

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



بررسی احیای مکانوشیمیایی حرارتی اکسید نقره با استفاده از گرافیت

مسعود صفایی^۱، مسعود شورگشتی^۲، غلامرضا خیاطی^۳، امیرحسین قویمی^۴

چکیده

در این پژوهش احیای غیرهمدمای نانو ذرات اکسید نقره (Ag_2O) با استفاده از پودر گرافیت تحت اتمسفر خنثی گاز آرگون روی یک نمونه بدون فعال سازی مکانیکی و دو نمونه فعال شده، مورد بررسی قرار گرفت. پودرهای اکسید نقره و گرافیت با ۰/۴ درصد مولی گرافیت اضافی مخلوط شده و سپس به کمک آسیای گلوله ای به سه دسته بدون آسیای، ۲ ساعت و ۴ ساعت آسیا شده تقسیم شدند. نمونه ها آسیا شده با SEM و XRD مورد بررسی شدند و مشخص شد با افزایش زمان آسیا اندازه متوسط ذرات کاهش می یابد و ذرات یکنواخت تر و کروی تر می شوند. نمونه های حاصل از آسیا در ۴ نرخ مختلف افزایش دما مورد آنالیز حرارتی TGA/DSC قرار گرفتند. نتایج آنالیز حرارتی و نمودارهای مربوطه مورد بررسی قرار گرفت و تابع آلفا (مربوط به کسری از نمونه که در یک زمان مشخص احیا شده است)، از روی نمودارهای DSC محاسبه شد. در نهایت از بررسی نمودارهای تابع آلفا- دما برای همه نمونه ها چنین حاصل شد که با افزایش زمان آسیا نمونه ها در محدوده دمایی کمتری احیا شده اند. همچنین مشاهده شد که با افزایش نرخ بالا بردن دما در آنالیز حرارتی نمونه ها در محدوده دمایی بالاتری احیا شدند.

کلمات کلیدی: سینتیک غیرهمدمای فعال سازی مکانوشیمیایی، احیای حرارتی، اکسید نقره.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، Safaie_Masoud@yahoo.com

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه تربیت مدرس تهران

۳- استادیار و عضو هیئت علمی بخش مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه شهید باهنر کرمان

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

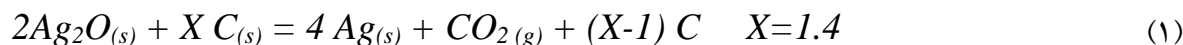
در مقالات به کاربرد فرآیند آسیاکاری جهت ایجاد اثرات مکانوشیمیایی همچون تغییر فاز و واکنش‌های حالت جامد به طور گسترده پرداخته شده است [۴-۱]. اثبات شده است که در حین آسیاکاری نرخ واکنش به عنوان نتیجه‌ای از فرآیندهای مخلوط شدن و ریز شدن ریزساختار به صورت پویایی بهبود یافته و بیشتر می‌شود [۵]. همان‌طور که توسط ژنگ مین و همکارانش [۶] گزارش شده است، روش‌های سنتزی مختلف گسترده‌ای مثل فرآیند احیای گازی، پیرولیز، سنتز پلاسمای میکرو موج و فرسایش لیزر به صورت موفق در آماده‌سازی نانو ذرات نقره به کار گرفته شده‌اند. اما هنوز تحقیقات کمی مستقیماً در مورد سنتز مکانوشیمیایی نانو ذرات نقره انجام شده است.

مکانوشیمی شاخه‌ای از علم است که به واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی شیمیایی مواد به سبب تاثیر نیروی مکانیکی استناد می‌کند [۷]. اخیراً، مکانوشیمی به صورت گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف همچون آماده‌سازی ترکیبات بین فلزی، متالورژی استخراجی، مهندسی دانه، صنعت زغال‌سنگ، کامپوزیت‌ها و اکسیدهای پیچیده، مواد نانو کریستال، صنعت ساختمان، کشاورزی، داروسازی و بازیافت زباله به کار برده شده است [۸-۱۲]. محققان قبلاً تجزیه‌ی مکانوشیمیایی اکسید نقره با گرافیت را در شرایط هم‌دما مطالعه کرده‌اند [۱۰، ۱۱، ۱۳، ۱۴]. نتایج نشان داده‌اند که مکانیزم رشد جوانه در احیای حرارتی و مکانوشیمیایی کنترل‌کننده‌ها به ترتیب نفوذ و سطح بوده‌اند.

در این پژوهش، به بررسی سینتیک سنتز پودرهای نانو کریستال نقره به روش احیای مکانوشیمیایی حرارتی پودرهای اکسید نقره با گرافیت پرداخته شده است. از آسیای گلوله‌ای پرانرژی جهت فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودرها استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

مواد مورد استفاده در این پژوهش اکسید نقره (Ag_2O) تجاری (۹۹٪ خلوص، $40-50 \mu m$ ، Merck) و گرافیت (۹۹/۹٪ خلوص، $50-100 \mu m$) بودند. فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودر Ag_2O با ۴۰٪ مولی گرافیت اضافی به عنوان عامل احیاکننده، با استفاده از یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای انجام شد. معادله ۱ واکنش پودر اکسید نقره و گرافیت را نشان می‌دهد.



جهت بررسی تاثیر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای مکانوشیمیایی حرارتی، نمونه‌هایی به صورت بدون آسیا، ۲ و ۴ ساعت آسیا شده، آماده شد. مخلوط پودر مورد نظر در محفظه‌ای به جنس فولاد کرمی سخت شده، به نسبت گلوله به

پودر ۲۲:۱ و سرعت چرخش ۴۵۰ rpm تحت اتمسفر هوا آسیا شدند. گلوله‌ی مورد استفاده از جنس فولاد کربنی تمپر شده بودند. لازم به ذکر است جهت حرکت تصادفی گلوله‌ها و انتقال انرژی بیشتر به پودر از گلوله‌هایی با دو قطر متفاوت استفاده شد [۱۵]. از طرفی ضخامت لایه‌ی سطحی پودر روی گلوله‌ها به حداقل می‌رسد و از ناهمگنی پودرها جلوگیری می‌کند [۱۵]. آنالیز حرارتی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه NETZSCH STA409PG مجهز به سیستم توزین حرارتی TG و بوتله‌ی Al_2O_3 تحت جریان گاز آرگون انجام شد. نمونه‌های آسیا شده توسط SEM (JEOLJSM) و XRD (Simens-D8 Advanced) با استفاده از اشعه‌ی $CU_{K\alpha}$ مورد بررسی قرار گرفتند. آنالیزهای گرماسنجی افتراقی (DSC) غیرهمدمای در نرخ‌های حرارت دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $20^\circ C/min$ انجام شد. نرخ جریان آرگون $50 mL/min$ تنظیم شد. تابع α با استفاده از سطح زیر نمودار DSC و با کمک نرم‌افزار مطلب به دست آمد.

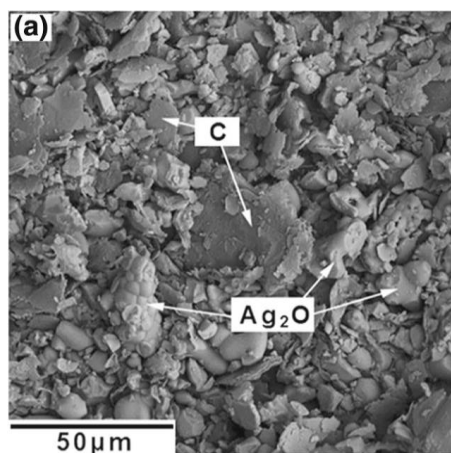
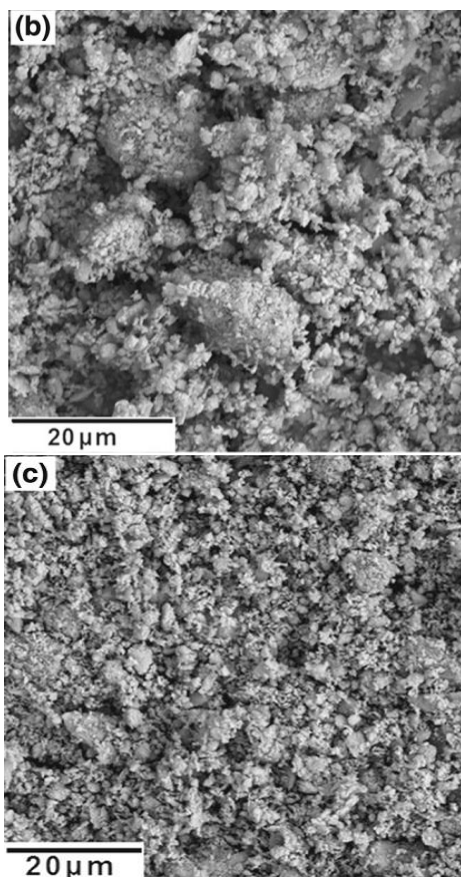
نتیجه گیری

۱-۳. بررسی آسیای گلوله‌ای مخلوط پودرهای Ag_2O -گرافیت

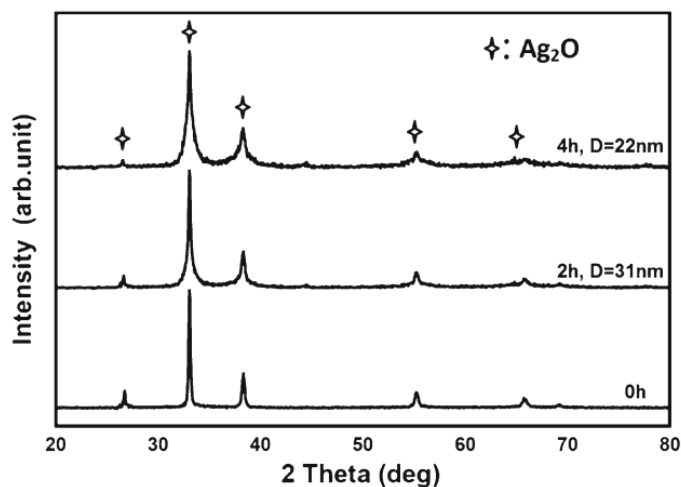
شکل ۱ تصاویر SEM نمونه‌های ۲، ۰ و ۴ ساعت آسیا شده را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که افزایش زمان آسیا، باعث کاهش اندازه متوسط ذرات و همچنین یکنواختی بیشتر و کروی تر شدن ذرات می‌شود. شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌های ۲، ۰ و ۴ ساعت آسیا شده را نشان می‌دهد. عریض شدن پیک‌ها، با افزایش زمان آسیا نشان‌دهنده‌ی ریز شدن تدریجی ذرات به عنوان تنها رویداد قابل توجه است. آنالیز XRD نشان می‌دهد که با افزایش زمان آسیا از ۲ ساعت به ۴ ساعت، اندازه ذرات از ۳۱ nm به ۲۲ nm کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که علت مشاهده نشدن پیک‌های گرافیت در الگوی XRD، کم بودن درصد وزنی گرافیت در مخلوط ($\leq 5wt\%$) است، که XRD قادر به شناسایی آن نبوده است [۱۴].

۲-۳. تجزیه‌ی غیرهمدمای مخلوط پودرهای Ag_2O -گرافیت

منحنی‌های DSC مربوط به تجزیه‌ی غیر همدمای مخلوط Ag_2O -گرافیت برای نمونه‌های بدون آسیا، ۲ و ۴ ساعت آسیا شده در نرخ‌های حرارت دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $20^\circ C/min$ در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ آورده شده است. تجزیه حرارتی مخلوط Ag_2O -گرافیت بدون آسیا در دو گام اتفاق می‌افتد. گام اول در بازه دمایی ۱۹۰-۲۱۵ و گام دوم در بازه‌ی دمایی ۳۹۸-۳۶۱ اتفاق می‌افتد. گام اول به تجزیه پودر Ag_2O به ذرات نقره (Ag) نسبت داده می‌شود. شانه‌ی انتهای پیک اول در همه‌ی نرخ‌های حرارت دهی ممکن است به علت توده‌های اتم‌های نقره‌ای باشد که از شبکه طبیعی نقره در یک شبکه اکسیدی اشباع شده با نقره، پیروی نمی‌کنند [۱۶]. گام دوم به تغییر ساختاری از ذرات متخلخل به کریستال‌های بالک نقره نسبت داده می‌شود [۱۷].

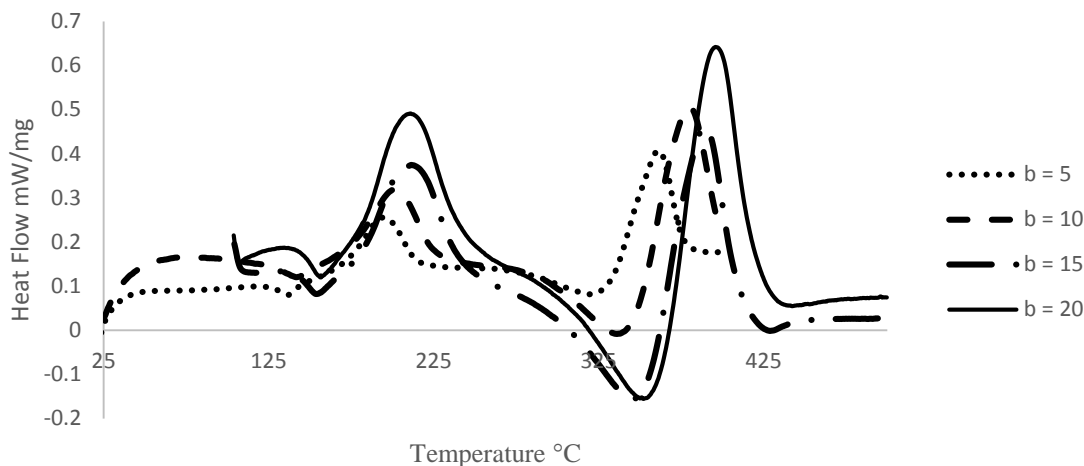


شکل ۱- تصاویر SEM گرفته شده از مخلوط پودرهای
(a) بدون آسیا و آسیا شده به مدت (b) ۲ ساعت (c) ۴ ساعت

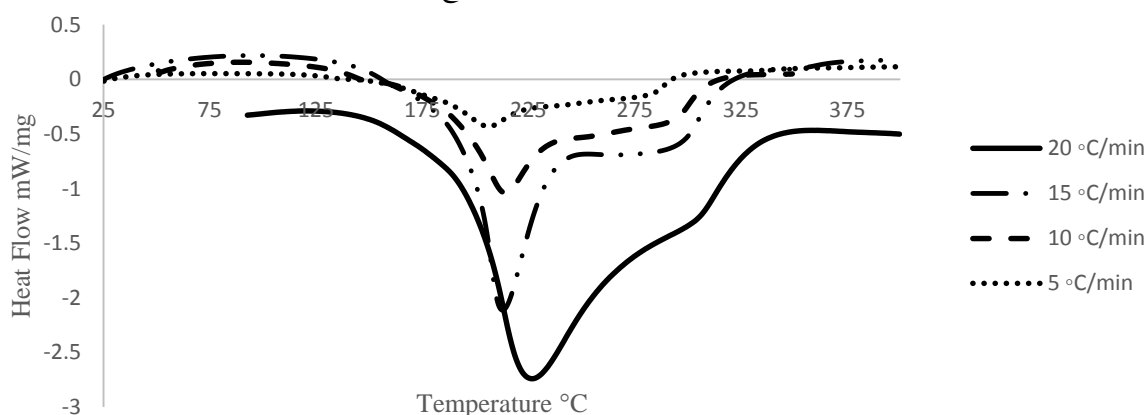


شکل ۲- الگوی XRD مخلوط پودر، بدون آسیا، ۲ و ۴ ساعت آسیا شده

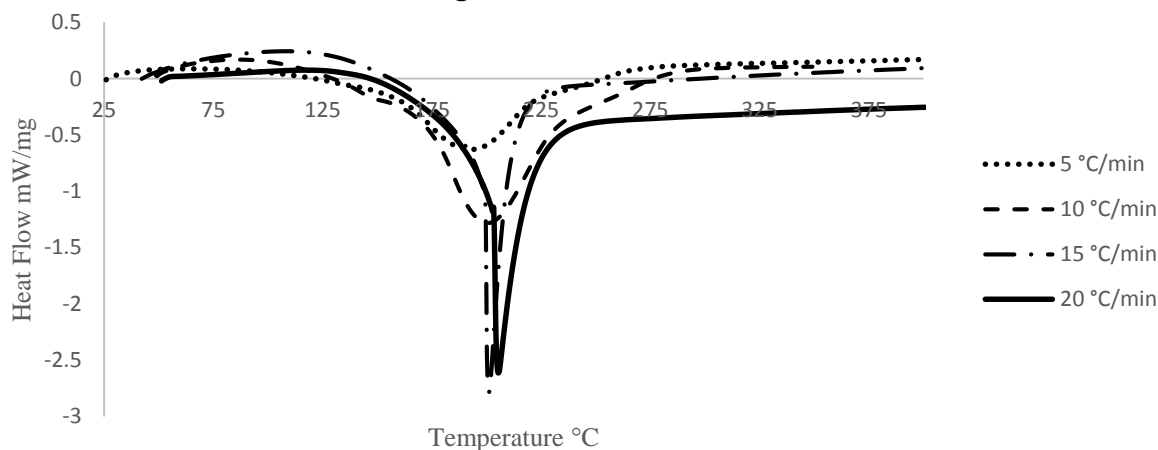
در نمونه بدون آسیا ملاحظه می شود که تجزیه Ag_2O گرماگیر است و دلیل آن این است که به سبب عدم اختلاط کامل، گرافیت فعال نشده است، در حالی که در شکل های ۴ و ۵ ملاحظه می شود که با فعال سازی مکانیکی و مخلوط شدن پودرها، پیک به صورت گرمازا هستند.



شکل ۳- منحنی های DSC تجزیه ی حرارتی مخلوط پودرهای بدون آسیا در نرخ های حرارت دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



شکل ۴- منحنی های DSC تجزیه ی حرارتی آسیا شده به مدت ۲ ساعت در نرخ های حرارت دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$



شکل ۵- منحنی های DSC تجزیه حرارتی مخلوط پودرهای آسیا شده به مدت ۴ ساعت در نرخ های حرارتی دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$

نکته قابل توجه در شکل های ۳، ۴ و ۵ این است که دمای واکنش در نمونه های بدون آسیا $138-426^{\circ}\text{C}$ است، که این بازه برای نمونه های ۲ و ۴ ساعت آسیا شده به ترتیب به $152-327^{\circ}\text{C}$ و $147-273^{\circ}\text{C}$ می رسد. همچنین در

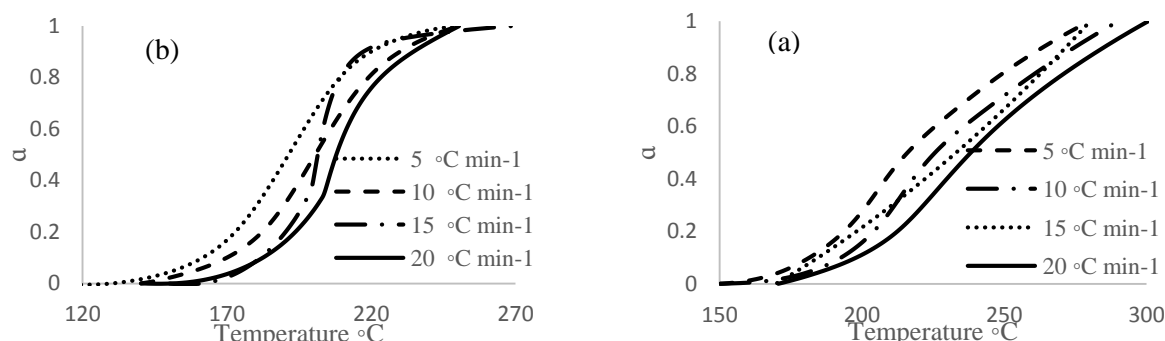
شکل های ۳، ۴ و ۵ مشاهده می شود که با افزایش نرخ حرارت دهی، منطقه ی واکنش به محدوده دمایی بالاتری منتقل می شود.

در شکل های ۳، ۴ و ۵ و جدول ۱ ملاحظه می شود که با افزایش زمان آسیا، دمای شروع T_{Start} (در شروع منحنی TG)، دمای پیک T_{Peak} (دمای نقطه پیک در منحنی DSC) و دمای نهایی واکنش T_{Final} (دمای نهایی در منحنی TG) کاهش می یابند در حالی که با افزایش نرخ حرارت دهی T_{Start} ، T_{Peak} و T_{Final} افزایش می یابند. فعال سازی مکانیکی با ایجاد جاهای خالی، عیوب شبکه، مرز دانه و سطوح جدید موجب کاهش دمای تجزیه مخلوط Ag_2O -گرافیت می شود [۱۷].

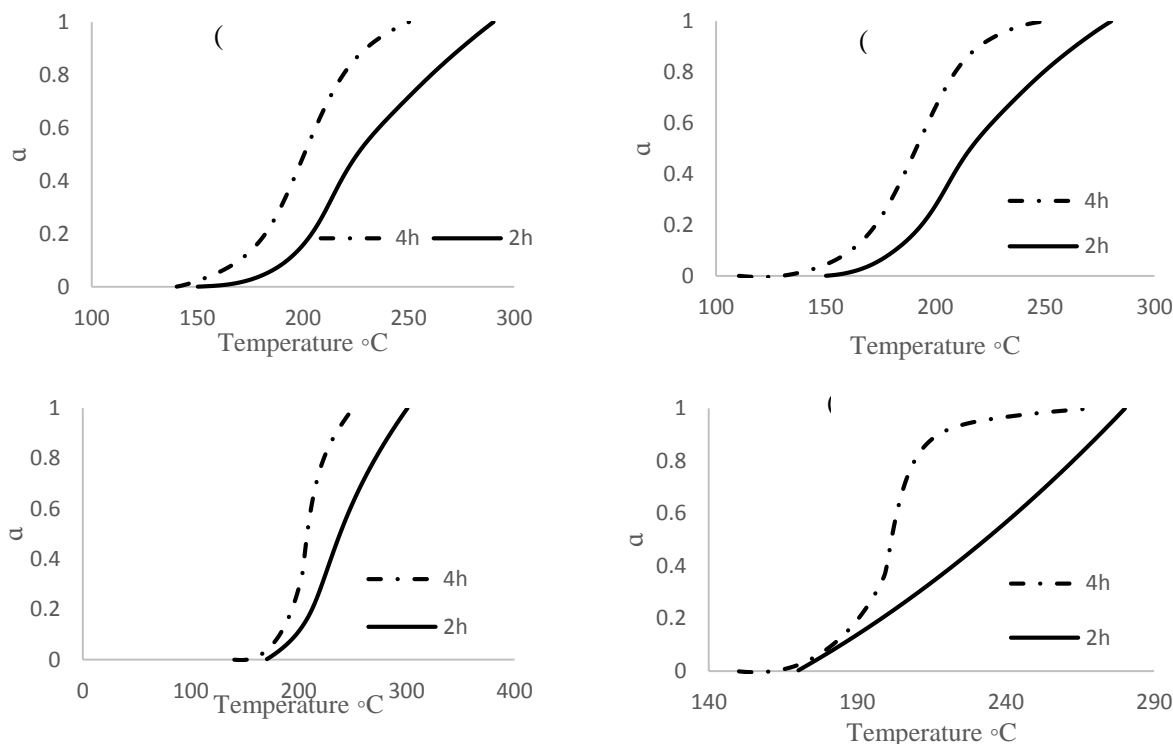
همچنین در شکل ۷ منحنی های $\alpha-T$ برای نمونه های حرارت دهی شده با نرخ های متفاوت آورده شده است که طبق این شکل مشاهده می شود که در هر نرخ حرارت دهی، با افزایش زمان آسیا محدوده دمایی تجزیه ی غیرهمدمای مخلوط Ag_2O -گرافیت کاهش می یابد.

جدول ۱- پارامترهای تجزیه ی حرارتی نمونه های بدون آسیا، ۲ و ۴ ساعت آسیا شده

$T_{Final}^{\circ}C$	$T_{Peak}^{\circ}C$	$T_{Start}^{\circ}C$	نرخ حرارت دهی $^{\circ}C \cdot min^{-1}$	شماره گام	زمان آسیا (ساعت)
۲۹۷/۴۳	۱۹۵/۹۳	۱۳۸/۴۴	۵	۱	بدون آسیا
۳۰۲/۶	۲۰۵/۶	۱۴۸/۶	۱۰		
۳۱۱/۲	۲۱۵/۲	۱۵۷/۷	۱۵		
۳۳۶/۷۵	۲۱۷/۲۵	۱۶۴/۷۵	۲۰		
۳۸۳/۹۳	۳۶۳/۴۳	۳۰۶/۹۳	۵	۲	
۳۹۹/۴	۳۸۲/۶	۳۰۷/۱	۱۰		
۴۱۴/۲	۳۹۱/۷	۳۱۶/۲	۱۵		
۴۲۵/۷۵	۳۹۷/۷۵	۳۳۸/۷۵	۲۰		
۲۹۵/۷۲	۲۰۷/۷۲	۱۵۱/۷۲	۵		۲
۳۰۱/۷۷	۲۱۳/۲۷	۱۵۹/۲۷	۱۰		
۳۱۹/۱۸	۲۱۴/۱۸	۱۶۶/۱۸	۱۵		
۳۲۷/۲	۲۲۶/۷	۱۸۱/۷	۲۰		
۲۵۲/۴۸	۱۹۴/۹۸	۱۴۷/۴۸	۵		۴
۲۶۴/۷۵	۲۰۰/۷۵	۱۵۵/۷۵	۱۰		
۲۶۸/۳	۲۰۱/۱۹	۱۵۹/۳	۱۵		
۲۷۳/۳۴	۲۰۵/۸۷	۱۶۲/۳۴	۲۰		



شکل ۶- منحنی های $a-T$ برای مخلوط پودرهای (a) ۲ و (b) ۴ ساعت آسیا شده



شکل ۷- منحنی های $a-T$ نرخ های حرارت دهی (a) ۵ °C min⁻¹ (b) ۱۰ °C min⁻¹ (c) ۱۵ °C min⁻¹ و (d) ۲۰ °C min⁻¹ در زمان های آسیا

کاری ۲ و ۴ ساعت

نتیجه گیری

نتایج کلی به دست آمده از بررسی احیای مکانوشیمیایی حرارتی مخلوط پودرهای اکسید نقره و گرافیت به صورت زیر است:

۱. با افزایش زمان آسیا، علاوه بر کاهش اندازه متوسط ذرات پودر (۳۱nm و ۲۲nm به ترتیب برای ۲ و ۴ ساعت)، پودرها یکنواخت تر و کروی تر می شوند.

۲. فعال سازی مکانیکی دمای واکنش را از محدوده $138-426^{\circ}\text{C}$ برای نمونه بدون آسیا، به $152-327^{\circ}\text{C}$ و $147-273^{\circ}\text{C}$ به ترتیب برای نمونه های ۲ و ۴ ساعت آسیا شده تغییر می دهد.
۳. با کاهش نرخ حرارت دهی در نمونه های ۲ و ۴ ساعت آسیا شده، واکنش در محدوده دمایی کمتری انجام می شود.
۴. در هر نرخ حرارت دهی با افزایش زمان آسیا، محدوده دمایی تجزیه ی غیر هم دمای مخلوط Ag_2O - گرافیت کاهش می یابد.

تشکر و قدردانی

از جناب آقای دکتر مرتضی زند رحیمی به دلیل در اختیار قرار دادن آزمایشگاه های XRD، EDX و SEM کمال تشکر را داریم. از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید باهنر کرمان به جهت انجام آنالیزهای حرارتی تشکر می کنیم.

مراجع

- [1] J. Kano, E. Kobayashia, W. Tongampb, S. Miyagia, Fumio Saitoa, Non-thermal reduction of indium oxide and indium tin oxide by mechanochemical method, J. Alloys Compd. 484 (2009) 422–425.
- [2] J. Kano, E. Kobayashi, W. Tongamp, S. Miyagia, F. Saito, Reduction of WO_3 to Wmetal by mechanochemical reaction, J. Alloys Compd. 480 (2009) 666–669.
- [3] M. Sadat Marashi, J. Vahdati Khaki, Synthesis of alumina reinforced nanostructured a-brass by mechanochemical reduction of CuO and ZnO with Al and C, J. Mater. Chem. Phys. 122 (2010) 609–611.
- [4] E. Mohammad Sharifi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiB}_2$ nanocomposite powder by mechanochemical reaction between Al, B_2O_3 and Tireaction between Al, B_2O_3 and Ti, J. Adv Powder Technol. 22 (4) (2011) 526– 531.
- [5] S. Sheibani, A. Ataie, S. Heshmati Manesh, G.R. Khayati, Structural evolution in nano-crystalline Cu synthesized by high energy ball milling, J. Mater. Lett. 61 (14–15) (2006) 3204–3207.
- [6] M. Zheng, Z.S. Wang, Y.W. Zhu, Preparation of silver nanoparticle via active template under ultrasonic, T. Nonferr. Metal. Soc. China 16 (2006) 1348–1352.
- [7] BALAZ P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals [M]. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2008: 18.
- [8] WIECZOREK-CIUROWA K, GAMRAT K. Some aspects of mechanochemical reactions [J]. Materials Science–Poland, 2007, 25: 219–232.
- [9] KHAYATI G R, JANGHORBAN K. A thermodynamic approach to synthesis of silver nanocrystalline by mechanical milling of silver oxide [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 543–547.
- [10] KHAYATI G R, JANGHORBAN K. An investigation on the application of process control agents in the preparation and consolidation behavior of nanocrystalline silver by mechanochemical method [J]. Adv Powder Technol, 2012, 23: 808–813.
- [11] KHAYATI G R, JANGHORBAN K, SHARIAT M H. Isothermal kinetic study of mechanochemically and thermally synthesized Ag from Ag_2O [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 935–942.

- [12] RAZAVI TOUSI S S, YAZDANI RAD R, SALAH E, RAHIMIPOUR M R, KAZEMZADE A, RAZAVI M. Structural Evolution of Al-20% (Wt) Al₂O₃ system, during ball milling stages [J]. International Journal of Engineering, 2009, 22(2): 169-178.
- [13] KHAYATI G R, JANGHORBAN K. The nanostructure evolution of Ag powder synthesized by high energy ball milling [J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23: 393-397.
- [14] KHAYATI G R, JANGHORBAN K. Preparation of nanostructure silver powders by mechanical decomposing and mechanochemical reduction of silver oxide [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1520-1524.
- [۱۵] الهام کرمی، غلامحسین اکبری، "آلیاژسازی مکانیکی مس-آلومینیم با ۳ درصد وزنی آلومینیم"، دومین همایش صنایع معدنی، پژوهشگاه صنایع معدنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، مهر ۱۳۹۱
- [16] Allen, J.: The thermal decomposition of silver (I) oxide. Aust. J. Chem. 13, 431-442 (1960)
- [17] KHAYATI G R, SHAHCHERAGHI S H. Kinetics analysis of non isothermal decomposition of Ag₂O-graphite mixture [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 10: 2991-3000.

Investigation of Thermo-Mechano-Chemical Reduction of Ag₂O with Graphite

Masoud Safaie*, Masoud Shourgeshti, Gholam Reza Khayati, Amir Hossein Ghavimi

**Corresponding Author Address: School of Material Science and Engineering, Industrial University of Science
and Technology, Tehran, Iran*

Corresponding Author E-mail: Safaie_Masoud@yahoo.com

Abstract

Nonisothermal reduction of Ag₂O nanoparticles with Graphite Powder under Argon atmosphere was investigated. After mixing of Ag₂O and Graphit powders with 0.4 % extra Graphit, samples with different milling time (0, 2 and 4 h) prepared by high energy planetary ball mill. Milled samples characterised with SEM and XRD. The Result Demonstrated that as milling time increase average crystallite size decrease and the particles became more homogenous and Circular. Then TGA/DSC thermal analysis of Samples carried out at heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C/min. α function was calculated from DSC curves. At least α-T curves showed that as milling time increase, samples reduced in lower Temperature range. Also it was observed that with increasing of heating rate in thermal analysis, samples was reduced in higher temperature range.

Keywords: Mechanochemical Activation, Thermal Reduction, Silver Oxide, Thermal Analysis.