

بررسی تأثیر دانسیته جریان اعمالی بر خواص ترشوندگی پوشش سریم اکسید تولید شده به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی

نوید احمدی زاده^۱، پوریا نجفی سیار^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

*عهده دار مکاتبات: pnajafi@shirazu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۰۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۳)

چکیده: در این تحقیق پوشش سریم اکسید به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی بر روی زیرلایه مس ایجاد شد. تأثیر دانسیته جریان اعمالی بر مورفولوژی، ساختار کریستالی، شیمی سطح، زبری سطح و رفتار ترشوندگی پوشش‌ها به ترتیب به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمون تفرق اشعه ایکس، طیفسنجی تبدیل فوریه اشعه مادون قرمز، میکروسکوپ نیروی اتمی و اندازه‌گیری زاویه تماس آب بر روی پوشش‌ها بررسی شدند. نتایج حاصل نشان دادند که با افزایش دانسیته جریان اعمالی پوشش‌هایی ضخیم‌تر با میزان ترک سطحی و زبری بیشتر تولید می‌شوند. همچنین صفحات کریستالی (۰۰۲) در پوشش‌های تولید شده در دانسیته جریان‌های کمتر، رشد بیشتری داشتند و این پوشش‌ها دارای اندازه بلور بزرگ‌تری بودند. با اعمال دانسیته جریان‌های بیشتر، رفتار آبدوستی پوشش‌های سریا بیشتر شد. اگرچه در ابتدا پوشش‌های سریا رفتاری آبدوست داشتند اما پس از قرار گرفتن در معرض هوا و جذب هیدروکربن آبگریز شدند. پوشش‌های ساخته شده در دانسیته جریان‌های بالاتر میزان جذب هیدروکربن بیشتری از خود نشان دادند.

واژه‌های کلیدی:

رسوبدهی الکتروشیمیایی، سریم اکسید، آبگریزی، جذب هیدروکربن.

۱- مقدمه

ویژگی‌های مختلفی دارند که منجر به کاربرد فراوان آن‌ها در زمینه‌های مختلف شده است. از جمله خواص پوشش‌های (فوق) آبگریز می‌توان به خواص ضد خوردگی، ضد یخ، خود تمیزشوندگی، چگالش قطره‌وار^۱، ضد مه و ضد رسوب (آلی و معدنی) بودن آن‌ها اشاره کرد [۱-۲، ۴-۵].

بسیاری از مواد بیولوژیکی موجود در طبیعت رفتار ترشوندگی قابل توجه و جالبی از خود نشان می‌دهند که شناخته‌شده‌ترین آن‌ها برگ نیلوفر آبی می‌باشد [۱-۵]. سطح برگ نیلوفر آبی

رفتار ترشوندگی^۱ سطح مواد یکی از پراهمیت‌ترین مسائل در زمینه علم و مهندسی سطح است چرا که این خاصیت بر بسیاری از خواص سطحی تأثیرگذار خواهد بود. برای بیان درجه و میزان ترشوندگی از زاویه تماس^۲ استفاده می‌شود [۱]. در صورتی که زاویه تماس آب کمتر از ۹۰ درجه باشد، سطح جامد را آبدوست^۳ می‌نامند. اگر این زاویه بین ۹۰ و ۱۵۰ درجه باشد، سطح را آبگریز^۴ و اگر بیشتر از ۱۵۰ درجه باشد، فوق آبگریز^۵ می‌نامند [۲-۳]. سطوح (فوق) آبگریز خواص و

هیدروترمال^{۱۱} [۱۸]، رسوبدهی الکتروشیمیایی^{۱۲}، مگنترون اسپاترینگ^{۱۳}، لایه‌نشانی اتمی^{۱۴} و رسوبدهی شیمیایی فاز بخار^{۱۵} اشاره کرد [۱۹]. خیلی از این روش‌ها بسیار گران و پیچیده هستند و قابل استفاده برای پوشش‌دهی سطوح بزرگ نمی‌باشند و یا به دلیل شرایط کاری محدود به نوع خاصی از مواد می‌شوند. در مقابل رسوبدهی الکتروشیمیایی به دلیل ارزانی، سادگی، قابلیت پوشش‌دهی سطوح بزرگ و قابلیت انجام در دما و فشار محیط می‌تواند یک روش مناسب برای ساخت پوشش سریا باشد [۲-۲۰].

اگرچه پژوهش‌های فراوانی در مورد خواص مورفولوژیکی و ساختاری پوشش سریای تولید شده به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی انجام شده است [۲۰-۲۴]، اما شمار پژوهش‌هایی که خاصیت ترشوندگی سریا در آن بررسی شده باشد اندک است و تنها محدود به بررسی اثر عملیات‌های بعدی^{۱۶} بر روی این خاصیت می‌باشند. برای مثال تأثیر بمباران یونی [۲۵]، خلأ [۹] و قرار دادن در معرض هوا [۶] بر رفتار ترشوندگی پوشش‌های سریای تولید شده به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی بررسی شده است. لذا هدف از پژوهش حاضر بررسی اثر دانسیته جریان اعمالی بر مورفولوژی، ساختار و ترشوندگی پوشش سریا می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

جهت ایجاد پوشش بر زیرلایه مسی به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی از یک سلول الکتروشیمیایی شامل آند گرافیتی (۱/۳×۰/۴×۳ سانتی‌متر)، کاتد مسی (به صورت دایره به قطر ۱ سانتی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر) و محلول سریم نیترات شش آبه^{۱۷} به عنوان الکترولیت استفاده شد. به منظور حذف آلودگی‌های مختلف زیرلایه‌های مس ابتدا به ترتیب به وسیله سمباده شماره ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ پالیش شدند. سپس جهت چربی‌زدایی و از بین بردن اکسیدهای سطحی باقی‌مانده، زیرلایه‌ها به ترتیب در اتانول و هیدروکلریک اسید ۴ مولار هر کدام به مدت ۵ دقیقه غوطه‌ور شدند. به منظور بررسی تأثیر دانسیته جریان

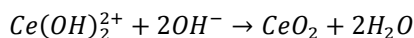
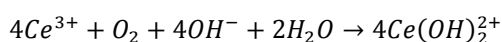
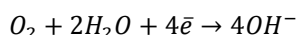
دارای برجستگی‌های^{۱۸} میکرونی است که با مواد واکس مانند نانویی پوشیده شده‌اند [۶]. انرژی سطحی پایین مواد واکس مانند رفتار آبگریزی به سطح می‌دهد و زبری سطحی (برجستگی‌ها) آن را ارتقاء بخشیده و موجب فوق آبگریز شدن سطح می‌شود [۷]. با الهام از طبیعت، دو رویکرد کلی برای ساخت سطوح فوق آبگریز مصنوعی عبارتند از: ۱) ایجاد زبری بر روی سطوحی که به‌طور ذاتی آبگریزند و ۲) اصلاح سطوح زیر با مواد آبگریز دارای انرژی سطحی کم [۸].

بر اساس دو رویکردی که برای ساخت سطوح فوق آبگریز ذکر شد، امروزه اکثر سطوح فوق آبگریز از طریق زبر کردن سطوح پلیمری آبگریز و یا اصلاح سطوح زبر با مواد آلی دارای انرژی سطحی کم ساخته می‌شوند. به کار بردن مواد پلیمری در شرایط کاری دشوار مانند دمای بالا و در معرض آسیب‌های مکانیکی قرار گرفتن (مانند سایش) امکان‌پذیر نیست چرا که این مواد پایداری حرارتی و سختی بالایی ندارند. همچنین بسیاری از مواد آلی که برای اصلاح سطوح زبر به کار گرفته می‌شوند سمی هستند و استفاده از آن‌ها آسیب‌های محیط زیستی و سلامتی را به دنبال دارد؛ بنابراین استفاده از مواد مقاوم در ساخت سطوح فوق آبگریز حائز اهمیت است. پایداری حرارتی، شیمیایی و خواص مکانیکی مطلوب مواد سرامیکی باعث استفاده گسترده از آن‌ها در کاربردهای مهندسی شده است اما این مواد ذاتاً آبدوست هستند [۹-۱۰]. به‌تازگی آبگریزی گروهی از مواد سرامیکی یعنی اکسید فلزات کمیاب خاکی^{۱۹} از جمله اکسید سریم (سریا)^۹ گزارش شده است [۴]. این گزارش‌ها اغلب ضد و نقیض بوده‌اند و لزوم انجام پژوهش‌های بیشتر را نشان می‌دهند. برخلاف پژوهش‌هایی که آبگریزی ذاتی اکسید فلزات کمیاب خاکی را نشان می‌دهند [۴، ۱۱-۱۲]، مواردی وجود دارند که نشان می‌دهند این مواد در ابتدا آبدوست هستند و بعد از قرار گرفتن در معرض هوا و جذب هیدروکربن [۱۳-۱۵] و یا بعد از قرار گرفتن در خلأ بسیار بالا [۱۰، ۱۶-۱۷] آبگریز خواهند شد. از جمله روش‌های ساخت پوشش سریا می‌توان به روش‌های سل-ژل^{۲۰}،

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی پوشش سریا

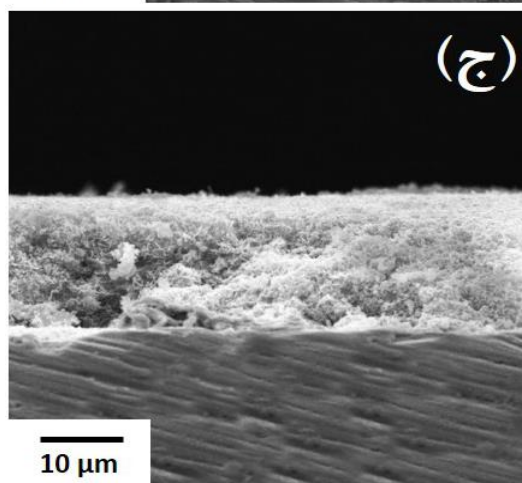
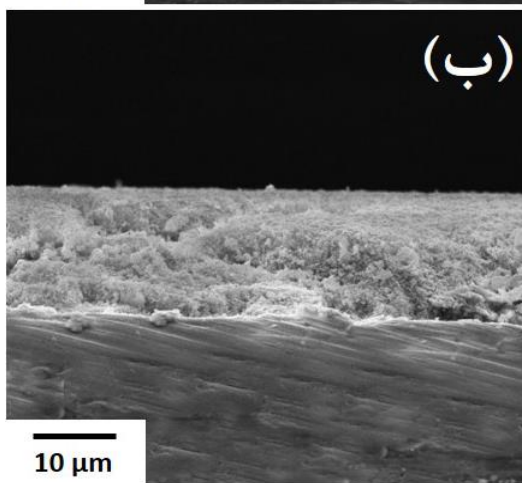
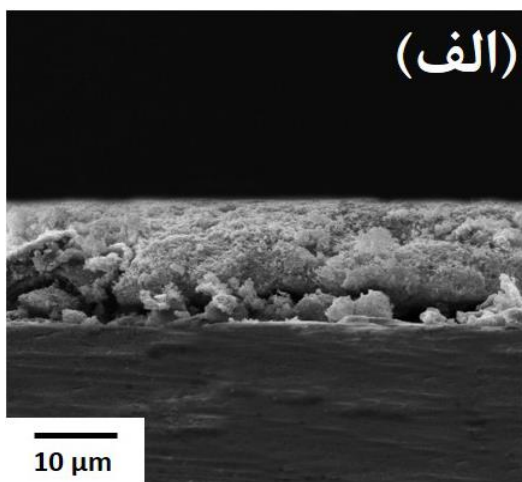
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی سطح پوشش‌های سریا که در دانسیته جریان‌های مختلف ایجاد شده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پوشش‌های تولید شده دارای ترک هستند. علت ایجاد ترک می‌تواند تشکیل حباب گاز هیدروژن بر روی سطح کاتد در حین فرایند رسوب‌دهی و انقباض پوشش به هنگام خشک شدن بعد از رسوب‌دهی باشد [۲۰، ۲۲، ۲۶-۲۷]. همچنین پوشش‌های تولید شده در دانسیته جریان‌های بیشتر دارای ترک‌های بیشتری هستند. افزایش میزان ترک در پوشش با افزایش در دانسیته جریان در پژوهش‌های پیشین [۲۲، ۲۷-۲۸] نیز گزارش شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش‌های سریا که در دانسیته جریان‌های مختلف تولید شده‌اند در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش دانسیته جریان اعمالی، پوشش‌های ضخیم‌تری تولید می‌شوند. واکنش‌های شیمیایی انجام شده در حین رسوب‌دهی الکتروشیمیایی سریا به صورت زیر می‌باشد [۲۶].



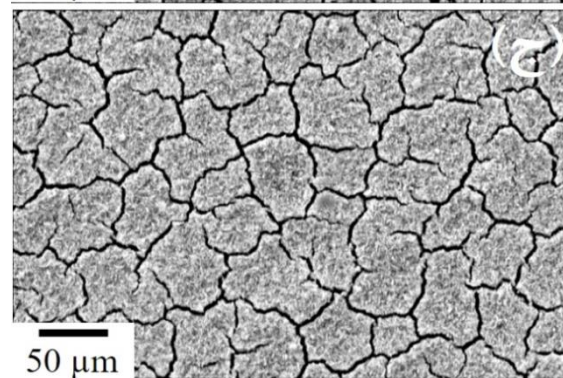
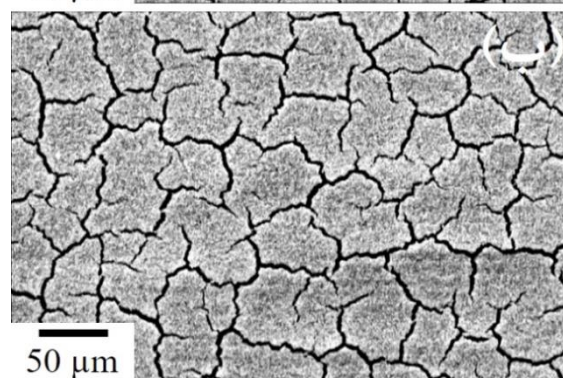
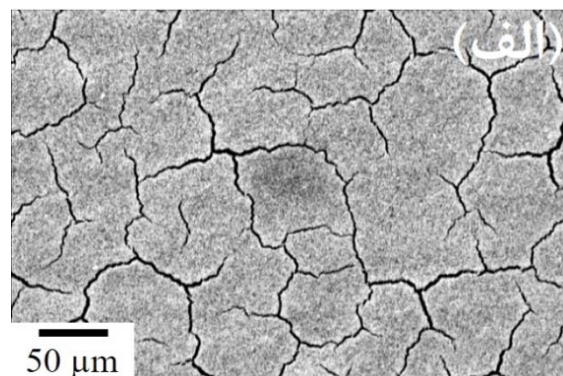
با توجه به این واکنش‌ها هر عاملی که باعث افزایش غلظت یون OH^- در سطح کاتد شود، منجر به افزایش بازده رسوب‌دهی الکتروشیمیایی سریا می‌شود؛ بنابراین تشکیل پوشش‌های ضخیم‌تر در دانسیته جریان‌های بالاتر به دلیل افزایش تولید یون OH^- در سطح کاتد در این شرایط می‌باشد. افزایش غلظت یون OH^- در سطح کاتد با افزایش دانسیته جریان اعمالی در پژوهش‌های گذشته نیز گزارش شده است [۲۹-۳۰].

اعمالی بر مورفولوژی، ساختار کریستالی و ترشوندگی پوشش سریا، عملیات پوشش‌دهی در سه دانسیته جریان ۲، ۵ و ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع انجام گرفت. ترکیب شیمیایی حمام شامل محلول نترات سریم شش آب ۰/۱ مولار و دمای حمام ۲۵ درجه سانتی‌گراد بود. بعد از هر پوشش‌دهی، نمونه‌ها با اتانول شسته، با جریان هوای گرم خشک و در دسیکاتور نگه داری شدند.

برای بررسی مورفولوژی سطحی و ضخامت پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Tscan Vega3) استفاده شد. جهت بررسی ساختار کریستالی پوشش‌ها از آزمون تفرق اشعه ایکس^{۱۸} استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه پراش‌سنج^{۱۹} Asenware مدل AW-XDM300 با تابش $Cu K\alpha$ ($\lambda=1/54184A^\circ$) و نرخ روبش^{۲۰} $0/05/s$ انجام شد. برای تحلیل نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس از نرم‌افزار Xpert high score plus استفاده شد. از روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه اشعه مادون قرمز^{۲۱} در حالت بازتاب کلی میرا^{۲۲} (به کمک دستگاه طیف‌سنج Bruker مدل Tensor II) جهت بررسی شیمی سطح پوشش‌ها استفاده شد. جهت اندازه‌گیری زبری پوشش‌ها، سطحی به مساحت $100\mu m^2$ از هر پوشش توسط میکروسکوپ نیروی اتمی^{۲۳} JPK مدل Nano Wizard II روبش شد. زبری جذر متوسط مربعات^{۲۴} توسط نرم‌افزار دستگاه محاسبه و تصاویر توپوگرافی توسط نرم‌افزار Gwyddion رسم شدند. به منظور تعیین رفتار ترشوندگی پوشش‌ها زاویه تماس قطره آب به روش استاتیکی^{۲۵} بر روی پوشش‌ها اندازه‌گیری شد. برای این منظور قطره‌ای از آب دیونیزه به حجم $5\mu l$ به وسیله یک میکروپیپت بر روی سطح قرار داده شد و سپس به کمک یک میکروسکوپ دیجیتالی (Dino-Lite AM4815T) تصویر جانبی قطره گرفته شد. از نرم‌افزار تحلیل عکس Dino Capture برای اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده شد.



شکل (۲): تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های اکسید سریم تولید شده در حمام ۰/۱ مولار $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، دمای حمام ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دانسیته جریان‌های الف-۲، ب-۵ و ج-۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع

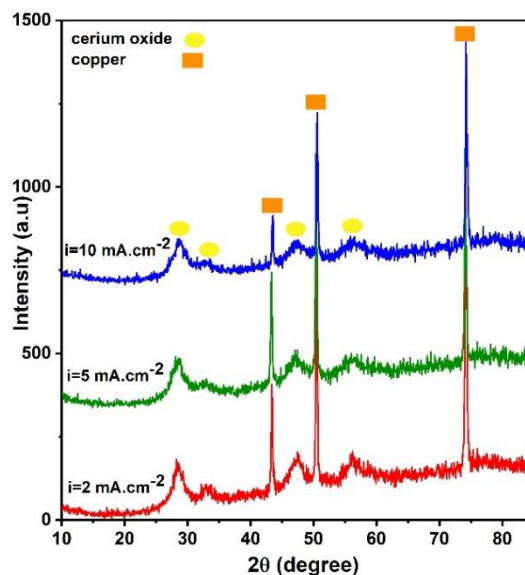


شکل (۱): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های اکسید سریم تولید شده در حمام ۰/۱ مولار $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، دمای حمام ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دانسیته جریان‌های الف-۲، ب-۵ و ج-۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع

از مقایسه شکل ۱ و ۲ می‌توان دریافت که میزان ترک در پوشش با افزایش ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند ایجاد تنش‌های بیشتر در پوشش‌های ضخیم‌تر به هنگام خشک شدن باشد. افزایش میزان ترک در پوشش‌های سرامیکی با افزایش ضخامت در پژوهش‌های پیشین نیز مشاهده شده است [۱۷، ۲۶].

۳-۲- بررسی ساختار کریستالی پوشش سریا

شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش‌های سریا که در دانسیته جریان‌های مختلف تولید شده‌اند را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش در زوایای ۲۸/۵، ۳۳، ۴۷/۵ و ۵۶/۵ درجه به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۰۰۲)، (۰۲۲) و (۱۱۳) اکسید سریم (CeO₂) می‌باشند (JCPDS No. 34-0394).



شکل (۳): الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش‌های اکسید سریم تولید شده در حمام ۰/۱ مولار Ce(NO₃)₃.6H₂O، دمای حمام ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دانسیته جریان‌های مختلف

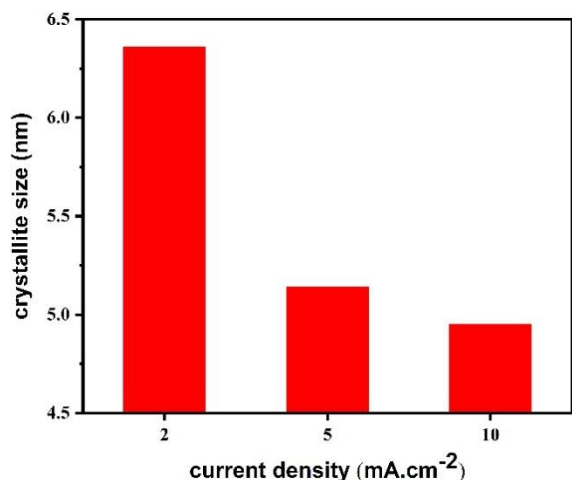
اندازه بلور^{۲۶} پوشش‌های سریای تولید شده در دانسیته جریان‌های مختلف با روش ویلیامسون-هال^{۲۷} (رابطه ۱) محاسبه شد:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{d} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه β پهنای پیک^{۲۸} پراش مربوط به پوشش سریا، θ زاویه پراش، k عددی ثابت (۰/۹۴) برای پیک‌هایی با شکل شبه-گوسین^{۲۹}، λ طول موج اشعه ایکس (۱/۵۴۱۸۴ Å) برای (Cu K α)، d اندازه بلور و ϵ میکرو کرنش است. مقدار پارامتر β از رابطه ۲ به دست می‌آید:

$$\beta^2 = \beta_{fit}^2 - \beta_{inst}^2 \quad (2)$$

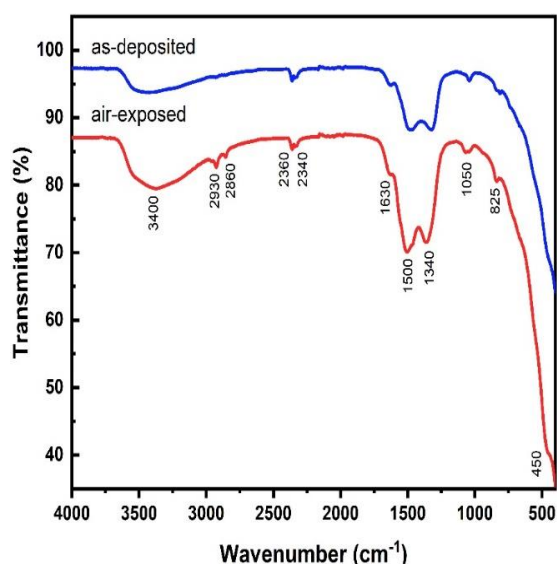
که در آن β_{fit} و β_{inst} به ترتیب پهنای پیک در الگوی پراش (شکل ۳) و پهنای پیک ناشی از دستگاه XRD (که با کالیبره کردن دستگاه توسط نمونه استاندارد Al₂O₃ NIST 1976b محاسبه شده است) می‌باشند. بر اساس رابطه ۱، با رسم نمودار $(\beta \cos \theta)$ برحسب $(4\sin \theta)$ ، خطی راست به دست می‌آید که عرض از مبدأ آن نشان‌دهنده اندازه بلور است [۲۰]. شکل ۴ نتایج این محاسبات را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دانسیته جریان اعمالی، اندازه بلور پوشش‌های تولید شده کوچک‌تر می‌شود. دلیل این پدیده افزایش سرعت جوانه‌زنی در دانسیته جریان‌های زیادتر می‌باشد. این اثر در پژوهش‌های پیشین نیز گزارش شده است [۲۰، ۲۲].



شکل (۴): اندازه بلور پوشش‌های اکسید سریم تولید شده در حمام ۰/۱ مولار Ce(NO₃)₃.6H₂O، دمای حمام ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دانسیته جریان‌های مختلف

با کاهش دانسیته جریان شدت نسبی پیک پراش صفحه کریستالی (۰۰۲) افزایش می‌یابد (شکل ۵). چنین پدیده‌ای در پژوهش‌های پیشین نیز مشاهده شده است [۲۳]. تعداد جای خالی اکسیژن در صفحه کریستالی (۰۰۲) نسبت به سایر صفحات کریستالی سریا بیشتر است. در واقع تشکیل جای خالی

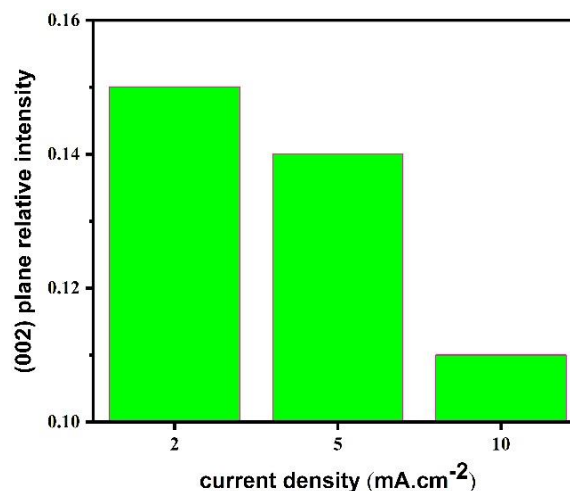
ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند $O=C=O$ است [۲۲، ۳۶] که می‌تواند نشان‌دهنده CO_2 جذب شده بر روی سطح سریا (از اتمسفر) باشد. پیک‌های جذبی قرار گرفته در 1500 cm^{-1} ، 1340 cm^{-1} و 1050 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند $C-O$ است که حضور ترکیبات کربناتی را نشان می‌دهند [۲۲، ۳۶، ۳۹]. حضور ترکیبات کربناتی در سریای تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی [۶، ۲۵]، اسپاترینگ [۱۰، ۱۵] و لایه‌نشانی اتمی [۴۰] در پژوهش‌های پیشین نیز گزارش شده است.



شکل (۶): طیف ATR-FTIR مربوط به پوشش سریا تولید شده در حمام $0.1M\text{ Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ دمای حمام 25°C و دانسیته جریان $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض اتمسفر به مدت ۴ ماه

علاوه بر پیک‌های ذکر شده در بالا، دو پیک در ناحیه cm^{-1} 2930 و 2860 قرار دارند که تنها در طیف ATR-FTIR نمونه‌ای که در معرض اتمسفر قرار گرفته ظاهر می‌شوند. این پیک‌ها مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند $C-H$ در گروه عاملی CH_2 می‌باشند [۳۸، ۴۱-۴۲] که نشان‌دهنده جذب هیدروکربن‌های موجود در اتمسفر بر روی سطح پوشش سریا بعد از قرار دادن آن در معرض اتمسفر است. ترکیبات آلی فرار (بسته به درجه شهریت^{۳۴}) در انواع و غلظت‌های مختلف از

اکسیژن در صفحه کریستالی (0.02) نسبت به سایر صفحات کریستالی به انرژی کمتری احتیاج دارد [۱۹]. حضور جاهای خالی اکسیژن در سطح می‌تواند بر روی خاصیت ترشوندگی پوشش سریا تأثیرگذار باشد [۱۴، ۳۱-۳۳]

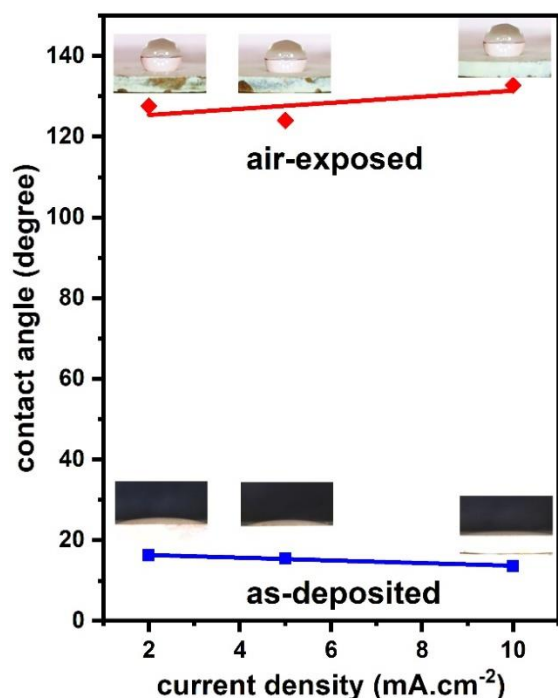


شکل (۵): شدت نسبی صفحه کریستالی (0.02) در الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش‌های اکسید سریم تولید شده در حمام 0.1 مولار $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ دمای حمام 25°C درجه سانتی‌گراد و دانسیته جریان‌های مختلف

۳-۳- بررسی شیمی سطح پوشش سریا

طیف ATR-FTIR مربوط به پوشش سریا در ابتدا^{۳۰} و بعد از قرار گرفتن در معرض اتمسفر در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در 825 cm^{-1} [۳۴] و 450 cm^{-1} [۳۵-۳۷] مربوط به ارتعاشات کششی^{۳۱} پیوند $Ce-O$ می‌باشد که نشان‌دهنده حضور سریا بر روی سطح است. پیک جذبی پهن در محدوده 3400 cm^{-1} و پیک واقع در 1630 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن^{۳۲} پیوند $O-H$ و ارتعاشات خمشی^{۳۳} پیوند $H-O-H$ می‌باشد که حضور آب را در ساختار سریا نشان می‌دهند. حضور چنین پیک‌هایی قبلاً در طیف FTIR سریای تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی [۲۲] و رسوب‌دهی شیمیایی [۳۵، ۳۶-۳۸] نیز گزارش شده است. پیک‌های قرار گرفته در 2340 cm^{-1} و 2360 cm^{-1} ناشی از

پوشش‌ها در جریان‌های بالاتر به دلیل افزایش زبری آن‌ها در این شرایط است. دلیل دیگر افزایش آبدوستی پوشش‌ها با افزایش دانسیته جریان می‌تواند افزایش ترک‌های سطحی پوشش‌های تولید شده در دانسیته جریان‌های بیشتر باشد. ترک‌های سطحی با ایجاد اثر موینگی^{۳۶} آب را در سطح پخش می‌کنند [۳۱]؛ بنابراین افزایش ترک‌های سطحی در پوشش‌های تولید شده در دانسیته جریان‌های بالا منجر به افزایش اثر موینگی و در نتیجه آبدوستی بیشتر می‌شود.



شکل (۷): زاویه تماس آب بر روی پوشش‌های اکسید سریم تولید شده در حمام ۰/۱ مولار $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، دمای حمام ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دانسیته جریان‌های مختلف قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض اتمسفر به مدت ۴ ماه

اگرچه پوشش‌های سریا در ابتدا آبدوست هستند، اما قرار دادن آن‌ها در معرض هوا به مدت ۴ ماه باعث تغییر این رفتار و آبریزی آن‌ها می‌شود. این تغییر رفتار به دلیل جذب هیدروکربن‌های فرار موجود در هوا بر روی سطح پوشش سریا به هنگام قرار گرفتن آن‌ها در معرض هوا است (که حضور آن‌ها توسط آزمون FTIR نشان داده شد (شکل ۶)). با جذب

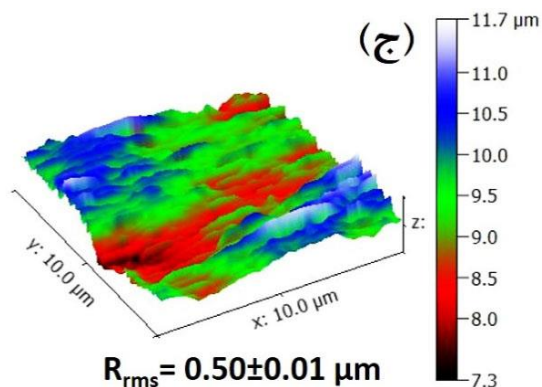
منابع طبیعی و انسانی در اتمسفر وجود دارند [۱۵]. جذب انواع هیدروکربن‌ها بر روی اکسید فلزات کمیاب خاکی (از جمله سریا) از اتمسفر اطراف گزارش شده است [۴۳]. این جذب باعث تغییر در رفتار ترشوندگی پوشش سریا می‌شود که در ادامه درباره آن بحث خواهد شد.

۳-۴- بررسی رفتار ترشوندگی پوشش سریا

شکل ۷ نتایج مربوط به اندازه‌گیری زاویه تماس آب بر روی پوشش‌های سریا که در دانسیته جریان‌های مختلف ساخته شده‌اند را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، پوشش‌های سریا در ابتدا آبدوست هستند. رفتار آبدوست سریا می‌تواند به دلیل حضور جای خالی اکسیژن [۳۱-۳۳] و گروه عاملی OH^- [۱۲، ۱۴، ۲۵، ۳۳] در سطح سریا باشد. مولکول‌های آب می‌توانند به صورت فیزیکی و شیمیایی جذب سطح سریا شوند. در حضور جای خالی اکسیژن در سطح، تمایل مولکول‌های آب برای جذب شیمیایی به سطح بیشتر می‌شود. جذب شیمیایی باعث تجزیه مولکول آب و تولید گروه‌های قطبی آبدوست OH^- در سطح می‌شود. گروه‌های OH^- تمایل زیادی برای جذب مولکول‌های آب دارند که در نهایت منجر به آبدوستی سطح سریا می‌شوند [۳۱-۳۳]. همچنین با افزایش دانسیته جریان اعمالی رفتار آبدوستی پوشش‌ها بیشتر می‌شود. با استفاده از رابطه ونزل^{۳۵} (رابطه ۳) می‌توان تأثیر زبری سطح بر رفتار ترشوندگی یک سطح را نشان داد [۴۴].

$$\cos \theta_w = R \cos \theta \quad (3)$$

که در آن θ_w زاویه تماس بر روی سطح زبر، θ زاویه تماس بر روی سطح صاف و R فاکتور زبری سطح (که با افزایش زبری سطح افزایش می‌یابد) می‌باشند. با توجه به رابطه ونزل، افزایش زبری یک سطح ذاتاً آبدوست منجر به افزایش آبدوستی آن می‌شود. با توجه به شکل ۸، پوشش‌های سریای تولید شده در جریان‌های بیشتر زبری بیشتری دارند؛ بنابراین افزایش آبدوستی



شکل (۸): تصاویر توپوگرافی AFM از سطح پوشش‌های سرب اکسید تولید شده در حمام ۰/۱ مولار $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، دمای حمام ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دانسیته جریان‌های الف-۲، ب-۵ و ج-۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به همراه مقادیر زبری مربوطه (R_{rms} : زبری جذر متوسط مربعات)

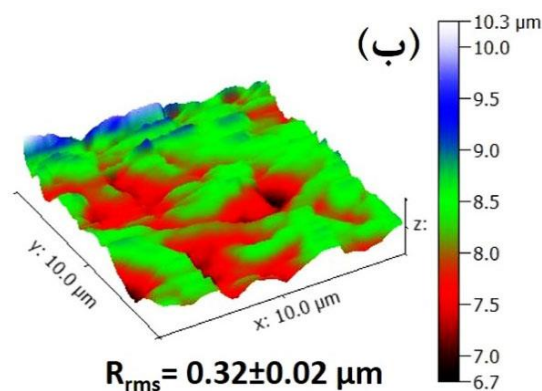
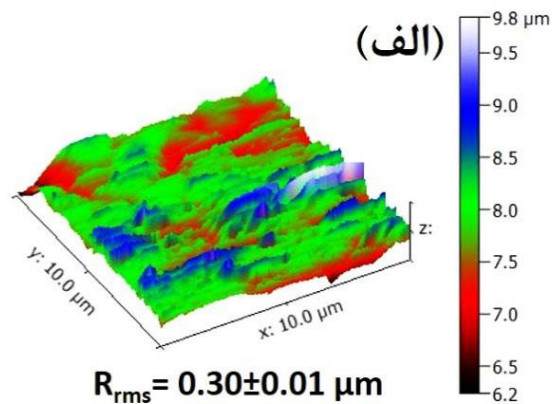
۴- نتیجه‌گیری

پوشش سرب اکسید به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی تولید شد و تأثیر دانسیته جریان اعمالی بر مورفولوژی، ساختار کریستالی و رفتار ترشوندگی آن بررسی شد. نتایج نشان دادند که اعمال دانسیته جریان‌های بالاتر باعث ایجاد پوشش‌های ضخیم‌تر با زبری بیشتر که حاوی ترک‌های بیشتری هستند می‌شود. همچنین با کاهش دانسیته جریان اعمالی، رشد صفحات کریستالی (۰۰۲) در ساختار پوشش‌های سریا بیشتر می‌شود و اندازه بلور آن‌ها افزایش می‌یابد. پوشش‌های تولید شده در دانسیته جریان‌های بالاتر در ابتدا رفتار آبدوستی بیشتری از خود نشان دادند. اگرچه پوشش‌های سریا در ابتدا آبدوست بودند اما پس از قرار گرفتن در معرض هوا و جذب هیدروکربن، آبگریز شدند. پوشش‌هایی که میزان ترک در آن‌ها بیشتر بود میزان جذب هیدروکربن بیشتری داشتند و آبگریزی بیشتری از خود نشان دادند.

۵- مراجع

[1] Y. Gu et al., "Research progress of biomimetic superhydrophobic surface characteristics, fabrication, & application," *Adv. Mech. Eng.*, vol. 9, no. 12, pp. 1-13, 2017, doi: 10.1177/1687814017746859.

هیدروکربن‌های غیر قطبی با انرژی سطحی کم بر روی سطح سریا، مولکول‌های آب تنها محدود به برهم‌کنش از نوع غیر قطبی با سطح هستند که افزایش رفتار آبگریزی پوشش سریا را در پی دارد [۱۴]. همچنین با اعمال دانسیته جریان‌های بیشتر، زاویه تماس بر روی پوشش‌های سریای قرار گرفته در معرض هوا بیشتر و پوشش‌ها آبگریزتر می‌شوند. پوشش‌های ساخته شده در جریان‌های بالاتر دارای ترک‌های بیشتری هستند. ترک‌های بیشتر باعث فراهم آوردن نقاط بیشتری برای جذب هیدروکربن می‌شود که افزایش آبگریزی را در پی خواهد داشت.



- resistance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 340, pp, 96–101, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.138.
- [12] I. K. Oh & et al., "Hydrophobicity of rare earth oxides grown by atomic layer deposition," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp, 148–156, 2015, doi: 10.1021/cm503659d.
- [13] D. J. Preston, N. Miljkovic, J. Sack, R. Enright, J. Queeney & E. N. Wang, "Effect of hydrocarbon adsorption on the wettability of rare earth oxide ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 1, pp, 0–5, 2014, doi: 10.1063/1.4886410.
- [14] R. Lundy & et al., "Exploring the Role of Adsorption & Surface State on the Hydrophobicity of Rare Earth Oxides," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, pp, 13751–13760, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b01515.
- [15] E. Külah & et al., "Surface chemistry of rare-earth oxide surfaces at ambient conditions: Reactions with water & hydrocarbons," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. March, pp, 1–10, 2017, doi: 10.1038/srep43369.
- [16] Y. Cai, T. W. Coyle, G. Azimi & J. Mostaghimi, "Superhydrophobic Ceramic Coatings by Solution Precursor Plasma Spray," *Sci. Rep.*, vol. 6, pp, 1–7, 2016, doi: 10.1038/srep24670.
- [17] J. Tam, G. Palumbo, U. Erb & G. Azimi, "Robust Hydrophobic Rare Earth Oxide Composite Electrodeposits," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 24, pp, 1–11, 2017, doi: 10.1002/admi.201700850.
- [۱۸]. صفائی، "ایجاد آرایه های نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ درون کانال های مولیت لانه زنبوری کوردیریتی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره، ۱۰، شماره، ۲، ص ۱۷۵–۱۶۷، ۱۳۹۵.
- [19] C. E. Castano, M. J. O'Keefe & W. G. Fahrenholtz, "Cerium-based oxide coatings," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 19, no. 2, pp, 69–76, 2015, doi: 10.1016/j.cossms.2014.11.005.
- [20] A. Q. Wang & T. D. Golden, "Anodic Electrodeposition of Cerium Oxide Thin Films I. Formation of Crystalline Thin Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 9, pp, 616–620, 2003, doi: 10.1149/1.1596164.
- [21] Y. Hamlaoui, L. Tifouti, C. Remazeilles & F. Pedraza, "Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: Influence of electrodeposition
- [2] J. Tam, G. Palumbo & U. Erb, "Recent advances in superhydrophobic electrodeposits," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 3, pp, 1–27, 2016, doi: 10.3390/ma9030151.
- [۳] ب. بکا، ح. غیور و ف. کریمخانی، "تأثیر ضخامت بذر لایه بر آبگریزی نانومپله های ZnO، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره، ۹، شماره، ۱، ص ۲۲۱–۲۱۱، ۱۳۹۴.
- [4] G. Azimi, R. Dhiman, H. M. Kwon, A. T. Paxson & K. K. Varanasi, "Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp, 315–320, 2013, doi: 10.1038/nmat3545.
- [5] S. L. Sanjay, B. G. Annaso, S. M. Chavan & S. V. Rajiv, "Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: a review," *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 2, no. April, pp, 76–94, 2012.
- [6] K. Nakayama, T. Hiraga, C. Zhu, E. Tsuji, Y. Aoki & H. Habazaki, "Facile preparation of self-healing superhydrophobic CeO₂ surface by electrochemical processes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 423, pp, 968–976, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.012.
- [7] T. Ishizaki, Y. Masuda & M. Sakamoto, "Corrosion resistance & durability of superhydrophobic surface formed on magnesium alloy coated with nanostructured cerium oxide film & fluoroalkylsilane molecules in corrosive NaCl aqueous solution," *Langmuir*, vol. 27, no. 8, pp, 4780–4788, 2011, doi: 10.1021/la2002783.
- [8] A. F. Feil & et al., "Micro & nano-texturization of intermetallic oxide alloys by a single anodization step: Preparation of artificial self-cleaning surfaces," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 10, pp, 3981–3987, 2011, doi: 10.1021/am200854r.
- [9] F. Pedraza, S. A. Mahadik & B. Bouchaud, "Synthesis of ceria based superhydrophobic coating on Ni20Cr substrate via cathodic electrodeposition," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 47, pp, 31750–31757, 2015, doi: 10.1039/c5cp04723d.
- [10] S. Khan, G. Azimi, B. Yildiz & K. K. Varanasi, "Role of surface oxygen-to-metal ratio on the wettability of rare-earth oxides," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 6, 2015, doi: 10.1063/1.4907756.
- [11] Y. J. Cho, H. Jang, K. S. Lee & D. R. Kim, "Direct growth of cerium oxide nanorods on diverse substrates for superhydrophobicity & corrosion

- [30] A. T. Kuhn & C. Y. Chan, "pH changes at near-electrode surfaces," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 13, no. 2, pp. 189–207, 1983, doi: 10.1007/BF00612481.
- [31] M. Xue, N. Peng, C. Li, J. Ou, F. Wang & W. Li, "Enhanced superhydrophilicity & thermal stability of ITO surface with patterned ceria coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 329, pp. 11–16, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.145.
- [32] L. Luo & et al., "Investigate interactions of water with mesoporous ceria using in situ VT-DRIFTS," *Surf. Sci.*, vol. 691, no. June 2019, p. 121486, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.susc.2019.121486.
- [33] G. Carchini, M. García-Melchor, Z. Łodziana & N. López, "Understanding & Tuning the Intrinsic Hydrophobicity of Rare-Earth Oxides: A DFT+U Study," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 1, pp. 152–160, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b07905.
- [34] A. Matin, U. Baig, M. A. Gondal, S. Akhtar & S. M. Zubair, "Superhydrophobic & superoleophilic surfaces prepared by spray-coating of facile synthesized Cerium(IV) oxide nanoparticles for efficient oil/water separation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 462, no. August, pp. 95–104, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.104.
- [35] V. Sundararajan & et al., "Drosophila melanogaster as an in vivo model to study the potential toxicity of cerium oxide nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 490, no. June, pp. 70–80, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.06.017.
- [36] E. Nourmohammadi & et al., "Cytotoxic activity of greener synthesis of cerium oxide nanoparticles using carrageenan towards a WEHI 164 cancer cell line," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 16, pp. 19570–19575, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.201.
- [37] H. M. Marwani, E. M. Bakhsh, S. B. Khan, E. Y. Danish & A. M. Asiri, "Cerium oxide-cadmium oxide nanomaterial as efficient extractant for yttrium ions," *J. Mol. Liq.*, vol. 269, pp. 252–259, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.08.046.
- [38] R. Suresh, V. Ponnuswamy & R. Mariappan, "Effect of annealing temperature on the microstructural, optical & electrical properties of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, pp. 457–464, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.02.062.
- [39] parameters & of the addition of PEG," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 1, pp. 172–180, 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.10.042.
- [22] Y. Hamlaoui & et al., "Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions. Part I. Electrochemical & analytical characterisation," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 2–3, pp. 650–657, 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.08.027.
- [23] Y. Zhou & J. A. Switzer, "Growth of cerium(IV) oxide films by the electrochemical generation of base method," *J. Alloys Compd.*, vol. 237, no. 1–2, pp. 1–5, 1996, doi: 10.1016/0925-8388(95)02048-9.
- [24] Y. Yang, Y. Yang, X. Du, Y. Chen, Z. Zhang & J. Zhang, "Influences of the main anodic electroplating parameters on cerium oxide films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, pp. 330–336, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.078.
- [25] L. Martínez, E. Román, J. L. De Segovia, S. Poupard, J. Creus & F. Pedraza, "Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 14, pp. 6202–6207, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.02.033.
- [26] L. Yang, X. Pang, G. Fox-Rabinovich, S. Veldhuis, & I. Zhitomirsky, "Electrodeposition of cerium oxide films & composites," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 1, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.06.029.
- [27] B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet & F. Pedraza, "Optimizing structural & compositional properties of electrodeposited ceria coatings for enhanced oxidation resistance of a nickel-based superalloy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 268, pp. 218–224, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.065.
- [28] J. Creus, F. Brezault, C. Reber & M. Gadouleau, "Synthesis & characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 14–15, pp. 4636–4645, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.04.027.
- [29] I. Zhitomirsky, "Cathodic electrodeposition of ceramic & organoceramic materials. Fundamental aspects," *Advances in Colloid & Interface Science*, vol. 97, no. 1–3, pp. 279–317, 2002, doi: 10.1016/S0001-8686(01)00068-9.

۶- پی نوشت:

- [1] Wetting
- [2] Contact Angle
- [3] Hydrophilic
- [4] Hydrophobic
- [5] Superhydrophobic
- [6] Dropwise Condensation
- [7] Asperity
- [8] Rare Earth Oxides(REOS)
- [9] CeO₂ (CERIA)
- [10] Sol-Gel
- [11] Hydrothermal
- [12] Electrodeposition
- [13] Magnetron Sputtering
- [14] Atomic Layer Deposition
- [15] Chemical Vapor Deposition (CVD)
- [16] Post Treatments
- [17] Ce(NO₃)₃.6H₂O
- [18] X-Ray Diffraction (XRD)
- [19] Diffractometer
- [20] Scan Rate
- [21] Fourier Transform Infra-Red (FTIR) Spectroscopy
- [22] Attenuated Total Reflection (ATR)
- [23] Atomic Force Microscope (Afm)
- [24] Root Mean Square Roughness (RRMS)
- [25] Static Water Contact Angle
- [26] Crystallite Size
- [27] Williamson-Hall
- [28] Peak Broadening (Full Width At Half Of Maximum (FWHM))
- [29] Near-Gaussian
- [30] As-Deposited
- [31] Stretching Vibrations
- [32] Symmetric Stretching Vibrations
- [33] Bending Vibrations
- [34] Urbanization Level
- [35] Wenzel
- [36] Capillary Effect

[39]B. H. Solis & et al., "Initial stages of CO₂ adsorption on CaO: A combined experimental & computational study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 6, pp, 4231–4242, 2017, doi: 10.1039/c6cp08504k.

[40]Q. Lv & et al., "Transparent & water repellent ceria film grown by atomic layer deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 320, pp, 190–195, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.058.

[41]M. Panahi-Kalamuei, S. Alizadeh, M. Mousavi-Kamazani & M. Salavati-Niasari, "Synthesis & characterization of CeO₂ nanoparticles via hydrothermal route," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp, 1301–1305, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.05.046.

[42]I. Milenković & et al., "Improving stability of cerium oxide nanoparticles by microbial polysaccharides coating," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 83, no. 6, pp, 745–757, 2018, doi: 10.2298/JSC171205031M.

[43]S. Prakash & et al., "Intrinsic hydrophilic nature of epitaxial thin-film of rare-earth oxide grown by pulsed laser deposition," *Nanoscale*, vol. 10, no. 7, pp, 3356–3361, 2018, doi: 10.1039/c7nr06642b.

[44]R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp, 988–994, 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.

Investigation of the Effect of Applied Current Density on Wetting Properties of Cerium Oxide Coating Fabricated by Electrochemical Deposition Method

Navid Ahmadizadeh¹, Pooria Najafisayar^{2*}

1- M.S. Student, Department of Materials Science & Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

2- Assistant Prof., Department of Materials Science & Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

*Corresponding author: pnajafi@shirazu.ac.ir

Abstract

In this study, cerium oxide coatings were fabricated by electrochemical deposition method on copper substrates. The effect of applied current density on morphology, crystallographic structure, surface chemistry, surface roughness & wetting property of coatings was investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, Fourier transform infra-red spectroscopy, atomic force microscopy & static water contact angle measurement methods. The results showed that, by increasing the applied current density, cerium oxide coatings become thicker & rougher including more cracks. Also decreasing of applied current density lead to enhanced growth of (002) crystallographic planes & crystallite size in the microstructure of cerium oxide coatings. More hydrophilic cerium oxide coatings were fabricated at higher applied current densities. Although as-deposited cerium oxide coatings were hydrophilic but their behavior changed to hydrophobic as a result of long exposure to atmosphere & hydrocarbon adsorption. The hydrocarbon adsorption was higher in the case of cerium oxide coatings fabricated at higher applied current densities.

Keywords: Electrodeposition, Cerium Oxide, Hydrophobicity, Hydrocarbon Adsorption.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Navid Ahmadizadeh, Pooria Najafisayar, Investigation of the Effect of Applied Current Density on Wetting Properties of Cerium Oxide Coating Fabricated by Electrochemical Deposition Method, *New Process in Material Engineering*, 2020, 14(4), 91-102.