

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتز و مشخصه یابی نانو ذرات TiB_2 به روش سل-ژل

ابوالحسن نجفی^{۱*}، غلامرضا خلج^۱، فرزاد سلیمانی^۲

۱- دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران.

۲- استادیار، گروه فنی و مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

ab_najafi@iust.ac.ir *

مقاله پژوهشی

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۳۰	در این تحقیق، ذرات TiB_2 از طریق روش سل-ژل در ابعاد نانومتری سنتز شد. ابتدا سل در سیستم چهار جزئی آلکوکسید-افزودنی-آب-حلال بر پایه فرآیند شیمیایی سل-ژل تحت شرایط اسیدی آماده شد. تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید و تری متیل بورات به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. پس از فرآیند هیدرولیز و تشکیل ژل و به دنبال عملیات حرارتی، محصول نانو پودر TiB_2 تهیه گردید. برای ارزیابی سازوکار تشکیل محصول در فرآیند سل-ژل از روش های آنالیز SEM، TEM، DTA/TG، XRD، Raman، FTIR استفاده گردید. داده های FTIR نشان داد که پودر تهیه شده در دمای $900^{\circ}C$ دارای پیوندهای حاوی بور و تیتانیوم بوده و در محدوده عدد موج های $600-1650\text{ cm}^{-1}$ پیوندهای حاوی کربن شناسایی گردیدند. آنالیز DTA نشان داد که جوانه های اولیه ذرات TiB_2 در محدوده $1300^{\circ}C$ تشکیل گردیده است. در بررسی های الگوی پراش اشعه ایکس تشکیل فاز بلوری TiB_2 تأیید گردید و با افزایش دما تا $1430^{\circ}C$ این فاز کامل شد. آنالیز سطحی ذرات سنتز شده، سطح ویژه $153.42\text{ m}^2/\text{g}$ با سطوح متخلخل و با ابعاد مزو را نمایان کرد. نتایج Raman حضور Ti-B در محصول نهایی را نشان داد. نتایج PSA نشان داد که توزیع اندازه ذرات زیر ۵۰ نانومتر است. تصاویر ریزساختاری SEM و TEM نشان داد که ذرات TiB_2 سنتز شده در محدوده زیر ۱۰۰ نانومتر با دامنه توزیع باریک و یکنواخت صورت گرفته است.

Synthesis and Characterization of TiB_2 Nanoparticles by Sol-Gel Method

Abolhasan Najafi^{1*}, Gholamreza Khalaj¹, Farzad Soleymani²

1- Department of Materials Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran.

2- Department of Engineering, Payame Noor Univierstiy, Tehran, Iran.

* ab_najafi@iust.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Titanium Diboride,
Synthesis,
Sol-Gel,
Nanoparticles,
Mesoporous.

Abstract

In this research, TiB_2 particles were synthesized through the sol-gel method in nanometer dimensions. First, sol was prepared in the four-component system of alkoxide-dispersant-water-solvent based on the sol-gel chemical process under acidic conditions. Titanium tetraisopropoxide and trimethyl borate were used as raw materials. After the process of hydrolysis and gel formation and following heat treatment, TiB_2 nano powder product was prepared. SEM, TEM, DTA/TG, XRD, Raman, and FTIR analysis methods were used to evaluate the mechanism of product formation in the sol-gel process. FTIR data showed that the powder prepared at the temperature of $900^{\circ}C$ has bonds containing boron and titanium, and bonds containing carbon were identified in the wave number range of $600-1650\text{ cm}^{-1}$. DTA analysis showed that the initial buds of TiB_2 particles were formed in the range of $1300^{\circ}C$. The formation of the TiB_2 crystalline phase was confirmed in X-ray diffraction pattern studies, and this phase was completed by increasing the temperature to $1430^{\circ}C$. The surface analysis of the synthesized particles revealed the specific surface area of $153.42\text{ m}^2/\text{g}$ with porous surfaces and meso dimensions. Raman results showed the presence of Ti-B in the final product. PSA results showed that the particle size distribution is below 50 nm. The microstructure images of SEM and TEM showed that the synthesized TiB_2 particles were in the range below 100 nm with a narrow and uniform distribution range.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Abolhasan Najafi, Gholamreza Khalaj, Farzad Soleymani, Synthesis and Characterization of TiB_2 Nanoparticles by Sol-Gel Method, New Process in Material Engineering, 2025, 19(1), 75-84.

۱- مقدمه

پیشرفت سرامیک‌های غیر اکسیدی به دلیل تقاضا برای دستیابی به دماهای بالا و ترکیب خواص غیرمعمول بوده است. این گروه از لحاظ ماهیت شیمیایی، با سرامیک‌های اکسیدی تفاوت دارند. در ترکیبات اکسیدی پیوندها از نوع یونی بوده و در ساختار شبکه‌ای آنها یون‌های بزرگ اکسیژن حضور دارند و کاتیون‌ها در حفره‌های بین آنها قرار دارند. با این حال ترکیبات غیر اکسیدی از پیوندهای با ویژگی غالب کووالانسی برخوردار بوده و کاتیون‌ها و آنیون‌ها با یکدیگر مکان‌های اصلی شبکه بلوری را پر می‌کنند [۱-۴].

سرامیک‌های غیر اکسیدی به سه دسته اصلی کاربیدها، نیتrideها و بوریدها تقسیم‌بندی می‌شوند. مواد سرامیکی غیر اکسیدی به علت نقطه ذوب بسیار بالای خود، سرامیک‌های دمای فوق بالا^۱ (UHTC) نام گرفته‌اند که در این بین بوریدها زیرمجموعه مهم و حائز اهمیتی را تشکیل داده‌اند [۵-۷]. در علم شیمی، بورید یک ترکیب شیمیایی بین عنصر بور و یک عنصر با الکترون‌گاتیویته کمتر است و در اکثر فلزات بوریدهایی با فرمول MB ، MB_2 ، MB_4 ، MB_6 ، MB_{12} وجود دارد. در این بین دی‌بوریدتیتانیوم یکی از ترکیبات مهم این خانواده به شمار می‌رود. این ماده دارای ساختار هگزاگونال بوده [۸-۱۰] و به دلیل نقطه ذوب بسیار بالا، سختی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب، ثبات حرارتی بالا و هدایت الکتریکی و حرارتی مناسب، در بسیاری از کاربردهای پیشرفته در صنایع مختلف به‌عنوان یک کاندید اصلی به شمار می‌روند [۱۱-۱۲]. در این راستا یکی از مسائلی که همواره در مورد این ترکیب مطرح و به‌عنوان موضوع اصلی به آن پرداخته شده است، ارائه راهکارهای مناسب سنتز ترکیب دی‌بوریدتیتانیوم به‌منظور دستیابی به محصولی با ویژگی‌های برتر و کنترل شده است. روش‌های مختلفی جهت سنتز این ذرات گزارش شده است که در این میان می‌توان به روش‌های احیای کربوترمیک مخلوط اکسیدبور و اکسیدتیتانیوم، واکنش احتراقی در فاز گازی $Na/TiCl_4/BCl_3$ ، روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار، روش آلیاژسازی مکانیکی و سنتز خود احتراقی اشاره نمود [۱۳-۱۵]. روش‌های مورد اشاره، احتیاج به دمای بالا

به همراه دوره طولانی حرارت‌دهی دارد [۱۶-۱۷]. به دلیل محدودیت‌های بیان شده در روش‌های فوق، رویکرد به روش‌های شیمیایی به دلیل دست‌یابی به همگنی ترکیب شیمیایی در مقیاس مولکولی که اهمیت زیادی در ساخت بدنه‌های سرامیکی پیشرفته دارد یکی از اهداف مهم صنعت سرامیک است. در روش‌های شیمیایی، می‌توان شیوه‌های دقیقی برای تهیه پودرهای سرامیکی در ابعاد زیر میکرون بدون ایجاد آگلومریزاسیون در نظر گرفت. در این میان، روش سل-ژل به‌عنوان یکی از روش‌های معمول شیمیایی مطرح است. در این روش می‌توان پودرهای سرامیکی را در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر تولید کرد. در این روش، پودرهای ایده‌آل که شامل توزیع همگن، اندازه و شکل کنترل شده و خلوص بالا هستند، با استفاده از مواد پیش سازنده غیرآلی یا آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می‌شوند [۱۸-۲۲].

سل-ژل یک فرآیند شیمیایی است و شدیداً وابسته به عوامل کنترل سنتز است که اگر این عوامل در حین فرآیند به‌خوبی قابل کنترل نباشند بر خواص محصول بسیار مؤثر خواهند بود. در هنگام تهیه سل یکی از مهم‌ترین عوامل قابل کنترل، عامل pH است [۲۳-۳۰]. به‌عنوان مثال در دهه ۹۰ میلادی، برینکر و همکارانش^۲ [۳۱]، مجموعه‌ای از عوامل مؤثر بر سنتز ذرات اکسیدی به روش سل-ژل تهیه کردند که نقش pH در فرآیند تولید این ذرات به‌خوبی بررسی شده بود. پارامتر دیگری که در سنتز این ذرات بسیار حائز اهمیت است، پارامتر دما است. دما در مراحل مختلف سنتز بر تشکیل ذرات و خواص نهایی آن‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای دارد [۳۱-۳۳]. در این راستا، زرین-پور و همکاران [۳۴]، مکانیزم سنتز خود احتراقی بوراید تیتانیوم را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، مکانیزم واکنش سنتز خود احتراقی حجمی نانو ذرات بوراید تیتانیوم و از مواد اولیه اکسید تیتانیوم و کاربید بور و احیاکننده منیزیم با استفاده از آنالیز حرارتی DTA، پراش پرتوایکس و مطالعات میکروسکوپی بررسی گردید. در پژوهش دیگری که توسط کمالی و همکاران [۳۵] صورت پذیرفت؛ نانو ذرات TiO_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شد. سنتز ذرات TiB_2 می‌تواند به کمک احیای اکسید بور و تیتانیوم توسط منیزیم در دمای اتاق صورت پذیرد. واکنش توسط

سنتز نانو مواد، مطرح است و همین طور با درک عمیق از پارامترهای pH و دما و تأثیر آنها بر خواص نهایی محصول در سیستم شیمیایی سل-ژل می توان به مکانیزم های جدید و فناوری های نو دست یافت.

۲- مواد و روش آزمایش

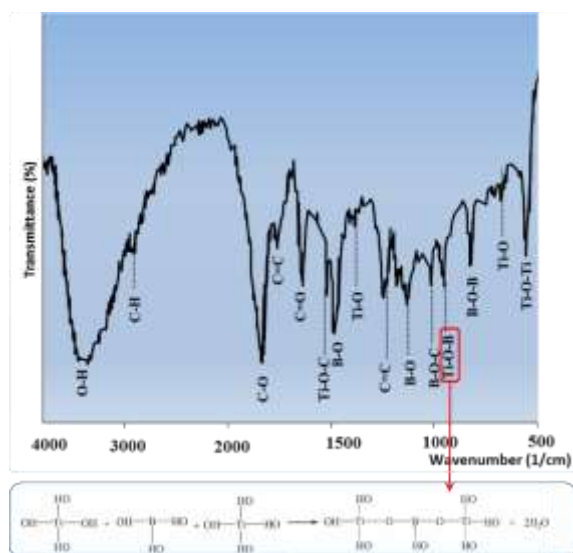
با توجه به حساسیت و دقت مورد نیاز در سنتز ذرات TiB_2 از طریق مسیر سل-ژل، مواد زیر با خلوص بالا انتخاب شدند: تیتانیم ایزوپروپوکساید (IV) (TTIP, Sigma-Aldrich)، تترامیل بورات (TMB, Merck Ag Germany)، رزین فنولیک (RIL 800, Resitan Co., Iran)، هیدروکسید سدیم (NaOH, Merck Ag Germany)، اسید کلریدریک (Germany, Merck Ag)، ایزوپروپیل الکل (Mercer Ag, Germany) DMF، (Merck Ag, Germany) و آب دو بار تقطیر.

روش کار به این صورت است که ابتدا محلول تیتانیوم تترایزوپروپیل پروپوکساید به ۱۰۰ ml محلول ایزوپروپیل الکل اضافه شد و به مدت ۱ ساعت زمان داده شد تا کاملاً پیش سازنده Ti در الکل حل شود سپس ۳۰ ml آب به آرامی به محلول اضافه گردید. محلول تحت سیستم برگشت پذیر توسط همزن مغناطیسی کاملاً همگن و یکنواخت گردید. در ادامه با کامل شدن واکنش های هیدرولیز، ذرات $Ti(OH)_4$ در داخل سل تشکیل شدند. در ادامه ۸۰ میلی لیتر تری متیل بورات در ۱۰۰ میلی لیتر دی متیل فرمالدئید (DMF) حل شد و ۲ گرم رزین فنولیک به محلول اضافه گردید. سپس ۳۰ میلی لیتر آب مقطر به آرامی به محلول اضافه شد. همین طور سیستم در یک سیستم برگشت پذیر (دستگاه مبرد) همزن مغناطیسی کاملاً همگن و یکنواخت گردید. سپس سل های حاوی ذرات جامد $Ti(OH)_4$ و $B(OH)_3$ در هم مخلوط شده و جهت پایدارسازی ذرات و جلوگیری از تشکیل توده، افزودنی APC به مقدار لازم (۰/۰۷) به سوسپانسیون اضافه گردید. با افزایش دما و گذشت زمان ذرات به هم پیوسته و تشکیل ژل تر می دهند. ژل به دست آمده در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت جهت تکمیل مرحله پیرسازی نگهداری و سپس در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و در خلأ ۱۰ میلی بار به مدت ۵

آسیاب مخلوط پودرهای اکسید بور و اکسید تیتانیوم توسط فلز منیزیم در دمای اتاق صورت گرفته که در شرایط مناسب واکنش تبدیل کمتر از ۲ ساعت انجام می پذیرد. پیشرفت واکنش در زمان های مختلف آسیاب توسط تفرق اشعه ی ایکس انجام پذیرفت آنالیز تفرق اشعه ایکس وجود ترکیبات TiB_2 و MgO را اثبات نمود. در این روش ذرات TiB_2 نهایی با اندازه ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر تهیه شدند. صبوری و همکاران [۳۶]، پودر کامپوزیتی TiB_2 و کاربید بور را از روش شیمیایی سل ژل سنتز و مورد بررسی قرار دادند. مواد اولیه شامل کاربید بور، آلکو کسید تیتانیوم، تترایزوپروپوکساید و آب به عنوان عامل هیدرولیز کننده است. با انجام واکنش هیدرولیز، تترایزوپروپوکساید تیتانیوم توسط آب به فاز آمورف $Ti(OH)_4$ تبدیل می شود که این ماده در دمای بیش از ۱۰۰°C به اکسید تیتانیوم تبدیل می شود. پودر حاصل شده با استفاده از روش های تفرق اشعه ی ایکس و آنالیز حرارتی و SEM مورد بررسی قرار گرفت. حداقل دما جهت شروع واکنش مابین کاربید بور و اکسید تیتانیوم برابر ۶۵۰°C بود؛ که در این دما به مدت یک ساعت واکنش مذکور به صورت ناقص انجام می شود. با افزایش دما تا ۸۵۰°C شدت پیک مربوط به فاز TiB_2 افزایش یافته و از شدت پیک فاز اکسید تیتانیوم کاسته می شود. با افزایش زمان از یک به سه ساعت اندازه ذرات رشد زیادی یافته و واکنش تبدیل TiO_2 به TiB_2 نیز کامل می شود. با بررسی پیشرفت واکنش در دماهای مختلف و در زمان های از یک تا سه ساعت مشخص شد که شرایط بهینه لازم جهت پیشرفت و تکمیل واکنش زمان دو ساعت در کمینه دمایی ۶۵۰°C است [۳۶].

پژوهش حاضر به بررسی سنتز نانو ذرات TiB_2 با استفاده از مواد پیش سازنده آلکو کسیدی به روش سل-ژل می پردازد که یک ایده نو و جدید در حوزه سنتز ذرات نانو بوریدی است. تکنیک سل-ژل در سنتز این نانو ذرات به کاهش اندازه آنها در مقایسه با روش های رایج کمک بیشتری می کند. این روش یکنواختی شیمیایی و خلوص را بیشتر کرده و مشکلات افزایش دمای فرآیندهای مشابه را ندارد. بنابراین استفاده از روش شیمیایی سل-ژل به عنوان یک روش پیشرفته جهت رسیدن به محصول با خواص مهندسی بالا در حوزه

در قدم اول لازم بود که پیوندهای سطحی ایجاد شده در ژل که به صورت پودر در آمده است بررسی شود زیرا یکی از مواردی که جهت دستیابی به نانو ذرات TiB_2 با خواص یکسان مورد نیاز است وجود یکنواختی در ساختار ژل تهیه شده است. به عبارت دیگر اگر اتم‌های تیتانیوم، بور و کربن در ساختار ژل به طور همگن در کنار یکدیگر قرار نگیرند نمی توان انتظار داشت که نانو ذرات منتج از ژل تهیه شده از نظر خواص از ویژگی‌های یکسانی برخوردار باشند. در این راستا از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شد و طیف به دست آمده از ژل تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۱).



شکل (۱): آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ژل خشک شده.

همان طور که در این شکل مشاهده می شود طیف به دست آمده از ژل حاوی پیش سازنده های تیتانیوم، بور و کربن از پیک های متعددی در cm^{-1} ۵۰۰ الی ۴۰۰۰ تشکیل شده است. با توجه به طیف سل، وجود یک نوار جذبی در عدد موج cm^{-1} ۳۲۰۰ را می توان به حالت ارتعاشی گروه -OH های نسبت داد. پیک ها در عددهای موج cm^{-1} ۱۴۰۰ و ۶۰۰ و ۸۰۰ در ارتباط با پیوند Ti-O در ساختار مشاهده می شود. سایر قله های متمایز در ۱۱۵۰-۱۴۵۰ تا ۱۵۰۰-۱۷۰۰ cm^{-1} در این طیف می تواند به C-C، C-O، C=C نمایه شود که مربوط به گروه های رزین فنلی است. پیوندهای B-O-B و

ساعت خشک شد. به منظور حذف آب ساختاری و مواد فرار ژل پودری، در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر Ar به مدت ۱ ساعت پیرولیز شد؛ و در یک کوره الکتریکی (Carbolite 1600) در اتمسفر Ar با دبی ۱۰۰ میلی لیتر در دقیقه عملیات حرارتی شد. از آنالیز FTIR برای بررسی و تشخیص نوع پیوندهای موجود بین اجزاء در نمونه ها استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده در این آزمایش از نوع SHIMADZU 8400s ساخت کشور ژاپن بوده و در محدوده طول موج cm^{-1} ۴۰۰-۱۴۰۰۰ به کار گرفته شد. اشعه ایکس تولید شده توسط دستگاه Philips xpert از طریق لامپ Cu- $K\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ تأمین گردید. جهت آنالیز DTA/TG از دستگاه PCSTA ۴۰۹ ساخت شرکت NETZSCH کشور آلمان استفاده شد. سرعت گرمایش نمونه در این آزمایش $10^\circ C/min$ است. به منظور شناسایی پیوندهای موجود در پودرهای سنتز شده از طیف رامان استفاده گردید.

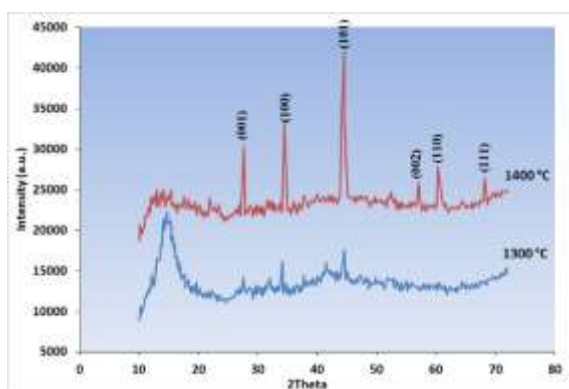
طیف های رامان نمونه ها توسط دستگاه اسپکترومتر رامان (RAMAN, Almega Thermo Nicolet Dispersive) تهیه شد. لیزر مورد استفاده در این دستگاه، لیزر با طول موج ۵۳۲nm بود. ایزوترم های جذب و واجذب با استفاده از دستگاه Belsorp II تهیه گردید. کلیه نمونه ها در دمای حدود $190^\circ C$ و در خلأ گاز زدایی شدند. توزیع اندازه تخلخل های موجود در سطح ذرات با استفاده از روش BJH با دستگاه مدل BELSORP Mini II صورت گرفت؛ و در آخر سطح ویژه نمونه ها نیز با استفاده از روش BET با دستگاه مدل BELSORP Mini II محاسبه گردید. به منظور بررسی شکل ذرات و آنالیز کیفی و کمی سطح، از میکروسکوپ های الکترونی روبشی JEOL (JSM-7600F) استفاده شد. با این تکنیک می توان اطلاعات دقیقی در مورد اندازه، شکل و توزیع ذرات به دست آورد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد استفاده ساخت JEOL (JSM-2100F) بود.

۳- نتایج و بحث

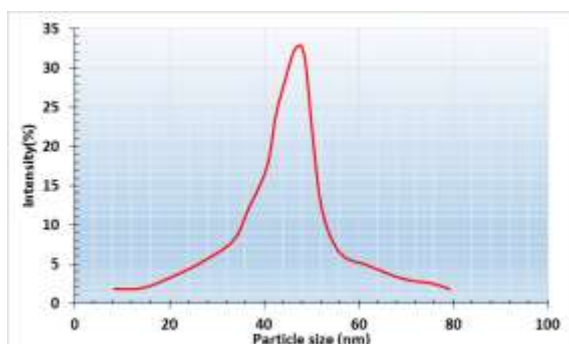
تشکیل جوانه‌های TiB_2 نسبت داده می‌شود که در نهایت به تولید ذرات TiB_2 می‌انجامد.

فرآیندهای احیای کربوترمال اکسیدهای بور و تیتانیوم و به دنبال آن تشکیل جوانه‌های TiB_2 در دماهای حدود $1300^{\circ}C$ اتفاق می‌افتد و کریستالیزه شدن آنها و رشدشان در زمان دماهای بالاتر صورت می‌گیرد. به‌طوری‌که در دماهای $1350^{\circ}C$ و $1400^{\circ}C$ فازهای TiB_2 تشکیل و پایدار گردیده است و فاز اضافی از الگوهای اشعه X مطابق با شکل (۳) شناسایی نشده است. لازم به ذکر است قبل از عملیات حرارتی پودر خام، عملیات پیرولیز جهت زدودن مواد فرار نظیر مواد آلی در رزین فنولیک و ترکیبات هیدراته شامل پیوندهای حاوی OH در محصولات واکنش‌های هیدرولیز صورت می‌گیرد. این عامل باعث ایجاد باندهای آزاد و سطح مخصوص بالا در پودرهای پیرولیز شده جهت اتصال بهتر عناصر B و Ti در سنتز ذرات TiB_2 می‌شوند [۳۲].

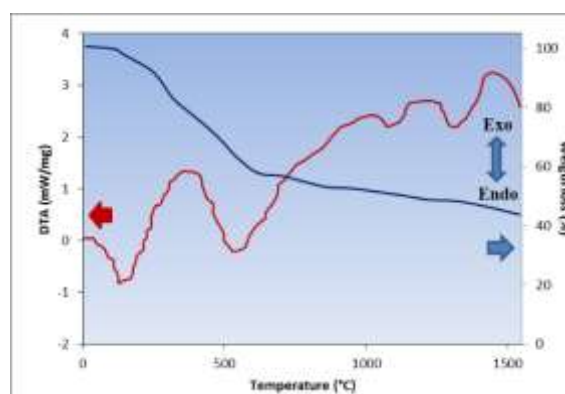


شکل (۳): الگوی پراش اشعه X پودر عملیات حرارتی شده در $1300^{\circ}C$ و $1400^{\circ}C$ با سرعت $10^{\circ}C/min$ برای ۱ ساعت.

در شکل (۴) منحنی توزیع اندازه ذرات نمونه نانو دی‌بورید تیتانیوم سنتز شده در شرایط بهینه فرآیندی مشاهده می‌شود.



B-O مربوط به با اعداد موج $1195/7$ ، $881/4$ و 1460 cm^{-1} است. آنچه مشخص است که یک تعامل متقابل بین پیش-سازهای کربن، بور و اکسیژن وجود دارد که در طول تشکیل ژل گروه پیوندی B-O-C در عدد موج 1030 cm^{-1} تشکیل داده‌اند و همین‌طور در عدد موج محدوده 1530 گروه پیوندی Ti-O-C cm^{-1} تشکیل شده است. با توجه به اختلاط عناصر اولیه Ti و B در ابعاد مولکولی و در نهایت اندرکنش مناسب در دماهای پایین، به دلیل کوتاه شدن مسیر نفوذ این عناصر، سنتز ذرات TiB_2 تحت شرایط آسان‌تری از نظر دما و زمان انجام می‌شود. جهت تعیین حداقل دمای لازم جهت تشکیل جوانه‌های TiB_2 از ژل تهیه شده به‌دست آمده از پیش سازنده‌های مورد استفاده جهت سنتز ترکیب دی‌بورید تیتانیوم از آنالیز حرارتی DTA/TG استفاده شد (شکل ۲).

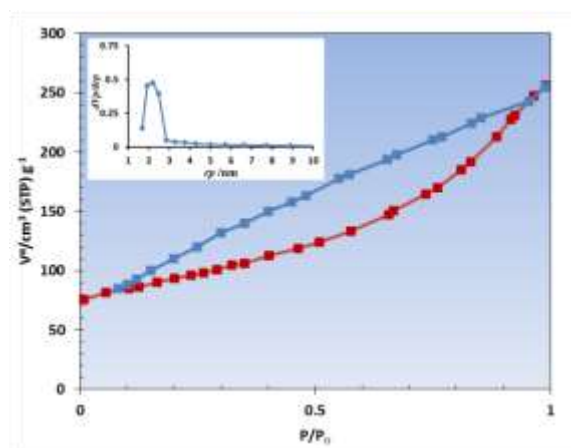


شکل (۲): آنالیز DTA/TG ژل پودر سنتز شده.

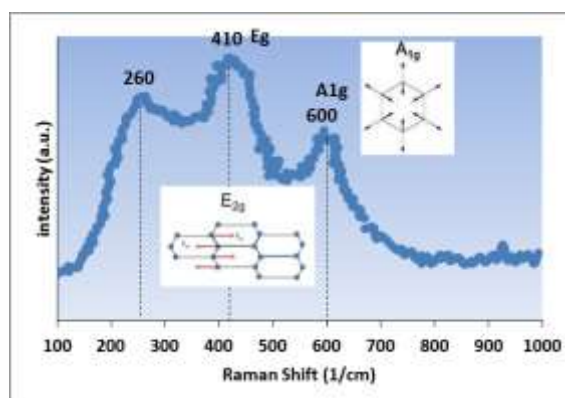
همان‌طور که مشاهده می‌شود در منحنی DTA به‌دست آمده از ژل خشک دو پیک گرماگیر در محدوده دمایی 150 و $550^{\circ}C$ مشاهده می‌شود که به ترتیب به خروج آب‌های ساختاری و مواد فرار است؛ و همراه با کاهش وزن در حدود ۴۰ درصد است. در ادامه با افزایش دما و گذشت زمان در دماهای حدود $1073^{\circ}C$ یک استحاله گرماگیر روی می‌دهد؛ که با کاهش وزن حدود ۲ درصد همراه است. گزارش‌ها نشان می‌دهد که این استحاله مربوط به تبدیلات فازی ترکیبات حاوی بور از حالت کندانس به حالت گازی است که البته نقش کربن هم در این تبدیلات مؤثر است [۳۶]. در ادامه با افزایش دما و گذشت زمان در دماهای حدود $1300^{\circ}C$ پیک گرماگیری مشاهده می‌گردد که به واکنش‌های گرماگیر

شکل (۴): توزیع اندازه ذرات نمونه نانو پودر TiB_2 سنتز شده در $1400^\circ C$ به مدت ۱ ساعت.

بر اساس اطلاعات این منحنی مشخص است که محصول نهایی از اندازه ذرات کوچک تر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است و بیشترین درصد تجمعی ذرات از اندازه حدودی ۳۰ نانومتر برخوردارند. همچنین توزیع اندازه ذرات محصول سنتز شده از توزیع باریکی برخوردار است که این امر نشان-دهنده یکنواختی محصول و شرایط کنترل شده فرآیندی جهت شکل گیری یکسان ذرات می باشد. اسپکتروسکوپی رامان یکی از ابزارهای قدرتمند در بررسی تشکیل شبکه بلوری ترکیبات بین فلزی از جمله TiB_2 است. این ابزار که به ارتعاشات فونونی حاصل از شبکه گسترده اتمی در ساختار بلوری وابسته است به خوبی قادر است اطلاعات لازم را در زمینه تشکیل و یا عدم تشکیل فاز TiB_2 در اختیار قرار دهد. در شکل (۵) طیف مربوط به نمونه نانو پودر TiB_2 سنتز شده در شرایط بهینه مشاهده می شود.



شکل (۶): منحنی ایزوترم جذب و واجذب نانو پودر TiB_2 .

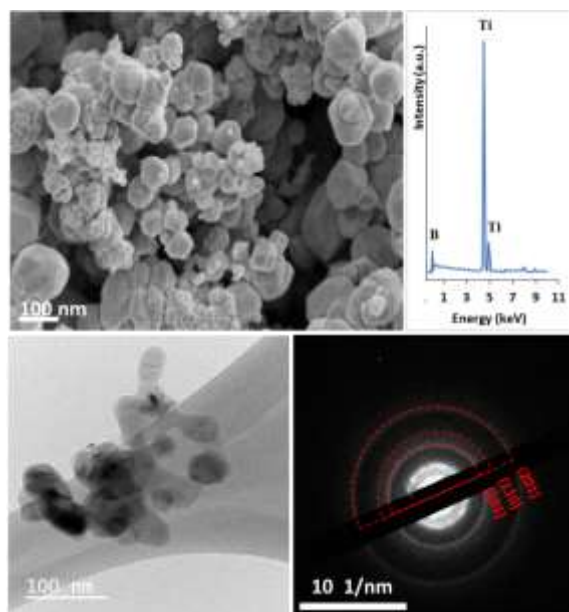


شکل (۵): طیف رامان نمونه نانو پودر TiB_2 سنتز شده در

$1400^\circ C$ به مدت ۱ ساعت.

شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه حرارت داده شده در دمای $1400^\circ C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می دهند. همان طور که مشاهده می شود؛ اولاً ذرات سنتز شده دارای مورفولوژی یکنواخت با توزیع اندازه ذرات باریک می باشد، ثانیاً محدوده اندازه ذرات TiB_2 سنتز شده زیر ۵۰ نانومتر می باشد. تصویر TEM به همراه الگوی پراش سنتز شده پودر در دمای $1400^\circ C$ با زمان نگهداری ۱ ساعت در شکل (۷) نشان داده شده است. می توان مشاهده

همان طور که ملاحظه می شود سه باند در موقعیت های ۲۶۰، ۴۰۹ و 598 cm^{-1} مشاهده می شود که ارتعاشات اتمی باندهای Ti-B در شبکه بلوری ترکیب دی بورید تیتانیوم نسبت داده می شود. همچنین در این طیف هیچ پیکی در محدوده ۶۰۵ و 1054 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوندهای Ti-C و B-C مشاهده نمی شود که این امر با نتایج به دست آمده مطابقت



شکل (۷): تصاویر TEM/SEM نانو پودر TiB_2 سنتز شده در دمای $1400^{\circ}C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت.

۴- نتیجه گیری

هدف از انجام این تحقیق بررسی پارامترهای فرآیند و شرایط عملیات حرارتی بر تشکیل فازها و خواص ریزساختاری پودر TiB_2 بود. بررسی های پیوندی از پودر خام وجود اختلاط مواد اولیه را در ابعاد مولکولی اثبات می کند به طوری که در طیف FTIR پودر سنتز شده، پیوند Ti-O-B در محدوده شناسایی گردید. نتایج DTA نشان داد که جوانه های ذرات پودر TiB_2 در محدوده دمای $1300^{\circ}C$ تشکیل و در دمای $1400^{\circ}C$ رشد و تکمیل می گردند. نتایج پراش اشعه X، مؤید تشکیل فاز تیتانیوم دی بوراید در دمای $1400^{\circ}C$ و زمان نگهداری ۱ ساعت می باشد؛ و بلورک های به دست آمده در عدد ۵ nm حاصل شد. تصویر ریزساختاری از پودر سنتز شده نشان داد که اولاً مورفولوژی پودرهای TiB_2 سنتز شده در دمای $1400^{\circ}C$ هم شکل بوده و ثانیاً میانگین اندازه پودرهای سنتز شده بسیار ریزدانه و در ابعاد نانومتری (زیر ۵۰ نانومتر) می باشند.

۵- منابع

[1] A. Rabiezadeh, A. Ataie & A. M. Hadian, "Sintering of $Al_2O_3-TiB_2$ Nano-Composite Derived from Milling Assisted Sol-Gel Method", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 33, pp. 58-64, 2012.

کرد که ذرات TiB_2 سنتز شده دارای توزیع تک اندازه با سطح مقطع مشابه و مورفولوژی گوشه دار می باشد. علاوه بر این، به نظر می رسد که ذرات TiB_2 دارای اندازه متوسط ۲۰ تا ۶۰ نانومتر است. الگوی پراش این ذرات نشان می دهد که نانو ذرات TiB_2 به تدریج داده از فاز آمورف به بلوری تبدیل شده اند.

امروزه استفاده از روش های جدید در تولید نانو ذرات با خواص مطلوب و کمینه انرژی مصرفی به خصوص روش سل-ژل بسیار جذاب شده است. در فرآیند سنتز نانو ذرات و نانوکامپوزیت ها به روش سل-ژل می توان از قابلیت های شیمیایی کلویدها به خوبی استفاده کرد [۳۸-۳۹]. در مورد سنتز نانو ذرات کاربید TiB_2 به روش سل-ژل تحقیقات فراوانی توسط گروه های مختلفی انجام گردیده است [۱-۱۵] و آنچه که بررسی شده است معمولاً از مواد اولیه مناسبی جهت رسیدن به محصول کاملاً مهندسی نظیر ابعاد ذرات در محدوده نانو، توزیع ذرات در محدوده یکنواخت و سطح ذرات متخلخل، جهت بهبود سنتز پذیری و درجه خلوص بسیار بالا انجام نشده است؛ بنابراین محققین این تحقیق تلاش کرده اند با انتخاب مواد اولیه مناسب و مسیر انجام آزمایش های دقیق به محصول پیشرفته دست یابند.

مزیت این روش نسبت به روش های سنتز TiB_2 استفاده هم زمان از دو آلکوکسید حاوی ذرات بور و تیتانیوم و به دست آوردن ترکیب استوکیومتری آنها در محیط الکلی می باشد. همان طور که می دانیم حلال آلکوکسید بور، حلال خاصی است و حلال آلکوکسید تیتانیوم متفاوت از آلکوکسید بور است بنابراین تلفیق این دو حلال احتیاج به تحقیقات و دستاوردهای آزمایشگاهی فراوان است که تیم تحقیقاتی ما بعد از چند سال کار کردن در زمینه سل-ژل به آن دست یافته اند که در کارهای بعدی گزارش خواهد شد. دلیل عدم مقایسه با کارهای دیگران این است که مقاله ای در ارتباط با استفاده هم زمان دو آلکوکسید مخصوصاً آلکوکسید بور در منابع علمی یافت نشد؛ بنابراین ما مقایسه آنچنان در این زمینه نداشتیم.

Materials Characterization, vol. 73, pp. 96-103, 2012.

[12] L. Ma, J. Yu, X. Guo, B. Xie, H. Gong, Y. Zhang, Y. Zhai & X. Wu, "Preparation and Sintering of Ultrafine TiB_2 Powders", Ceramics International, vol. 44, no. 4, pp. 4491-4495, 2018.

[13] Z. Fu & R. Koc, "Sintering Properties of TiB_2 Synthesized from Carbon Coated Precursors", in Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI, Hoboken: John Wiley & Sons, pp. 171-182, 2017.

[14] V. Moradi, L. Nikzad, I. Mobasherpour & M. Razavi, "Low Temperature Synthesis of Titanium Diboride by Carbothermal Method", Ceramics International, vol. 44, pp. 19421-19426, 2018.

[15] S. Song, T. Zhang, C. Xie, J. Zhou, R. Li & Q. Zhen, "Growth Behavior of TiB_2 Hexagonal Plates Prepared via a Molten-Salt-Mediated Carbothermal Reduction", Journal of the American Ceramic Society, vol. 103, pp. 719-723, 2020.

[16] V. B. O. P. Raman, O. P. Bahl & U. Dhawan, "Synthesis of Silicon Carbide through the Sol-Gel Process from Different Precursors", Journal of Materials Science, vol. 30, pp. 2686-2693, 1995.

[17] F. Sharifi, Z. Mahmoodi, S. M. Mesgari-Abbasi, A. Najafi & G. Khalaj, "Synthesis and Characterization of Mesoporous TiC Nanopowder/Nanowhisker with Low Residual Carbon Processed by Sol-Gel Method", Journal of Materials Research and Technology, vol. 22, pp. 2462-2472, 2023.

[18] O. Fakhimi, A. Najafi & G. Khalaj, "A Facile Route to Obtain Al_2O_3 Nanopowder via Recycling Aluminum Cans by Sol-Gel Method", Materials Research Express, vol. 7, no. 4, p. 045008, 2020.

[19] Y. Tong, Z. Hu, M. Wang, C. Yang & J. Xu, "Higher Ablative Resistance Performance of $CF-ZrO_2/ZrC$ Composites by an In-Situ Sol-Gel Method", Composites Science and Technology, vol. 227, p. 109625, 2022.

[20] S. N. Katea, L. Riekehr & G. Westin, "Synthesis of Nano-Phase ZrC by Carbothermal Reduction Using a ZrO_2 -Carbon Nano-Composite", Journal of the European Ceramic Society, vol. 41, no. 1, pp. 62-72, 2021.

[2] S. Guo, "Densification of ZrB_2 -Based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review", Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, no. 6, pp. 995-1011, 2009.

[3] M. Rahmani-Azad, A. Najafi, N. Rahmani-Azad & G. Khalaj, "Improvement of ZrB_2 Nanopowder Synthesis by Sol-Gel Method via Zirconium Alkoxide/Boric Acid Precursors", Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 103, no. 1, pp. 87-96, 2022.

[4] S. Mayakannan, R. Rathinam, R. Saminathan, R. Deepalakshmi, M. Gopal, J. Hillary, S. Nanthakumar, V. Y. Ganvir & P. Singh, "Analysis of Spectroscopic, Morphological Characterization and Interaction of Dye Molecules for the Surface Modification of TiB_2 Nanoparticles", Journal of Nanomaterials, vol. 2022, 2022.

[5] W. Tang, Z. Zheng, Y. Wu, J. Wang, L. Jun & J. Liu, "Synthesis of TiB_2 Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 16, no. 3, pp. 613-617, 2006.

[6] L. Bača & N. Stelzer, "Adapting of Sol-Gel Process for Preparation of TiB_2 Powder from Low-Cost Precursors", Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, no. 5, pp. 907-911, 2008.

[7] Z. Qin, J. Zhang, J. Wang & C. Ke, "Novel Sustainable Silicothermic Synthesis of Phase-Pure TiB_2 Fine Powder", Journal of Alloys and Compounds, vol. 834, p. 155213, 2020.

[8] G. Brahma Raju, A. Mukhopadhyay, B. Basu, S. Kumar & Thimmappa, "Review on Ultra-High Temperature Boride Ceramics", Ceramics International, vol. 111, 2020.

[9] J. Yu, M. Li, Y. Zhang, H. Gong & L. Zhou, "Synthesis of TiB_2 Powders via Carbothermal Reduction of TiO_2 , HBO_2 , and Carbon Black", Ceramics International, vol. 42, no. 4, pp. 5512-5516, 2016.

[10] J. Yu, M. Li, A. Abbas, Y. Zhang, H. Gong, X. Wang, L. Zhou & H. Liu, "Carbothermal Reduction Synthesis of TiB_2 Ultrafine Powders", Ceramics International, vol. 42, no. 3, pp. 3916-3920, 2016.

[11] A. Nozari, A. Ataie & S. Heshmati-Manesh, "Synthesis and Characterization of Nano-Structured TiB_2 Processed by Milling Assisted SHS Route",

- [30] Y. Miao, X. Wang, P. Firbas et al., "Ultra-Fine Zirconium Diboride Powders Prepared by a Combined Sol-Gel and Spark Plasma Sintering Technique", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 77, pp. 636-641, 2016.
- [31] C. J. Brinker & G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, 1990.
- [32] G. Khalaj, F. Soleymani, F. Sharifi & A. Najafi, "Evaluation of APC Impact on Controlling Precursors Properties in the Sol for Synthesizing Meso Porous ZrC Nanopowder through Sol-Gel Process", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 26, pp. 6182-6192, 2023.
- [33] A. Najafi, F. Sharifi, S. M. Mesgari-Abbasi & G. Khalaj, "Influence of pH and Temperature Parameters on the Sol-Gel Synthesis Process of Meso Porous ZrC Nanopowder", *Ceramics International*, vol. 48, no. 18, pp. 26725-26731, 2022.
- [34] H. Zarrinpour, S. Firoozi & V. Milani, "Ignition and Chemical Mechanisms of Volume Combustion Synthesis of Titanium Diboride", *Ceramics International*, vol. 42, no. 9, pp. 11217-11223, 2016.
- [35] A. Kamali & M. Boolurian, "Mechanical Routes in TiB_2 Synthesis", *Scientific Student Congress of Material and Metallurgy*, pp. 642-647, 2010.
- [36] Z. Sabouri, H. Abdizadeh & H. Baharvandi, "Characterization of Barium Titanate-Bore Carbide Ceramic Nanocomposite Films by a Sol-Gel Process", 6th Iranian Ceramic Congress, pp. 1-14, 2008.
- [37] I. S. Seog & C. H. Kim, "Preparation of Monodispersed Spherical Silicon Carbide by the Sol-Gel Method", *Journal of Materials Science*, vol. 28, pp. 3277-3282, 1993.
- [38] الف. نجفی، م. خوئینی و م. امانی، "سنتر و مشخصه یابی خواص نانو ذرات مزومخلخل سیلیکاتی توخالی با استفاده از قالب پلی استایرن"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۴، شماره ۱، صفحه ۴۵-۵۴، ۱۳۹۹.
- [21] A. Najafi, M. Khoeini, G. Khalaj & A. Sahebgharan, "Synthesis of Silver Nanoparticles from Electronic Scrap by Chemical Reduction", *Materials Research Express*, vol. 8, no. 12, p. 125009, 2021.
- [22] F. Zhan, H. Zhang, K. Xv, M. Zhu, Y. Zheng & P. La, "Review on Preparation of Zirconium Carbide and Boride Ceramic Powders", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 23, no. 5, pp. 694-708, 2022.
- [23] F. Arianpour, F. Kazemi & H. R. Rezaie, "Thermodynamic Study of Zirconium Carbide Synthesis via a Low-Temperature Pyrovacuum Method", *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 56, pp. 969-977, 2020.
- [24] Y. Zhang & H. Sun, "Effects of Gelation Temperature, Water, Polyethylene Glycol on Morphology of ZrB_2 Particles Synthesized by Sol-Gel Method", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 19, no. 4, pp. 355-359, 2018.
- [25] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie & N. Ehsani, "Synthesis and Characterization of Silicon Carbide Nano Powder by Sol-Gel Processing", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, vol. 8, no. 2, 2011.
- [26] M. Arabi, A. Ostovan, J. Li, X. Wang, Z. Zhang, J. Choo & L. Chen, "Molecular Imprinting: Green Perspectives and Strategies", *Advanced Materials*, vol. 33, no. 30, p. e2100543, 2021.
- [27] M. Arabi, A. Ostovan, A. R. Bagheri, X. Guo, J. Li, J. Ma & L. Chen, "Hydrophilic Molecularly Imprinted Nanospheres for the Extraction of Rhodamine B Followed by HPLC Analysis: A Green Approach and Hazardous Waste Elimination", *Talanta*, vol. 215, p. 120933, 2020.
- [28] A. Ostovan, M. Arabi, Y. Wang, J. Li, B. Li, X. Wang & L. Chen, "Greenificated Molecularly Imprinted Materials for Advanced Applications", *Advanced Materials*, vol. 34, no. 42, p. e2203154, 2022.
- [29] C. Zeng, K. Tong, M. Zhang, Q. Huang, Z. Su, C. Yang ... & W. Song, "The Effect of Sol-Gel Process on the Microstructure and Particle Size of $ZrC-SiC$ Composite Powders", *Ceramics International*, vol. 46, no. 4, pp. 5244-5251, 2020.

۶- پی نوشت

- [1] Ultra High Temperature Ceramic (UHTC)
[2] Brinker et al

[۳۹] الف. نجفی، غ. ر. خلیج و م. رحمانی آزاد، "سنتز و مشخصه یابی نانو ذرات ZrB_2 با استفاده از روش سل-ژل"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۶، شماره ۵، صفحه ۴۱-۵۲، ۱۴۰۱.