

اثر افزایش اکسید تنگستن بر خواص حفاظت فوتوکاتدی پوشش‌های تیتانیایی تهیه شده به روش سل-ژل

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

چکیده

(اکسید تیتانیوم) تیتانیا یکی از ترکیباتی است که تحت تاثیر طیف ماوراء بنفش نور طبیعی فوتوکاتیو می‌شود. دیده شده که افزایش اکسید تنگستن این خاصیت را در برابر نورهای مصنوعی بهبود می‌بخشد. در این پژوهش، سل تیتانیوم با استفاده از پیش‌ماده آلکوکسیدی تهیه و سدیم‌تنگستات‌دی‌هیدراته به عنوان پیش‌ماده اکسید تنگستن در درصد‌های مختلف به آن اضافه گردید و تاثیر آن بر روی خواص حفاظت‌کنندگی فوتوکاتدی پوشش‌ها بررسی شد. سل آماده شده به روش غوطه‌وری روی زیرلایه فولاد ۳۱۶L پوشش داده شد. بررسی ساختار بلوری و مورفولوژی سطح پوشش‌ها به ترتیب توسط آنالیزهای XRD و FE-SEM انجام گرفت. از آنالیز (FTIR) جهت بررسی پیوندهای موجود در ساختار پوشش استفاده شد. جهت بررسی خواص حفاظت‌کنندگی فوتوکاتدی پوشش‌ها از آزمایش‌های پتانسیومتری و پلاریزاسیون تافل استفاده گردید. بررسی الگوهای XRD نشان داد که ورود اکسید تنگستن به ساختار تیتانیا اندازه بلورک‌های آن را کاهش داده است. از سوی دیگر تصاویر FE-SEM دلالت بر آن دارد که افزودن اکسید تنگستن باعث یکنواختی بیشتر ساختار نانوذرات اکسید تیتانیوم شده است. بررسی طیف-سنجی مادون قرمز وجود پیوند بین Ti-O و W-O را تایید نمود. نتایج حاصل از آزمایش‌های پتانسیومتری نشان داد که افزودن اکسید تنگستن در درصد‌های مختلف وزنی باعث بهبود خواص فوتوکاتدی پوشش اکسید تیتانیوم شده است.

واژه‌های کلیدی: اکسید تنگستن، تیتانیوم‌دی‌اکسید، حفاظت فوتوکاتدی، سل-ژل.

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

^۲ - استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

^۳ - دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

*- نویسنده مسوول مقاله: alirezadoost1986@gmail.com

پیشگفتار

بررسی‌ها نشان داده که پوشش اکسیدتیتانیوم و مواد بر پایه آن گزینه‌های مناسبی برای حفاظت فوتوکاتدی فلزات هستند. این پوشش‌ها قادرند تحت تابش طیف ماورای بنفش (UV) از خود زوج الکترون-حفره، تولید نمایند. الکترون‌ها می‌توانند به درون فلز در تماس با پوشش انتقال یافته و با کاهش پتانسیل الکتریکی، از آن در مقابل خوردگی محافظت نمایند. آندهای فدا شونده معروفی نظیر روی نیز دقیقاً همین عمل را در سیستم‌های حفاظت کاتدی انجام می‌دهند ولی برخلاف آندهای فدا شونده، پوشش‌های TiO_2 به عنوان فوتوآندهای غیر فدا شونده عمل می‌کنند، چون در این نوع حفاظت واکنش آندی تجزیه TiO_2 نبوده بلکه تجزیه آب و یا جذب ترکیبات آلی توسط حفره‌های تولید شده طی تابش نور عامل اصلی تولید الکترون می‌باشد. تنها مشکل موجود، ترکیب مجدد (الکترون و حفره) در پوشش خالص TiO_2 است که کاربرد آن را در شرایط تاریک و عدم حضور نور محدود می‌سازد. این عیب را می‌توان توسط کوپل نمودن آن با نیمه‌هادی دیگری که دارای سطح انرژی متفاوتی بوده و قادر است فرآیند ترکیب مجدد بار را کاهش دهد، مرتفع نمود [۱-۵]. شارژهای حاصله می‌توانند در تاریکی رها شده، پتانسیل را منفی‌تر نموده و باعث حفاظت کاتدی گردند. بر اساس این تئوری، در پژوهش‌های قبلی اثر کامپوزیت کردن اکسیدتیتانیوم با WO_3 بررسی شده است. [۶]. در تحقیقی که توسط تاتسوما^۱ و همکارانش صورت گرفت از این ماده برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی در تاریکی استفاده شد و مشاهده شد که افزودن اکسید تنگستن باعث بهبود خواص فوتوکاتالیستی شده است. [۱۲]. همچنین کوپل‌های موفق مختلفی از TiO_2 با ترکیباتی نظیر SnO_2 [۷] یا CeO_2 [۸] تهیه شده که توانسته‌اند پتانسیل پلاریزاسیون (E_p) فلز پایه را در زمان قطع نور در $0.2V$ - نگه‌داری کنند. با این حال هنوز E_p نسبتاً بالا بوده و برای حفاظت کاتدی فلزات کافی نیست و مطمئن بودن از اینکه خوردگی در این شرایط اتفاق نمی‌افتد قدری مشکل به نظر می‌رسد. به دلیل وجود ترک‌ها و عیوب در پوشش‌ها، دانسیته جریان‌های بالا در نواحی

کوچک رو باز باعث تخریب موضعی پایه فلزی مورد حفاظت شده و باعث شیفت پیدا نمودن E_p به سمت مقادیر منفی می‌گردد.

لذا قابل ذکر است تاکنون پژوهشی در رابطه با اضافه شدن مقادیر مختلف اکسید تنگستن به پوشش اکسید تیتانیوم و بررسی خواص حفاظت فوتوکاتدی انجام نشده است. در این تحقیق پوشش‌های تیتانیایی دارای مقادیر مختلف اکسید تنگستن بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به روش سل-ژل ایجاد شده و سپس رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها در تاریکی و در حضور طیف ماورای بنفش و در محلول آب نمک مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف اصلی معرفی آندهای تیتانیایی-تنگستن برای استفاده در سیستم‌های حفاظت فوتوکاتدی است.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

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

ایجاد پوشش‌های نانوکامپوزیتی اکسیدتیتانیوم-

اکسید تنگستن

برای تولید سل اکسیدتیتانیوم ابتدا 0.4 مول اسیداستیک (22 cc) با 0.1 مول استیل استون (10.2 cc) را مخلوط کرده و سپس در حین همزدن به آرامی به 0.1 مول ایزوپروپوکسیدتیتانیوم (30 cc) اضافه شدند. سپس سل به مدت ۱ ساعت روی هم‌زن قرار گرفت تا پیش‌ماده با اسیدها به خوبی واکنش دهد. پس از آن 0.65 مول آب مقطر (11.7 cc) و 0.27 مول اتانول (30 cc) را مخلوط کرده و خیلی آرام به ماده مورد نظر اضافه شدند. در پایان چند قطره اسیدکلریدریک به سل اضافه شد تا pH سل به محدوده $3-3.5$ برسد. در نهایت

¹- Tatsuma

صورت فراصوتی با محلول الکل، استون و آب به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه شستشوی فراصوتی قرار گرفت. پس از آن نمونه‌ها را در داخل آب مقطر قرار داده و برای ۱۰ دقیقه دیگر در دستگاه شستشوی فراصوتی قرار داده شد. پس از اتمام شستشو نمونه‌ها بوسیله ششوار خشک گردید.

اعمال پوشش بر روی نمونه‌ها توسط دستگاه غوطه‌وری که به همین منظور طراحی و ساخته شد انجام گرفت. نمونه‌ها با سرعت ۵ cm/min از درون محلول بیرون آورده شده و سپس در دمای 70°C خشک گردیدند. در نهایت نمونه‌ها در کوره عملیات حرارتی با سرعت $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 400°C گرم شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی زینترینگ قرار گرفتند. جدول (۱) مشخصات نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های سنتز شده.

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

$2\theta = 10-90$ و محفظه‌ی نگهداری نمونه از جنس آلومینیوم، با لامپ مس $k\alpha = 1/540598$ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از طیف سنجی مادون قرمز (FTIR-JASCO-Japan 6309) جهت بررسی پیوندهای موجود در پوشش استفاده گردید.

آزمون‌های پلاریزاسیون دینامیک تافل و پتانسیومتری بر اساس سیستم سه الکترودی صورت گرفت و اندازه‌گیری را با دستگاه پتانسیواستات مدل Parstat 2273 A انجام شد.

الکتروود مرجع از نوع کالومل اشباع (SCE)، الکتروود کمکی گرافیت و الکتروود کاری فولاد ۳۱۶L با سطح در معرض ۱ سانتی‌متر مربع استفاده شد. تمام پتانسیل‌های ارائه شده و نتایج، با الکتروود مرجع کالومل

ظرف حاوی سل توسط لوله‌ای که داخل آن قرار گرفته در معرض گاز نیتروژن (خلوص ۹۹/۹۹) قرار گرفته و به مدت ۱۵ ساعت روی همزن قرار گرفت تا سل شفاف و پایدار تشکیل شود. سپس به مقدار ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد وزنی سدیم‌تنگستات‌دی‌هیدراته به سل مورد نظر اضافه شد و محلول به مدت ۱۰ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا سل پایدار تشکیل شود.

آماده سازی و نحوه پوشش دهی

فولاد زنگ نزن ۳۱۶L که علاوه بر کاربردهای مهندسی به عنوان بیوماتریال نیز کاربردهای فراوانی دارد، برای سطح زیرین پوشش انتخاب گردید. نمونه‌های مورد نظر جهت چسبندگی بهتر بوسیله روش‌های آماده‌سازی سطح آماده گردید. سطح نمونه‌ها به ترتیب با سمباده‌های ۳۶۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ آماده گردید و سپس نمونه‌ها جهت چربی زدایی و شستشو به

بررسی های ساختاری و الکتروشیمیایی

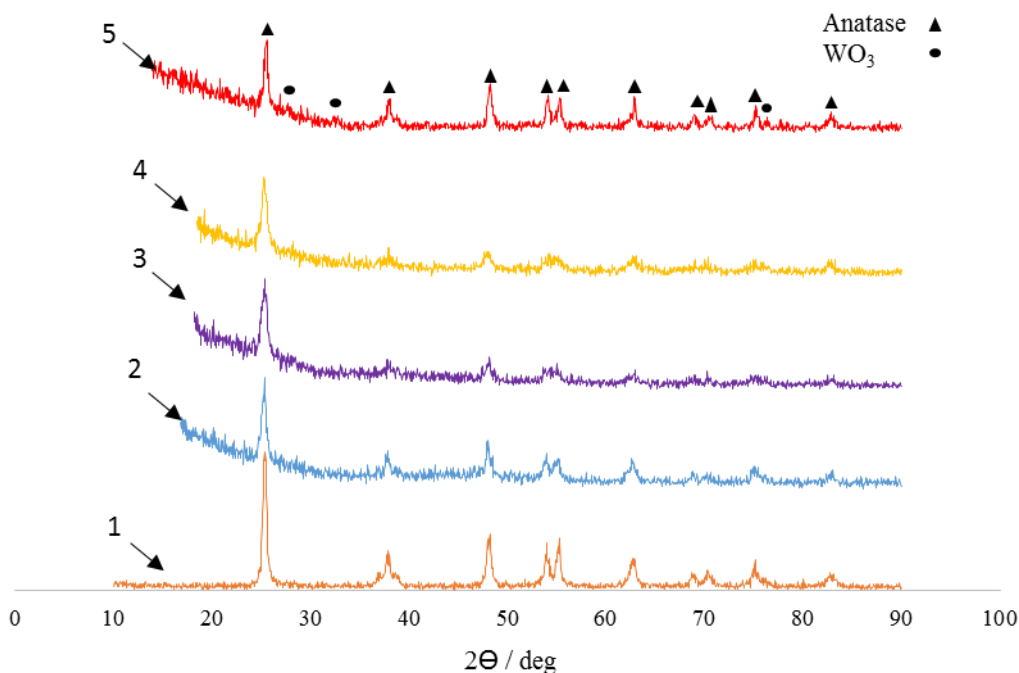
دستگاه فوتوشیمیایی این تحقیق دارای جعبه‌ای به ابعاد $40 \times 21 \times 30$ سانتی‌متر به عنوان محفظه فوتوشیمیایی همراه با ورقه‌های الومینیومی قرار گرفته بر روی جداره‌های داخلی آن به منظور انعکاس نور و در نتیجه رسیدن نور بیشتر به سطح نمونه‌ها و همچنین ۳ لامپ UV ۸ وات برای نوردهی داخل جعبه می‌باشد. نمونه‌ها برای تابش دهی داخل محلول خورنده قرار گرفتند. مورفولوژی پوشش‌های تهیه شده پس از سرد شدن در کوره توسط میکروسکوپ الکترونی با گسیل میدانی ساختار فازی آن‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (FE-SEM Hitachi S4160 (Cold Field Emission) Philips) در شرایط کاری ۴۰KV و ۳۰mA، در محدوده‌ی

شده‌اند، آورده شده است. مطابقت پیک‌های پراش بدست آمده با استاندارد JCPDS:9-432 (این استاندارد مربوط به نرم‌افزار X'Pert High Score دستگاه XRD می‌باشد) نشان دهنده حضور TiO_2 به فرم آناتاز در پوشش می‌باشد کد مربوط به فاز آناتاز ۰۵۶۲-۰۰۱-۰۰ و کد مربوط به اکسید تنگستن ۴۸۶-۰۰۱-۰۰ می‌باشد. پیک‌های بدست آمده در زوایای 2θ ۲۵/۳۶، ۳۷/۹۲، ۴۸/۰۶، ۵۳/۸۸، ۵۵/۱۵، ۶۲/۸۴، ۶۸/۵۹، ۷۰/۴۶، ۷۵/۱۹ و ۸۲/۹۴ درجه می‌باشد که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰)، (۲۱۵) و (۲۲۴) شبکه تتراگونال فاز آناتاز TiO_2 می‌باشد. الگوهای موجود همان‌طور که در شکل نشان داده شده‌اند برای ۵ نمونه با درصد‌های مختلف اکسید تنگستن است.

ارزیابی شد. محدوده پتانسیل انتخابی ۲۵۰- تا ۵۰۰ میلی‌ولت نسبت به کالومل اشباع و نرخ روبش ۱ mV/s و دمای آزمایش را دمای اتاق در نظر گرفته شد. زمان غوطه‌وری نمونه را برای رسیدن به حالت تعادل توسط آزمایش E vs T مشخص گردید و زمان ۳۰ دقیقه انتخاب شد. از نرم افزار corr view جهت استخراج E_{cor} ، β_a ، β_c استفاده شد.

نتایج و بحث

در شکل (۱) الگوهای پراش پرتو x، برای پوشش‌های سنتز شده با نسبت‌های مختلف اکسید تیتانیوم-اکسید تنگستن، لایه نشانی شده بر روی زیرلایه‌های فولاد زنگ نزن ۳۱۶L که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X پخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه (۱) TiO_2 خالص، نمونه (۲) ۳ درصد وزنی اکسید تنگستن، نمونه (۳) ۵ درصد وزنی، نمونه (۴) ۷ درصد وزنی و نمونه (۵) ۱۰ درصد وزنی.

استفاده نمود، زیرا نمونه‌های تهیه شده به صورت لایه نازک به دلیل وجود تنش و در نتیجه کرنش تغییر محسوسی در پهنای خطوط پراش اشعه ایکس ایجاد می‌شود. لذا برای محاسبه اندازه بلورک باید از روشی استفاده نمود که تاثیر تنش و در نتیجه کرنش شبکه را

طبق الگوی بدست آمده، نمونه شماره (۱) پوشش اکسید تیتانیوم خالص است که فاز آناتاز را به خوبی نمایان کرده است. در پژوهش حاضر به علت اینکه پوشش TiO_2/WO_3 به صورت لایه نازک سنتز شده است، نمی‌توان از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها

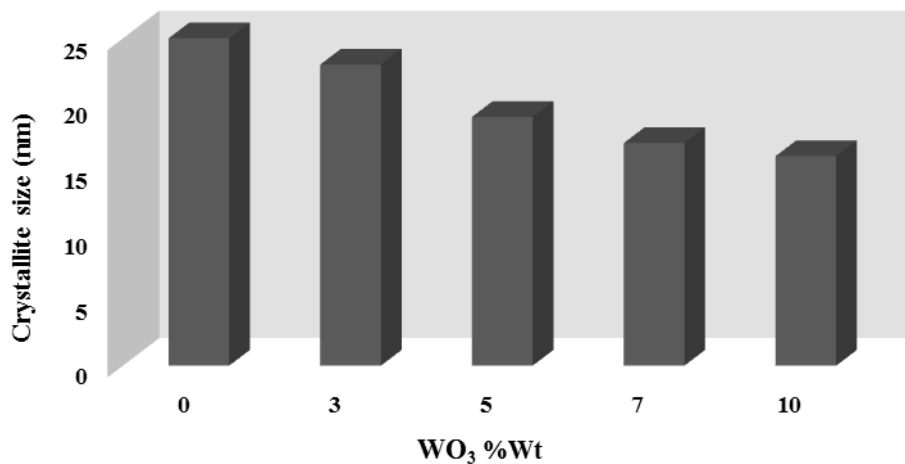
افزایش اکسیدتنگستن در پوشش مشاهده می‌شود که شدت پیک‌های مربوط به فاز آناتاز کمتر شده است. از طرفی بدلیل اینکه عدد اتمی تنگستن از عدد اتمی تیتانیوم بیشتر و عنصری سنگین‌تر است باعث کاهش رشد بلورک‌های اکسید تیتانیوم شده است [۱۰]. اندازه بلورک‌های بدست آمده برای نمونه‌های (۲ تا ۵) به ترتیب برابر ۲۳، ۱۹، ۱۷ و ۱۶ نانومتر می‌باشد، که حاکی از رشد کم و کوچکتر شدن کریستال‌های اکسیدتیتانیوم می‌باشد. بدلیل نانو ساختار بودن پوشش و پایین بودن درصد اکسیدتنگستن در ساختار پوشش در نمونه‌های (۲ تا ۴)، پیک مربوط به اکسیدتنگستن مشاهده نمی‌شود. در نهایت با اضافه شدن ۱۰ درصد وزنی اکسیدتنگستن، نمونه شماره (۵)، پیک مربوط به اکسیدتنگستن مشاهده گردید.

نیز در محاسبه اندازه بلورک در نظر بگیرد. به همین دلیل به منظور محاسبه اندازه بلورک TiO_2 در پوشش از روش ویلیامسون-هال استفاده می‌شود. رابطه ویلیامسون-هال به فرم زیر می‌باشد [۸].

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2A\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس (معمولا لامپ مسی است که در این لامپ $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ می‌باشد)، D اندازه بلورک، A ثابت (معمولا $A=1$)، ϵ کرنش، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن و θ زاویه براگ می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال، برای پوشش اکسیدتیتانیوم خالص برابر ۲۵ نانومتر محاسبه گردید.

شکل (۲) تغییرات اندازه بلورک‌های اکسیدتیتانیوم را با افزایش درصد وزنی اکسیدتنگستن نشان می‌دهد با



شکل ۲- تغییرات اندازه بلورک‌های TiO_2 با افزایش درصد وزنی WO_3 در ساختار پوشش برای نمونه‌های پخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش 3°C/min .

یکنواختی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار می‌باشد. با افزایش از این مقدار، طبق شکل (۷)، تخلخل‌های سطحی در ساختار پوشش مشاهده خواهد شد. ایجاد ترک در پوشش عمدتاً به دلیل خروج الکل موجود در محلول و در حین خروج نمونه از درون آن اتفاق می‌افتد. البته بایستی توجه نمود که اختلاف در ضریب انبساط حرارتی پوشش و فولاد زنگ نزن نیز عامل مهم دیگری است که در هنگام عملیات حرارتی پوشش منجر به ترک خوردن

شکل (۳) تصاویر مربوط به پوشش اکسیدتیتانیوم خالص را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. شکل-های (۴) تا (۷) اثر افزایش اکسیدتنگستن را بر ریزساختار پوشش نشان می‌دهد. طبق تصاویر بدست آمده افزایش اکسیدتنگستن در ساختار پوشش باعث یکنواخت‌تر و همگن‌تر شدن نانو ذرات اکسیدتیتانیوم شده است. به طوری که با افزایش اکسیدتنگستن تا ۷ درصد وزنی (شکل ۳ تا شکل ۶)، شکل (۶)، ساختار پوشش از

نوارهای جذب می‌باشد. طبق آنالیز بدست آمده در عدد موج $517/79 \text{ cm}^{-1}$ پیوند بین Ti-O و در عدد موج $3432/67$ پیوند بین H-O در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. با افزودن اکسید تنگستن به ساختار پوشش، پیوند مربوط به W-O در نمونه‌های (۲ تا ۵) در عدد موج $1111/76 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. عدد موج $970/98 \text{ cm}^{-1}$ در منحنی شماره (۵)، مربوط به ۱۰ درصد وزنی اکسید تنگستن، پیوند بین W=O را نشان می‌دهد. هم‌چنین در عدد موج‌های $1260/25$ ، $1437/67$ و $1623/77 \text{ cm}^{-1}$ پیوند بین H-O-H مشاهده می‌شود که ناشی از جذب سطحی رطوبت موجود در محیط است [۱۱ و ۱۲].

آن می‌شود. گرچه می‌توان با اعمال پوشش‌های چند لایه میزان ترک‌ها را کاهش داد ولی بهر حال وجود ترک‌های ریز در پوشش‌های تیتانیایی، وجود خسارات موضعی در لایه زیرین را تشدید می‌نماید. بنابراین با توجه به تصاویر بدست آمده در نمونه شماره (۴) با ۷ درصد وزنی اکسید تنگستن، ساختار پوشش از یکنواختی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار بوده است.

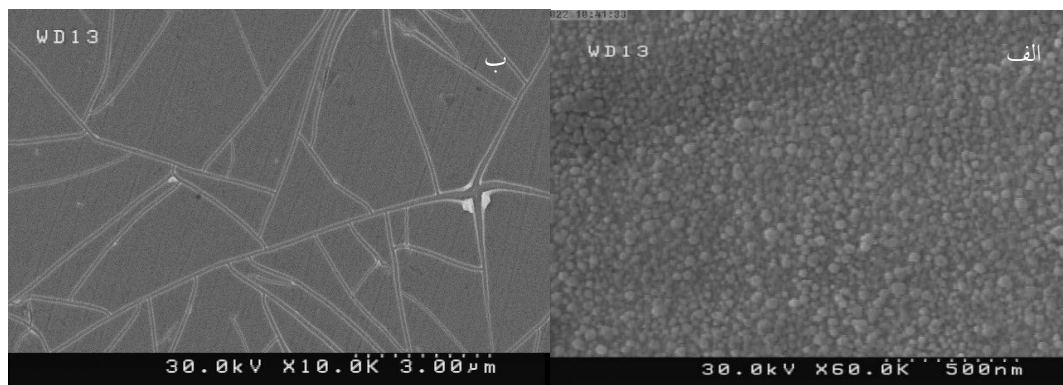
در شکل (۸) آنالیز طیف سنجی مادون قرمز از سطح نمونه‌های لایه نشانی شده در مد انعکاسی نشان داده شده است، این نمونه‌ها در دمای 400 درجه سانتی‌گراد پخت شده‌اند. جدول (۲) شامل نوع پیوند مربوط به هر کدام از

جدول ۲- نوع پیوند مربوط به هر یک از نوارهای جذب در طیف FTIR (شکل ۸).

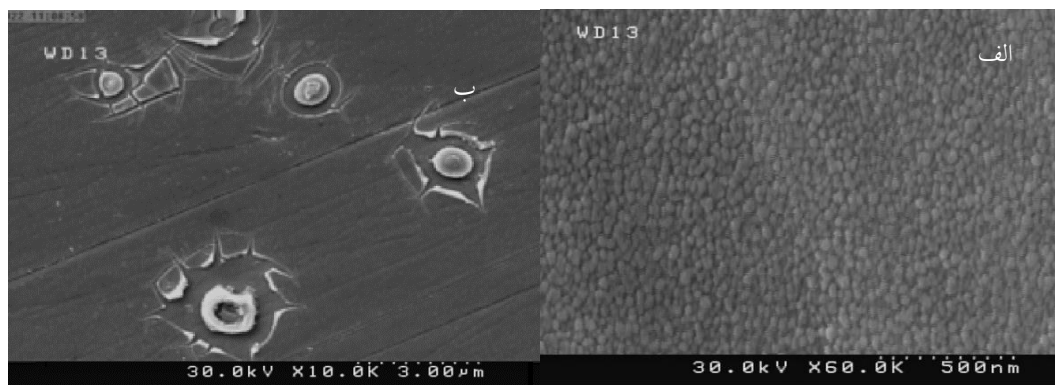
پیوند شیمیایی / طول موج cm^{-1}	پوشش TiO_2 خالص (۱)	۳ درصد وزنی WO_3 (۲)	۵ درصد وزنی WO_3 (۳)	۷ درصد وزنی WO_3 (۴)	۱۰ درصد وزنی WO_3 (۵)
Ti-O-Ti	۸۰۰ تا ۴۵۰	۸۰۰ تا ۴۵۰	۸۰۰ تا ۴۵۰	۸۰۰ تا ۴۵۰	۸۰۰ تا ۴۵۰
W-O	---	۱۱۱۱/۷۶	۱۱۱۱/۷۶	۱۱۱۱/۷۶	۱۱۱۱/۷۶
W=O	---	---	---	---	۹۷۰/۹۸
H-O	۳۴۳۲/۶۷	۳۴۳۲/۶۷	۳۴۳۲/۶۷	۳۴۳۲/۶۷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



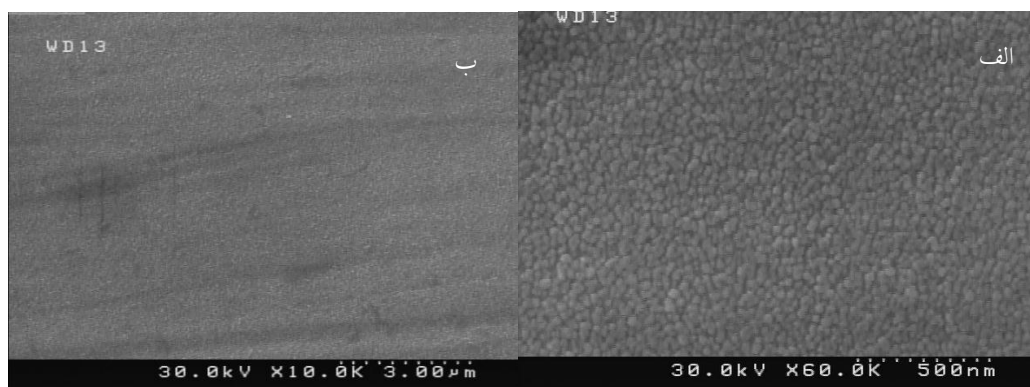
شکل ۳- تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه شماره (۱) پوشش TiO_2 خالص در دمای 400 درجه سانتی‌گراد، (الف) پوشش با بزرگنمایی 10000 برابر، (ب) پوشش با بزرگنمایی 60000 برابر.



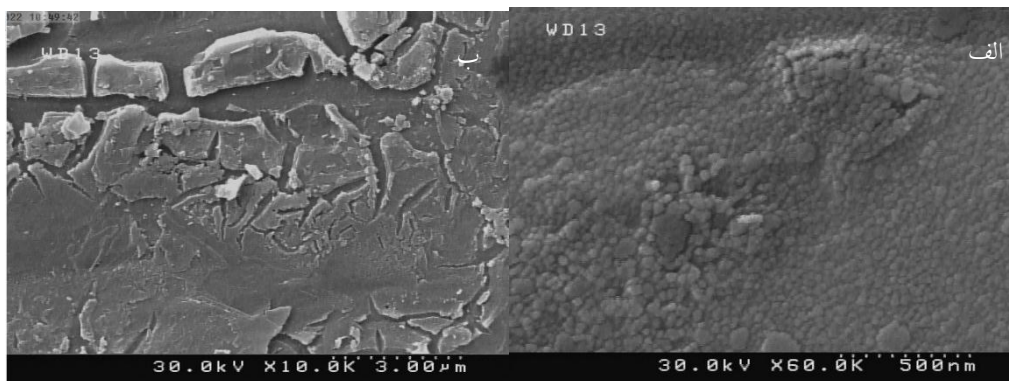
شکل ۴- تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه شماره (۲) پوشش TiO_2 ، ۳ درصدوزنی WO_3 در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، (الف) پوشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر، (ب) پوشش با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر.



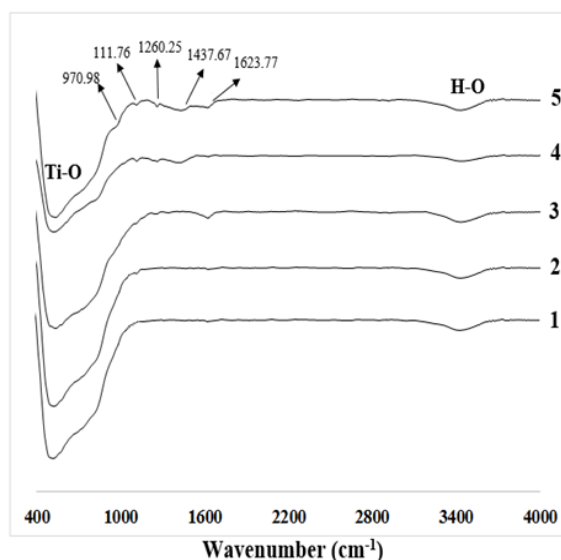
شکل ۵- تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه شماره (۳) پوشش TiO_2 ، ۵ درصدوزنی WO_3 در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، (الف) پوشش با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر، (ب) پوشش با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر.



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



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



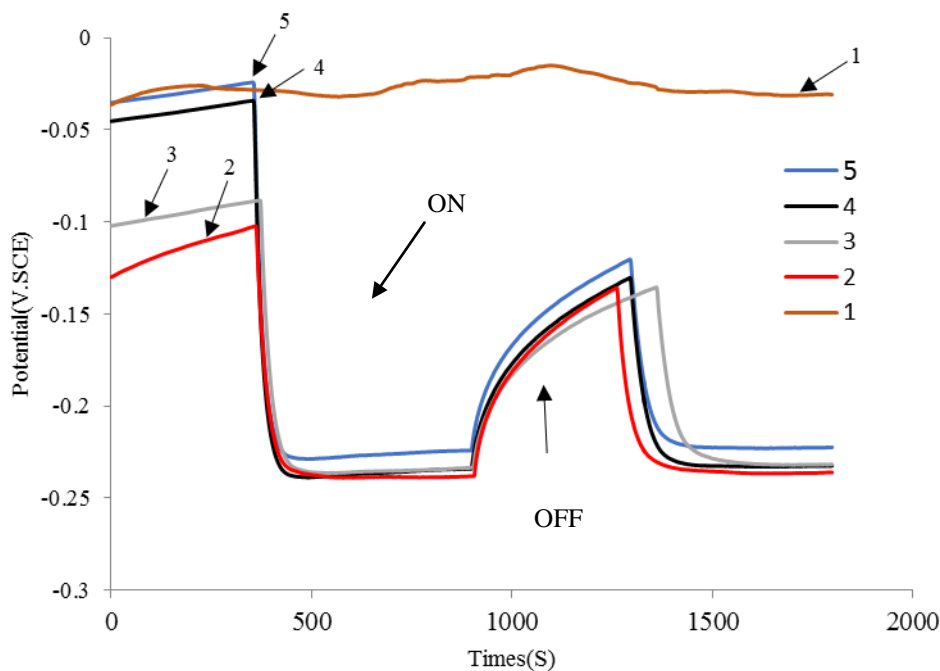
شکل ۸- آنالیز FTIR از سطح پوشش مربوط به نمونه‌های پخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد، نمونه (۱) پوشش TiO_2 خالص، نمونه (۲) ۳ درصد وزنی WO_3 ، نمونه (۳) ۵ درصدوزنی WO_3 ، نمونه (۴) ۷ درصد وزنی WO_3 ، نمونه (۵) ۱۰ درصد وزنی WO_3 .

شکل (۹) آزمون پتانسیومتری را برای نمونه‌ها با درصد‌های مختلف اکسیدتنگستن، عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه‌سانتی‌گراد را در بازه‌ی زمانی ۰ تا ۱۸۰۰ ثانیه نشان می‌دهد. منحنی شماره (۱) پوشش TiO_2 خالص را در حالت تاریکی نشان می‌دهد. با افزایش اکسیدتنگستن در منحنی‌های دیگر در بازه‌ی زمانی ۰ تا ۴۰۰ ثانیه که هنوز نمونه‌ها در معرض تابش نیستند هیچ تغییر پتانسیلی در نمونه‌های (۲ تا ۵) مشاهده نمی‌گردد. در بازه‌ی زمانی ۴۰۰ تا ۸۰۰ ثانیه به محض روشن شدن لامپ UV افت پتانسیل را داریم که نشان دهنده‌ی ذخیره انرژی (الکترون) جهت خواص حفاظت‌کنندگی فوتوکاتدی است. به طوری که در بازه زمانی ۸۰۰ تا

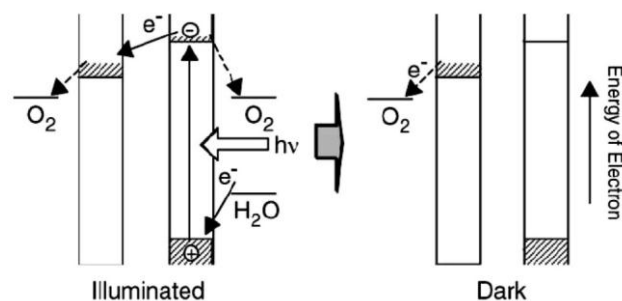
۱۲۰۰ ثانیه با قطع شدن نور UV، پتانسیل به سمت مثبت میل پیدا می‌کند که نشان دهنده‌ی آزاد شدن الکترون است. همین‌طور در بازه‌ی زمانی ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ ثانیه نیز با روشن شدن دوباره‌ی لامپ UV افت پتانسیل را مشاهده می‌کنیم. هنگامی که پتانسیل به سمت منفی میل پیدا می‌کند باعث ذخیره فوتون‌های نور UV در نیمه‌هادی دوم (اکسیدتنگستن) می‌گردد. طبق مکانیزم شکل (۱۰)، در اثر تابش نوری که انرژی فوتون‌های آن برابر با باند ممنوعه اکسیدتیتانیوم باشد جفت‌های الکترون-حفره بوجود می‌آید. به این دلیل که انرژی باند هدایت WO_3 کمتر از اکسیدتیتانیوم است، این الکترون قبل از اینکه با اکسیژن واکنش کند، می‌تواند به باند

پتانسیل فلز کم شود [۴].

هدایت WO_3 برود. الکترون‌ها به لایه‌های زیرین مهاجرت کرده و به پایه فلزی منتقل می‌شوند و موجب می‌شوند که

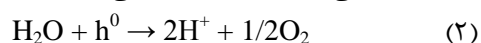


شکل ۹- آزمون پتانسیومتری برای نمونه‌های پخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در حالت تاریکی و در معرض نور UV ، منحنی (۱) پوشش TiO_2 خالص (OFF)، منحنی (۲) ۳ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۳) ۵ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۴) ۷ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۵) ۱۰ درصد وزنی WO_3 .



شکل ۱۰- مکانیزم ذخیره انرژی در فوتوکاتالیست $TiO_2 - WO_3$ [۴].

در اثر برخورد نور UV به پوشش تیتانیا، زوج الکترون-حفره (h^0 و e^-) ایجاد می‌شود. حفره‌های به وجود آمده طی واکنش زیر مصرف می‌شوند [۱۰].



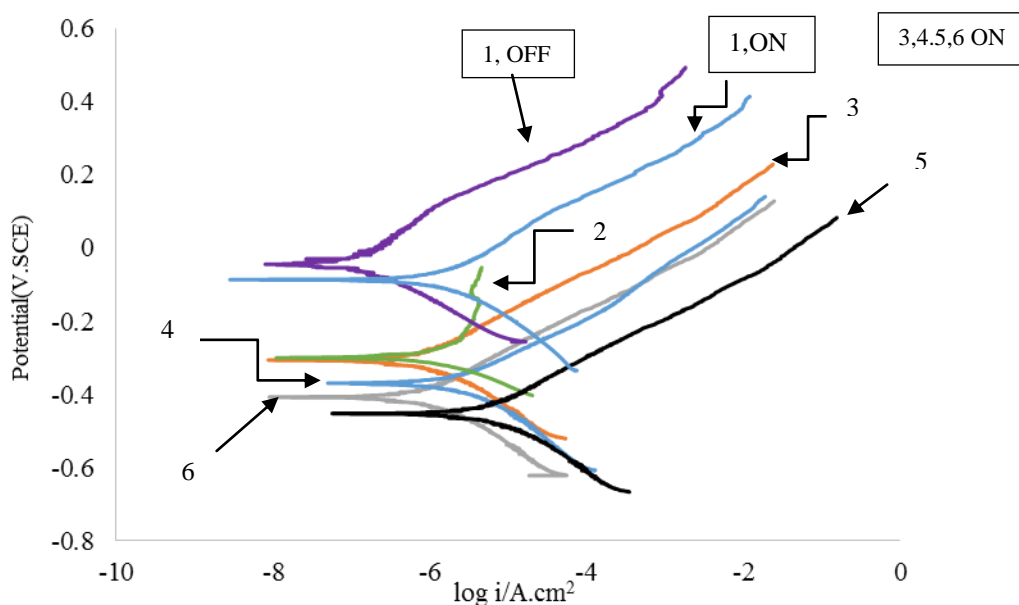
الکترون‌های به جا مانده باعث کاهش پتانسیل الکتروود شده و چنان چه پوشش با فلزی رسانای دارای پتانسیل بیشتر در تماس باشد، به سمت آن جریان پیدا کرده و بر اساس تئوری حفاظت کاتدی باعث حفاظت فلز

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

منحنی شماره (۱) پوشش TiO_2 خالص بدون قرار گرفتن تحت تابش نور UV را نشان می‌دهد. طبق جدول (۳) و شکل (۱۱) همان طور که مشخص است با اضافه شدن درصد‌های مختلف اکسیدتنگستن در ساختار پوشش، زمانی که تحت تابش نور UV قرار گرفتند پتانسیل به سمت منفی میل پیدا می‌کند. منفی‌ترین پتانسیل مربوط به منحنی شماره (۵) با ۷ درصد وزنی اکسیدتنگستن است.

مذکور می‌گردد. شرط حفاظت پوشش در این سیستم‌ها نیز به طور مشابه پایین‌تر بودن پتانسیل خوردگی آن نسبت به کاتد و تامین جریان الکترونی لازم جهت حفاظت آن است [۱۳].

شکل (۱۱) منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه‌ها با درصد‌های مختلف اکسیدتنگستن، عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را در محلول ۳/۵ درصد NaCl، در مقایسه با نمونه‌ی فولاد ۳۱۶L نشان می‌دهد.



شکل ۱۱- آزمون پلاریزاسیون دینامیک تافل برای نمونه‌های پخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در حالت تاریکی و در معرض نور UV در مقایسه با نمونه خام، منحنی (۱) پوشش TiO_2 خالص، منحنی (۲) فولاد ۳۱۶L، منحنی (۳) ۳ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۴) ۵ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۵) ۷ درصد وزنی WO_3 ، منحنی (۶) ۱۰ درصد وزنی WO_3 .

جدول ۳- پارامترهای خوردگی محاسبه شده آزمون پلاریزاسیون دینامیک تافل در محلول ۳/۵ درصد NaCl برای نمونه-های عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.

منحنی	I_{corr} (mA/cm^2)	$-E_{corr}$ (mv)	$-bc$ (mv dec^{-1})	ba (mv dec^{-1})
۱OFF	$-0.4 E_{3/465}$	۴۵/۷۶	۹۵/۲۵	۱۱۰/۹۶
۱ON	$-0.7 E_{2/42}$	۰/۰۸۶	۱۱۲/۱۳	۷۴/۵۲
۲	$-0.6 E_{1/01}$	۳۰۰/۵۵	۲۹/۳۷	۴۷/۸۱
۳	$-0.3 E_{1/24}$	۲۹۹/۸۳	۱۲۱/۷۷	۱۱۱/۷۲
۴	$-0.3 E_{2/12}$	۳۶۸/۸۹	۱۰۲/۳۳	۷۰/۳۲
۵	$-0.4 E_{3/46}$	۴۵۱/۶۰	۱۲۶/۸۷	۱۱۹/۸۷
۶	$-0.6 E_{6/81}$	۴۰۶/۸۰	۱۲۳/۸۳	۸۸/۹۲

تخلخل، الکترونی که از تابش نور UV بوجود می‌آید کاهش پیدا خواهد کرد همان‌طور که اشاره شد ایجاد ترک در پوشش عمدتاً به دلیل خروج الکل موجود در محلول و

با افزایش از این مقدار، پتانسیل به سمت مثبت میل می‌کند (منحنی شماره ۶)، در این منحنی با افزایش اکسیدتنگستن در ساختار پوشش بدلیل بوجود آمدن

- "Photocatalyt Activities for Carbon Dioxide Reduction of TiO₂ Microcrystals Prepared in SiO₂ Matrice Using a Sol-Gel Method", Chem. Lett, vol. 45, pp. 653-669, 1994.
2. T. Tatsuma, S. Takeda, S. Saitoh, Y. Ohko, A. Fyijshima, and "Bactericidal effect storage TiO₂-WO₃ photocatalyst in dark", Journal of Electrochemistry Communications, vol. 5, pp. 793-796, 2003.
 3. E. Szalkowska, J. Gluszek, J. Masalski, W. Tylus, and "Structure and Protective properties of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique", Journal of Material Science Letters, vol. 20, pp. 495-497, 2001.
 4. B.H. Kim, J.H. Ahn, J.H. Jeong, Y.S. Jeong, K.O. Jeon, K.S. Hwang, and "preparation of TiO₂ thin film on SiO₂ glass by aspicoating pyrolysis process", Journal of Ceramic International, vol. 32, pp. 223-225, 2006.
 5. ا. حیدری، سنتز و مشخصه یابی کامپوزیت ها؛ نانوکریستالی اکسیدروی با سطح ویژه بالا نشانند. شده درزمینه سیلیکا-آلومینا به روش سل ژل، مجله مواد نوین / جلد ۴ / شماره ۱ / پاییز ۱۳۹۲.
 6. E. Szalkowska, J. Gluszek, J. Masalski, W. Tylus, "Structure and Protective properties of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique", Journal Materials Science Letters, Vol. 20, No. 6, pp. 495-497, 2001.
 7. R. Subasri, T. Shinohara, and "Investigations on SnO₂-TiO₂ composite photoelectrodes", Journal of Electrochemistry Communications, vol. 5, pp. 897-902, 2003.
 8. S. Li, Q. Wang, T. Chen, and "Study of cerium-doped nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of 316 L stainless steel", Nanoscale Research Letters, vol. 7, pp. 1-9, 2012.
 9. A. Eshaghi, M. Pakshira, R.

در حین خروج نمونه از درون آن اتفاق می افتد. پس وجود تخلخل و ترک (سطح روباز در پوشش) باعث کاهش ذخیره انرژی (الکترون) در ساختار پوشش گردیده است. در نتیجه بهترین خواص حفاظت کنندگی فوتوکاتدی در دمای عملیات حرارتی ۴۰۰ درجه سانتی-گراد زمانی که پوشش عاری از تخلخل باشد و ساختاری یکنواخت و هموژن داشته باشد مربوط به منحنی شماره (۵) با ۷ درصد وزنی اکسیدتنگستن بوده است.

نتیجه گیری

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

۲- طبق تصاویر حاصل از FE-SEM افزودن اکسیدتنگستن باعث یکنواختی بیشتر ساختار پوشش گردیده است، به طوری که یکنواخت ترین ساختار در مقدار ۷ درصد وزنی اکسیدتنگستن در ساختار پوشش بدست آمد و با افزایش از این مقدار باعث بوجود آمدن تخلخل در ساختار گردیده است.

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

۴- افزایش اکسیدتنگستن تا ۷ درصد وزنی سبب بهبود خواص حفاظت کنندگی فوتوکاتدی شده است. با افزایش از این مقدار، تخلخل در ساختار ایجاد شده که این امر باعث کاهش ذخیره الکترون در اکسیدتنگستن گردیده است.

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

References

1. H. Inoue, T. Matsuyama, B. Liu, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, and

- Sol-Gel Process", Journal of chemistry, Vol. 25, No.2, 2006.
12. A. F. Shojaei, M. H. Loghmani, and "Effect of Microwave Irradiation on Morphology and Size of Anatase Nano Powder: Efficient Photodegradation of 4-Nitrophenol by W-doped Titania", Bull. Korean Chem. Soc, Vol. 33, No. 12, 2012.
 13. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and "The Gel Route to TiO₂ photoanodes", Mat. Res. Soc. Symp. Proc, Vol. 73, pp. 653-658, 1986.
 - Mozaffarinia, and "Preparation and photo-induced superhydrophilicity of composite TiO₂-SiO₂-In₂O₃ thin film", Applied Surface Science, vol. 256, pp. 7062-7066, 2010.
 10. M.J. Zhou, Z. Zeng, L. Zhong, and "Photogenerated cathode protection properties of nano-sized TiO₂/WO₃ coating", Corrosion Science, vol. 51, pp. 1386-1391, 2009.
 11. S. Masoomeh, N. Abdoljavad, N. Hassan, and "Preparation and Characterization of WO₃ Electrochromic Films Obtained by the