی یکنواخت اندازه و جهت میدان در همه جا یکسان است در نتیجه خطوط میدان هم‌فاصله و موازی‌اند؛ اما در میدان الکتریکی غیریکنواخت خطوط میدان با هم موازی نیستند.

سه فرایند اصلی که در میدانهای غیریکنواخت^۲ و متناوب (AC) تعریف می‌شوند عبارتند از: فرایند دی‌الکتروفورزیس^۳ (میدان با دامنه متغیر)، فرایند چرخش الکتریکی^۴ (میدان با بردار چرخشی) و فرایند دی‌الکتروفورزیس موج انتقالی^۵ (میدان با فاز متغیر) [۶ و ۴]. نمایی از سه فرایند فوق در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. (برای توضیحات بیشتر در مورد این سه فرایند به مراجع ۴، ۶ و ۷ مراجعه کنید).

¹ Electrokinetics² Non-uniform/ inhomogeneous electric field³ Dielectrophoresis (DEP)⁴ Electro-rotation (ROT)⁵ Traveling wave dielectrophoresis (TWD)



شکل ۱-۲. نمایی از فرایندهای: (a) دی‌الکتروفورزیس، (b) چرخش الکتریکی و (c) دی‌الکتروفورزیس موج انتقالی. [۴ و ۷]

مهمترین فرایندهایی که با میدان الکتریکی یکنواخت^۱ انجام می‌شوند عبارتند از [۴، ۵، ۸]:

- تراوش الکتریکی^۲: حرکت مایع از میان مجموعه‌ای از ذرات ساکن، یک جسم متخلخل، یک لوله موئین، یا یک غشاء در اثر اعمال میدان الکتریکی. تراوش الکتریکی می‌تواند هم در میدان AC و هم DC انجام شود [۹].
- پتانسیل جریان‌یابی^۳: پتانسیل الکتریکی ایجاد شده ناشی از جریان یابی مایع از میان یک لوله موئین، جسم متخلخل، دیافراگم یا غشاء تحت اثر گرادیان فشار.
- پتانسیل ته‌نشینی^۴: پتانسیل الکتریکی ایجاد شده بین دو الکترود (که با فاصله مشخص از یکدیگر بصورت افقی در داخل یک سوسپانسیون قرار دارند) ناشی از ته‌نشین شدن ذرات داخل سوسپانسیون بین این دو الکترود در اثر نیروی ثقل. این فرایند معکوس فرایند الکتروفورزیس انجام می‌شود.
- الکتروفورزیس.

به عنوان یک تعریف کلی می‌توان گفت: «الکتروفورزیس پدیده حرکت ذرات در یک محلول کلوییدی یا سوسپانسیون تحت اثر یک میدان الکتریکی است [۲]». به عبارت دیگر «الکتروفورزیس حرکت یک ذره

¹ Uniform/ homogeneous electric field

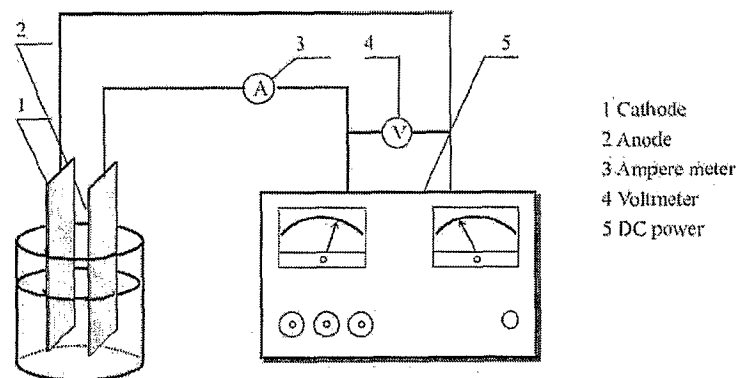
² Electro-osmosis

³ Stream potential

⁴ Sedimentation potential

با بار کل غیرصفر (ذره باردار) در اثر اعمال میدان الکتریکی یکنواخت است [۴]. لایه نشانی الکتروفورتیکی یکی از فرایندهای کلویدی در تولید سرامیک‌ها است [۱]. از جنبه شکل‌دهی، EPD عبارتست از «تولید قطعه‌ای با شکل هندسی مشخص با استفاده از تاثیر میدان الکتریکی بر بار ذراتی که می‌توانند آزادانه حرکت کنند» [۸]. این تعریف نوع ذره و نوع محیط را شامل نمی‌شود اما معمولا ذرات معدنی غیرفلزی در آب یا همان دوغاب سرامیکی، مدنظر هستند [۸]. شمایی از یک سلول EPD متداول در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. سلول EPD معمولا از یک آمپرتر، ولت‌متر، منبع تغذیه DC و دو صفحه موازی که یکی آن‌د و دیگری کاتد است، تشکیل می‌شود. الکترودها می‌توانند بصورت عمودی (مطابق شکل ۲-۲) یا بصورت افقی در داخل سوسپانسیون قرار بگیرند. از طرف دیگر فرایند EPD در میدان الکتریکی DC می‌تواند بصورت آن‌دی (نشست ذرات با بار منفی بر روی الکتروود مثبت) یا کاتدی (نشست ذرات با بار مثبت بر روی الکتروود منفی) انجام شود (شکل ۲-۳).

گاهی به اشتباه عبارت «رسوب الکتریکی»^۱ هم برای آبکاری الکتریکی و هم EPD استفاده می‌شود. اما معمولا این عبارت در مورد آبکاری الکتریکی مصداق دارد [۲]. در جدول ۲-۲ تفاوت‌های میان آبکاری الکتریکی و EPD بیان شده است.



شکل ۲-۲. شمایی از یک سلول EPD متداول شامل کاتد، آن‌د، آمپرتر، ولت‌متر و منبع تغذیه DC. [۱۰]

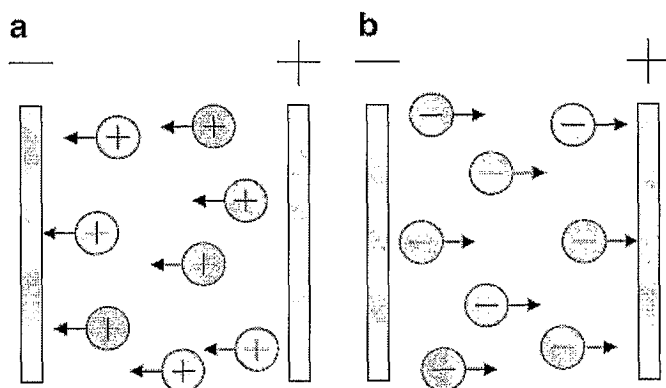
۳-۱-۲ لایه مضاعف الکتریکی و پتانسیل زتا

در فصل مشترک بین یک سطح باردار (که می‌تواند سطح یک ذره یا سطح الکتروود باشد) و یک الکتروولیت، یونها به شکل لایه نازکی تجمع می‌کنند تا از نظر الکتریکی حالت خنثی حفظ شود. این لایه را لایه مضاعف الکتریکی (EDL)^۲ می‌گویند [۴]. لایه مضاعف از دو لایه اصلی با نام‌های لایه استرن^۳ و لایه

^۱ Electrodeposition

^۲ Electric double layer

^۳ Stern/ bound layer



شکل ۲-۳. طرح کلی فرایند لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی. (a) EPD کاتدی و (b) EPD آندی. [۱]

نفوذی^۱ تشکیل می‌شود (شکل ۲-۴). لایه نفوذی، بعد از لایه استرن گسترش می‌یابد و پتانسیل الکتریکی بطور نمایی با دور شدن از ذره کاهش می‌یابد [۲]. فاصله‌ای که در آن پتانسیل به $1/e$ کاهش می‌یابد را طول دبای^۲ یا ضخامت لایه مضاعف الکتریکی می‌گویند و آن را با κ^{-1} نشان می‌دهند [۴ و ۱]. فصل مشترک بین لایه استرن و ناحیه نفوذی را صفحه برشی^۳ یا صفحه لغزش^۴ و پتانسیل الکتریکی روی این صفحه را پتانسیل الکتروکیتیتیکی یا پتانسیل زتا می‌گویند [۲، ۴، ۵]. صفحه لغزش یک یا دو مولکول ضخامت دارد و در آن سیال می‌تواند نسبت به سطح ذره حرکت کند [۴].

لایه استرن خود به دو بخش تقسیم می‌شود: ناحیه هلمهولتز داخلی (iHP)^۵ که از یونهای هیدراته نشده تشکیل شده و ناحیه هلمهولتز خارجی (oHP)^۶ که شامل یونهای هیدراته است (شکل ۲-۵) [۴، ۵]. بطور کلی لایه استرن روی سطوح باردار، غیرباردار، آبدوست و آبگریز تشکیل می‌شود [۴].

جدول ۲-۲. مقایسه آبکاری الکتریکی با EPD

لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی (EPD)	آبکاری الکتریکی	
ذرات جامد	یونها	ذرات متحرک
بدون انتقال	احیای یون	انتقال بار
کم	زیاد	رسانایی محیط
آلی	آب	محیط مانع
حدود $1 \mu\text{m}/\text{min}$	حدود $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$	سرعت تقریبی لایه نشانی

مراجع: او ۲

¹ Diffuse layer

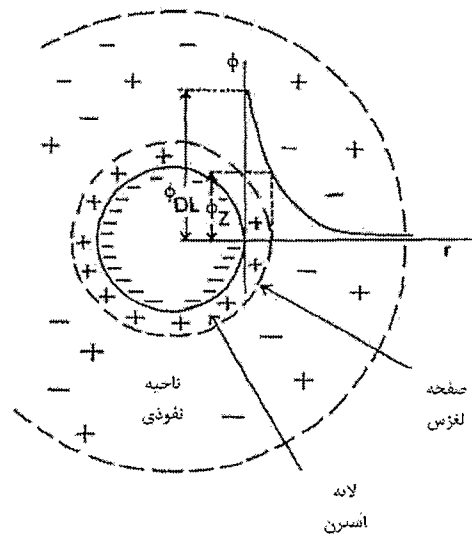
² Debye length

³ Shear plane

⁴ Slip plane

⁵ Inner Helmholtz plane

⁶ Outer Helmholtz plane



شکل ۴-۲. لایه مضاعف الکتریکی در اطراف یک ذره کروی و نحوه توزیع پتانسیل الکتریکی (ϕ_Z) پتانسیل زتا و ϕ_{DL} پتانسیل لایه مضاعف). [۲]

ضخامت لایه مضاعف در پایداری ذرات اهمیت بسیار زیادی دارد. این ضخامت توسط غلظت و ظرفیت یونها در محلول کنترل می‌شود [۱، ۲]. غلظت زیاد یونها باعث کاهش ضخامت لایه مضاعف و در نتیجه کاهش پتانسیل می‌شود [۱]. ضخامت لایه مضاعف (یا طول دبابی) معمولاً از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۴، ۵]:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{e^2 \sum_i n_i z_i^2} \right)^{1/2} \quad (\text{رابطه ۱})$$

که e بار الکتریکی، n_i غلظت یونهای با بار z_i ، ϵ ثابت دی‌الکتریک مایع و ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک خلاء (F/m) که k ثابت بولتزمن و T دمای مطلق است. (8.85×10^{-12})

۴-۱-۲ محاسبه جرم نشست، موبیلیته و نیروی الکتروفورزیس

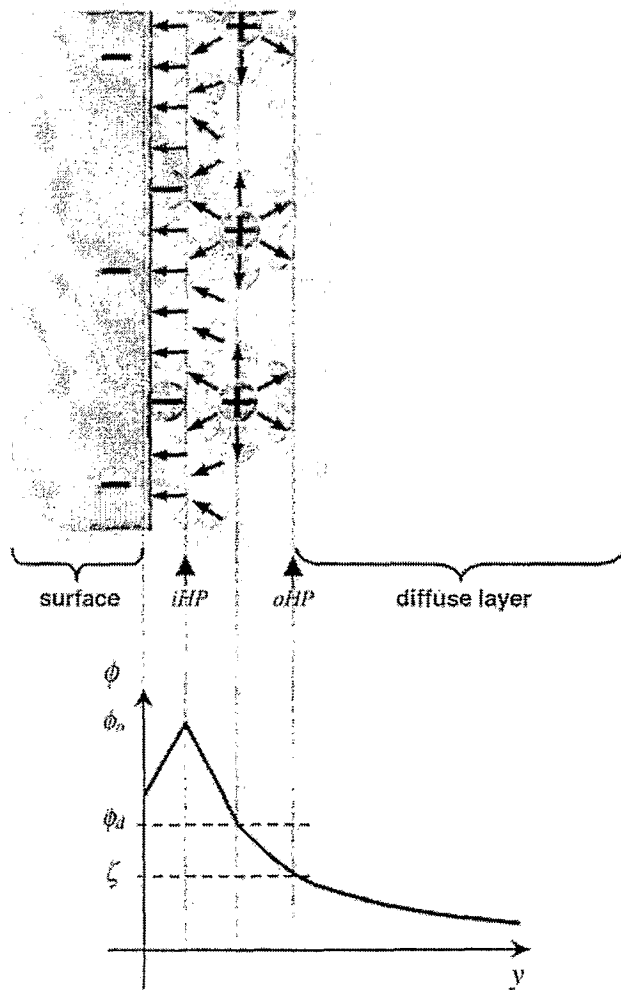
از نظر تئوری، جرم رسوب کرده (w) در بازه زمانی t_1 تا t_2 را می‌توان از رابطه Hamaker بدست آورد

[۱، ۲، ۳]:

$$w = \int_{t_1}^{t_2} \mu \cdot E \cdot A \cdot C \cdot dt \quad (\text{رابطه ۲})$$

C غلظت ذرات جامد در سوسپانسیون (kg/m^3)، E شدت میدان الکتریکی (V/m)، A سطح الکتروود (m^2) و μ تحرک (موبیلیته) الکتروفورتیکی^۱ (m^2/Vs) است. پارامترهای A ، E و C قابل تنظیم هستند اما μ توسط خواص سوسپانسیون تعیین می‌شود. بطور کلی μ از رابطه Henry (۱۹۳۱) [۱، ۲، ۴، ۵، ۱۱] بدست می‌آید:

^۱ Electrophoretic mobility



شکل ۲-۵. نمایش ساختار لایه مضاعف الکتریکی، لایه استرن و نحوه توزیع پتانسیل الکتریکی. [۴]

$$\mu = \frac{2\varepsilon \cdot \xi}{3\eta} f(ka) \quad (\text{رابطه ۳})$$

که ε ثابت دی الکتریک مایع، η ویسکوزیته مایع و ξ پتانسیل زتا هستند. $f(ka)$ ضریب Henry است که رابطه بین ضخامت لایه مضاعف یا طول دهای $(\frac{1}{k})$ و شعاع ذره (a) بستگی دارد. اگر ضخامت لایه مضاعف در مقایسه با شعاع ذره بزرگ باشد (یعنی $ka \ll 1$)، $f(ka) = 1$ و در نتیجه:

$$\mu = \frac{2\varepsilon \cdot \xi}{3\eta} \quad (\text{رابطه ۴})$$

رابطه فوق را رابطه Hückel-Onsager (HO) می گویند. برعکس اگر ضخامت لایه مضاعف در مقایسه

با شعاع ذره کوچک باشد (یعنی $ka \gg 1$)، $f(ka) = \frac{3}{2}$ و در نتیجه:

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \xi}{\eta} \quad (\text{رابطه ۵})$$

رابطه فوق را رابطه Helmholtz-Smoluchowski (HS) می‌گویند [۱ و ۴ و ۵].
برای میدان‌های الکتریکی یکنواخت و با شدت میدان نه چندان زیاد، رابطه بین سرعت الکتروفوریتیک^۱ (v) - سرعت حرکت ذره در مقایسه با مایع ساکن اطراف خود- و میدان الکتریکی (E) یک رابطه خطی است [۴، ۵، ۱۱]:

$$v = \mu \cdot E \quad (\text{رابطه ۶})$$

در بسیاری از شرایط ضخامت لایه مضاعف در مقایسه با شعاع ذره کوچکتر است. بنابراین در رابطه ۶ معمولاً از رابطه HS برای بدست آوردن μ استفاده می‌شود [۵، ۸، ۱۲]:

$$v = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \xi}{\eta} \cdot E \quad (\text{رابطه ۷})$$

که ε_0 ثابت دی‌الکتریک خلاء، ε_r ثابت دی‌الکتریک نسبی محلول و E شدت میدان الکتریکی هستند.
وقتی یک مولکول یا ذره کلوییدی باردار در یک میدان الکتریکی قرار می‌گیرد، مجموع نیروی F به آن وارد می‌شود که از رابطه زیر بدست می‌آید [۶، ۱۲، ۱۳]:

$$F = qE + \left[(m \nabla) E + \frac{1}{6} \nabla (Q : \nabla E) + \dots \right] \quad (\text{رابطه ۸})$$

در رابطه فوق، عبارت اول به فرایند الکتروفوریزس ناشی از برهم‌کنش کولنی بار ذره (q) و میدان الکتریکی (E) مربوط است (نیروی الکتروفوریزس). سایر عبارات در بخش دوم رابطه ۸ که داخل کروشه نوشته شده‌اند از برهم‌کنش پلاریزاسیون دی‌الکتریک^۲ (دوقطبی القایی) ذره یا مولکول با میدان الکتریکی غیریکنواخت که می‌تواند DC یا AC باشد، ناشی می‌شود (نیروی دی‌الکتروفوریزس، (F_{DEP})) [۱۲].
درحالتی که ذره باردار نباشد یا فرکانسهای بالای حدود ۱ kHz استفاده شود، بخش دوم رابطه ۸ غالب می‌شود [۶، ۱۳]. نیروی الکتروفوریزس (F_{EP}) از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$F_{EP} = q \cdot E = \int_S \sigma_q dS \cdot E \quad (\text{رابطه ۹})$$

^۱ Electrophoretic velocity

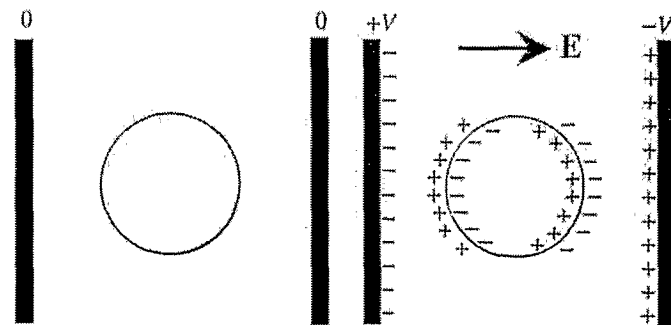
^۲ Dielectric polarization

q بار کل روی سطح ذره است که از انتگرال دانسیته بار سطحی در سطح بسته ذره (S) بدست می‌آید [۴]. البته باید اثر لایه مضاعف الکتریکی در اطراف ذره و نیروی بازدارنده ناشی از مایع (اصطکاک ویسکوز مایع) را در این رابطه مدنظر قرار داد.

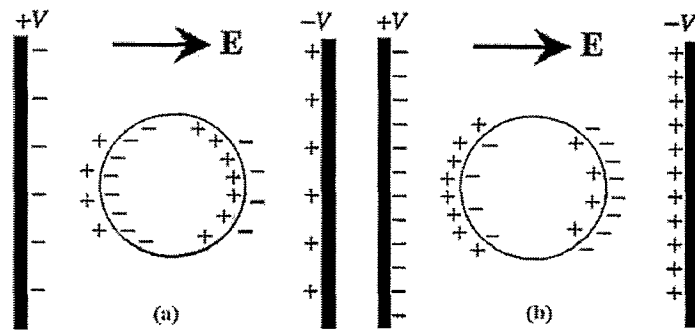
۲-۱-۵ پلاریزاسیون لایه مضاعف الکتریکی

همانطور که گفته شد، وقتی یک ذره در داخل مایع قرار می‌گیرد، در اطراف آن لایه مضاعف الکتریکی تشکیل می‌شود. حال اگر این ذره تحت اثر میدان الکتریکی خارجی قرار بگیرد، به بارهای لایه مضاعف نیرو وارد می‌شود. در اثر این نیرو بارها به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت کرده و در فصل مشترک بین ذره و مایع تجمع می‌کنند. در نتیجه ذره مطابق شکل ۶-۲ پلاریزه (دوقطبی) می‌شود. میزان بار جمع شده در فصل مشترک، به شدت میدان الکتریکی و خواص الکتریکی (رسانایی و ثابت دی‌الکتریک) ذره و مایع بستگی دارد [۴].

قابلیت پلاریزه یا دوقطبی شدن معیاری است از قابلیت یک ماده برای پاسخگویی به میدان و همچنین معیاری است از قابلیت یک ماده برای تولید بار در فصل مشترک (بین ذره و محیط) [۴]. وقتی یک ذره کروی معلق در یک مایع را در نظر بگیریم که در معرض میدان الکتریکی یکنواخت قرار گرفته است، سه حالت را می‌توان در نظر گرفت: (۱) وقتی قابلیت پلاریزه ذره از محیط بسیار بیشتر باشد، مقدار بار در سطح داخلی فصل مشترک بیشتر است (شکل ۷a-۲). این حالت مانند قرار گرفتن یک ذره رسانا در یک محیط عایق، یا یک ذره عایق با ثابت دی‌الکتریک بالا در یک محیط با ثابت دی‌الکتریک کم است؛ (۲) در حالت برعکس (شکل ۷b-۲)، که قابلیت پلاریزه ذره از محیط بسیار کمتر است، مقدار بار در سطح خارجی فصل مشترک بیشتر از سطح داخلی است که مشابه قرارگیری یک ذره عایق در یک محیط با ثابت دی‌الکتریک بالا یا رسانایی بالا است؛ (۳) وقتی که قابلیت پلاریزه ذره و محیط یکسان باشد مقدار بار در سطح خارجی و



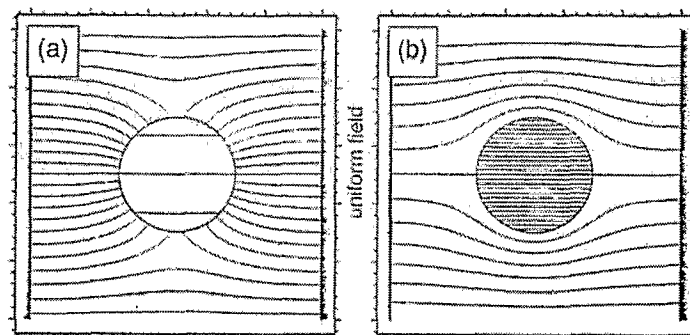
شکل ۶-۲. پلاریزه شدن یک ذره در اثر اعمال میدان الکتریکی یکنواخت. [۴]



شکل ۲-۷. نمایش شماتیک پلاریزه یک ذره در محیط در شرایطی که (a) قابلیت پلاریزه ذره از محیط بیشتر است؛ (b) قابلیت پلاریزه محیط از ذره بیشتر است. [۴]

سطح داخلی فصل مشترک با هم برابر است. توجه کنید که وقتی میدان الکتریکی قطع شود، حالت پلاریزه (دوقطبی)^۱ نیز از بین می‌رود. بنابراین معمولا از عبارت «القایی»^۲ استفاده می‌شود [۴].

شکل ۲-۸ نحوه توزیع میدان در داخل و خارج از ذره را برای حالتی که قابلیت پلاریزه^۳ ذره از محیط بیشتر و یا حالتی که قابلیت پلاریزه ذره از محیط کمتر است، نشان می‌دهد. در حالت اول (شکل ۲-۸a)، خطوط میدان الکتریکی به سمت ذره منحرف می‌شوند (مشابه یک ذره فلزی) و میدان در داخل ذره تقریبا صفر است. اما در حالت دوم که قابلیت پلاریزه ذره از محیط کمتر است (شکل ۲-۸b)، خطوط میدان ذره را دور می‌زنند و به خارج از ذره منحرف می‌شوند (مشابه یک ذره عایق) و میدان در داخل ذره مشابه میدان در خارج آن است. در شرایطی که قابلیت پلاریزه ذره و محیط یکسان باشد، خطوط میدان در همه جا موازی و پیوسته است (انگار ذره‌ای وجود ندارد) [۴].



شکل ۲-۸. توزیع خطوط میدان الکتریکی یکنواخت در حالتی که (a) قابلیت پلاریزه ذره از محیط بیشتر است، (b) قابلیت پلاریزه ذره از محیط کمتر. [۴، ۶]

¹ Dipole

² Induced

³ Polarisability

۶-۱-۲ سینتیک فرایند EPD

فرایند EPD می‌تواند در جریان ثابت یا ولتاژ ثابت و تحت شرایط غلظت ثابت یا متغیر (کاهش غلظت سوسپانسیون) انجام شود [۱، ۳]. بنابراین چهار حالت مختلف قابل بررسی است: (۱) جریان و غلظت ثابت، (۲) جریان ثابت و غلظت متغیر، (۳) ولتاژ و غلظت ثابت و (۴) ولتاژ ثابت و غلظت متغیر. منحنی تغییرات وزن نشست برحسب زمان در چهار حالت فوق توسط Sarkar و همکارانش ارائه شد (شکل ۹-۲). منحنی‌های A، B، C و D بترتیب از روابط زیر بدست آمده‌اند [۳]:

$$w(t) = kw_0t \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

$$w(t) = w_0(1 - e^{-kt}) \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

$$R'w^2 + Lw(t) - k'w_0V_{app}t = 0 \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

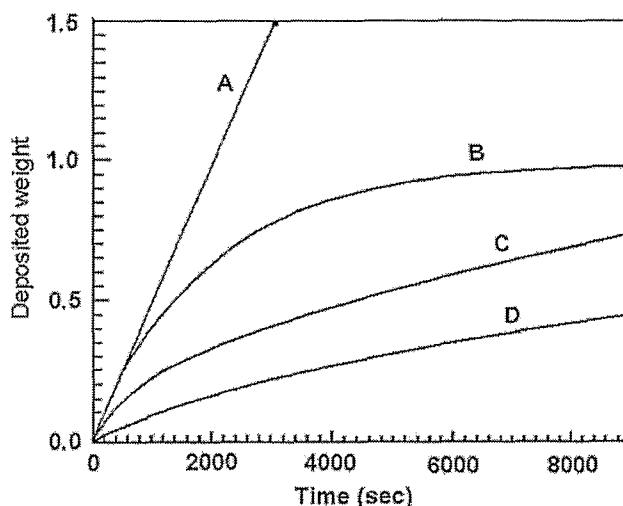
$$R'w(t) + (R'w_0 + L) \ln\left(\frac{w_0 - w(t)}{w_0}\right) + k'V_{app}t = 0 \quad (\text{رابطه ۱۳})$$

که L فاصله بین الکترودها، t زمان، w_0 وزن اولیه پودر در سوسپانسیون، k' پارامتر کینتیک عمومی و V_{app} ولتاژ است. R' از رابطه ۸ بدست می‌آید:

$$R' = \frac{(R_r - 1)}{\rho S} \quad (\text{رابطه ۱۴})$$

که در این رابطه ρ دانسیته رسوب، S سطح الکترود و R_r نسبت مقاومت رسوب به مقاومت سوسپانسیون است.

بجز در منحنی A که میزان نشست با زمان ثابت است، در سایر منحنی‌ها میزان نشست با زمان کاهش می‌یابد. همانطور که ملاحظه می‌شود، اگر زمان کافی برای فرایند نشست داده شود، از نظر وزن و سرعت نشست ابتدا منحنی A و بعد بترتیب منحنی‌های B، C و D قرار دارند. از طرف دیگر با ثابت بودن غلظت، وزن نشست بدست آمده از منحنی A از منحنی C بیشتر است. دلیل این امر می‌تواند کاهش سرعت حرکت ذره با گذشت زمان در شرایط ولتاژ ثابت باشد [۱]. کاهش سرعت ذره نیز از آنجا ناشی می‌شود که جرم رسوب کرده مقاومت الکتریکی بیشتری نسبت به سوسپانسیون دارد، در نتیجه با گذشت زمان و افزایش میزان نشست، میزان نیروی محرکه الکتریکی یا ولتاژ در واحد طول کاهش می‌یابد [۱].



شکل ۹-۲. تغییرات وزن نشست بر حسب زمان برای چهار حالت مختلف: منحنی A: جریان و غلظت ثابت؛ منحنی B: جریان ثابت و غلظت متغیر؛ منحنی C: ولتاژ و غلظت ثابت؛ منحنی D: ولتاژ ثابت و غلظت متغیر. [۳۰]

۷-۱-۲ مکانیزم تشکیل رسوب در فرایند EPD

Hamaker و Verwey (۱۹۴۰) بیان کردند که تشکیل رسوب توسط الکتروفورزیس مشابه تشکیل رسوب در اثر ته‌نشینی است. آنها پیشنهاد کردند که تشکیل رسوب بر اساس تجمع ذرات در الکتروود انجام می‌گیرد [۳، ۱۱]. بنابراین نقش اصلی میدان الکتریکی در فرایند EPD، حرکت دادن ذرات به سمت الکتروود است. وقتی ذرات در نزدیکی الکتروود تجمع کردند، در اثر فشار اعمالی توسط ذرات بعدی که به سمت الکتروود می‌آیند، رسوب انجام می‌شود [۳].

Koelmans و Overbeek (۱۹۵۴) مکانیزم الکتروشیمیایی را برای تشکیل رسوب پیشنهاد کردند. بر اساس نظریه آنها، فلوکوله شدن ذرات در اثر افزایش غلظت الکتروولیت و کاهش پتانسیل زتا در نزدیکی الکتروود دلیل تشکیل رسوب است. حدود ۳۰ سال بعد، Shimbo و همکارانش (۱۹۸۵) مکانیزم پلیمریزاسیون را پیشنهاد کردند که بر اساس آن فرایندهای ثانویه در الکتروود، هیدروکسیدهای تولید می‌کنند که روی سطح ذرات جذب می‌شوند. پلیمریزاسیون این هیدروکسیدها موجب اتصال ذرات به هم در رسوب می‌شود. در سال ۱۹۸۹، Sluzky و Hesse این مکانیزم را تایید کردند. Grillon و همکارانش (۱۹۹۲) پیشنهاد کردند که وقتی ذرات به سطح الکتروود می‌رسند، بواسطه خنثی شدن بارشان، دیگر نمی‌توانند حرکت کنند، در نتیجه رسوب می‌کنند [۳، ۱۱، ۱۴].

Sarkar و Nicholson (۱۹۹۶) با انجام آزمایش‌هایی نشان دادند که برهم‌کنش‌های ذره-الکتروود، مکانیزم خنثی شدن بار در سطح الکتروود و مکانیزم افزایش غلظت الکتروولیت نمی‌توانند مکانیزم‌های تشکیل رسوب باشند. همچنین احتمال دخیل بودن مکانیزم تشکیل هیدروکسید و پلیمریزاسیون نیز بسیار کم است. بر خلاف توضیحات Koelmans و Overbeek، سوسپانسیون‌های پایدار رسوبی متراکم و یکنواخت ایجاد

می‌کند. در این حالت فلوکوله شدن ذرات و دانسیته کم ناشی از آن جایگاهی ندارد [۳]. Sarkar و Nicholson مکانیزم اعوجاج لایه مضاعف را در تشکیل رسوب مطرح کردند. بر اساس این مکانیزم، لایه مضاعف در اثر دینامیک سیال و میدان الکتریکی دچار اعوجاج می‌شود (شکل ۲-۱۰a). لایه مضاعف در قسمت جلو باریک و در قسمت عقب ضخیم می‌شود (شکل ۲-۱۰b). وقتی ذره دیگری از پشت به این ذره نزدیک می‌شود در اثر نیروی جاذبه لندن - واندروالس، لایه مضاعف آنها با هم ادغام می‌شود، ذرات به هم می‌چسبند و رسوب می‌کنند (شکل ۲-۱۰c). اما در سال ۱۹۹۹، De و Nicholson نشان دادند که این مکانیزم درست نیست. آنها مکانیزمی را براساس افزایش موضعی PH در نزدیکی سطح کاتد پیشنهاد دادند [۱۱، ۱۴]. بنابر آنچه گفته شد، می‌توان مکانیزم‌های احتمالی تشکیل رسوب را بصورت زیر خلاصه کرد:

- فلوکوله شدن^۱ توسط تجمع ذرات: در اثر اعمال میدان الکتریکی، ذرات به سمت الکتروود حرکت کرده و در آنجا تجمع می‌کنند. این مکانیزم برای غشاهای متخلخل مطرح می‌شود.
- مکانیزم پلیمریزاسیون: تشکیل و جذب هیدروکسید روی سطح ذرات و بعد پلیمریزاسیون آنها که باعث چسبیدن ذرات در رسوب می‌شود.
- مکانیزم خنثی شدن بار ذرات: وقتی ذرات با سطح الکتروود یا رسوب تماس پیدا می‌کنند، بار سطحی آنها خنثی و ذره ساکن می‌شود. این مکانیزم برای ذرات تکی و رسوبات تک لایه اهمیت دارد.
- مکانیزم کوآگوله شدن^۲ الکتروشیمیایی ذرات: کاهش نیروهای دافعه بین ذرات بواسطه افزایش غلظت الکتروولیت در مجاورت رسوب و در نتیجه فلوکوله شدن ذرات و تجمع آنها روی رسوب. این مکانیزم بیشتر در سوسپانسیون‌های حاوی آب رخ می‌دهد.
- مکانیزم اعوجاج و نازک شدن^۳ لایه مضاعف الکتریکی
- افزایش موضعی PH در نزدیکی الکتروود

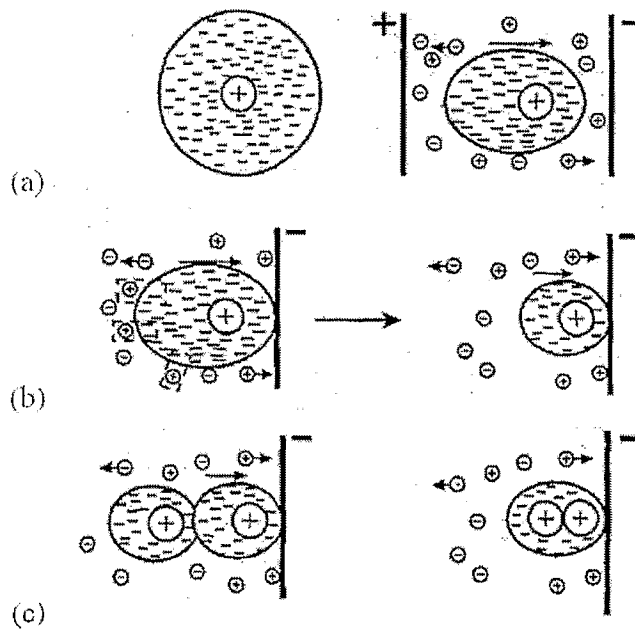
۸-۱-۲ فرایند EPD در محیط‌های آبی و غیرآبی

انتخاب محیط مناسب برای پراکنده‌سازی و باردار کردن ذرات بسیار اهمیت دارد [۱۱]. خواص فیزیکی مایعاتی که بیشترین استفاده را در EPD دارند در جدول ۲-۳ ارائه شده است. بطور کلی حلال‌های آلی محیط‌های مناسب‌تری برای تهیه سوسپانسیون در فرایند EPD هستند [۲، ۵]. برخی از حلالها که در فرایند EPD استفاده شده‌اند در جدول ۲-۴ ارائه شده‌اند. علاوه بر حلالهای آلی متداول اشاره شده در این جدول، حلالهای آلی دیگری که بندرت در فرایند EPD استفاده شده‌اند عبارتند از

^۱ Flocculation

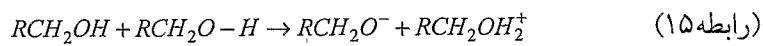
^۲ Coagulation

^۳ Thinning



شکل ۱۰-۲. مکانیزم اعوجاج و نازک شدن لایه مضاعف الکتریکی در فرایند EPD. [۱، ۲، ۱۴]

بوتانول، نیترومتان، پیریدین، دی متوکسیتان، کروزین و... [۲]. آب، اسیدهای آلی و الکل‌ها دهنده پروتون هستند. یک الکل خالص بصورت زیر یونیزه می‌شود:



جدول ۳-۲. خواص فیزیکی برخی مایعات

ویسکوزیته ($\times 10^{-3}$ Pa)	ثابت دی الکتریک نسبی	نقطه جوش ($^{\circ}C$)	دانسیته (g/cm^3)	مایع
۱	۸۰	۱۰۰	۱	آب
۰/۶	۳۳	۶۴/۶	۰/۷۸۹	متانول
۱/۲	۲۴	۷۸/۴	۰/۷۸۹	اتانول
۲/۴	۱۸	۸۲/۳	۰/۷۸۵	ایزوپروپانول
۰/۳	۲۱	۵۶	۰/۷۸۱	استن
۰/۴	۱۸	۸۰	۰/۸۰۵	متیل اتیل کتون
۰/۶	۲/۴	۱۱۱	۰/۸۶۷	تولوئن
۰/۴	۳	۸۷	۱/۴۵۶	تری کلرواتیلن
۰/۸	۱۸	۱۵۵	۰/۹۴۷	سیکلوهگزانول
۱/۰۹	۲۵/۷			استیل استن

مرجع: ۱