

بررسی پراکنده‌سازی میکرو ذرات باریم کرومات و زیرکونیوم در محلول آبی کاغذ حرارتی با استفاده از سورفکتانت‌های مختلف

سعید بابایی^{۱*}، بیژن اردویی^۲

۱- استادیار، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران
(تاریخ وصول: ۹۴/۹/۴، تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۹)

چکیده

کاغذ حرارتی به عنوان یک منبع پیروتکنیکی در باتری‌های حرارتی معمولاً شامل ترکیباتی از باریم کرومات، زیرکونیوم و الیاف معدنی است. برای نشان دادن میکروذرات باریم کرومات و زیرکونیوم بر روی کاغذ حرارتی بایستی ابتدا آن‌ها را در محلول اولیه پراکنده نمود تا در فرآیند تولید آن نمونه همگنی حاصل گردد. در این تحقیق به بررسی پراکنده‌گی این ذرات در محیط آبی با استفاده از سورفکتانت‌های سدیم دودسیل سولفات (SDS)، تریتون X-114، کربوکسی متیل سلولز (CMC)، ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید (CTAB) و ستیل پیریدینیوم کلراید (CPC) با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش پرداخته شده است. در این راستا برای تعیین شرایط بهینه تأثیر پارامترهای زمان آسیاب‌کاری، زمان هم زدن و دما مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا بایستی pH محلول مورد نظر در کمتر از نقطه ایزوالکتریک ($pH = 6.5-6.8$) تنظیم گردد تا بار سطح ذرات، مخالف با بار سورفکتانت شود. نتایج نشان‌دهنده کارایی مناسب CMC در مقایسه با سایر سورفکتانت‌ها در مورد هر دو ذره است. بهینه‌سازی شرایط نیز برای محلول‌های $0.005 M$ باریم کرومات و $0.022 M$ زیرکونیوم به ترتیب نشان‌دهنده زمان آسیاب‌کاری ۱۲۰ دقیقه و ۱۸۰ دقیقه، زمان هم زدن ۱۸۰ و ۱۲۰ دقیقه و دمای بهینه ۷۰ و ۸۰ درجه سلسیوس بوده است.

واژه‌های کلیدی: پراکندن، کاغذ حرارتی، باریم کرومات، زیرکونیوم، سورفکتانت.

Dispersion Investigation of Barium Chromate and Zirconium Microparticles in Aqueous Solution of Thermal Paper Using Different Surfactants

S. Babaee*, B. Ordoee

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran
(Received: 11/25/2015, Accepted: 2/18/2015)

Abstract

Thermal paper as a pyrotechnic source in thermal batteries is typically including of barium chromate, zirconium and mineral fibers. For deposition of barium chromate and zirconium microparticles within the thermal paper, first they should be dispers in solution to obtain a homogeneous sample. In this study, dispersion of these particles were investigated in aqueous medium by using sodium dodecyl sulfate (SDS), Triton X-114, carboxymethyl cellulose (CMC), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and cetylpyridinium chloride (CPC) surfactants by UV-Visible spectroscopy. In this manner to determine the optimal condition, the effect of parameters such as milling time, mixing time and temperature has been studied. pH of the medium must be adjusted lower than the isoelectric point ($pH=6.5-6.8$) because the particle surface charges became diverse to the surfactant charge. The results showed that in comparison with the other surfactants, CMC is more effective for both particles. Condition optimization for barium chromate (0.005 M) and zirconium (0.022 M) solutions, have been obtained as the milling times of 120 and 180 minutes, the stirring times of 180 and 120 minutes and the temperatures of 70 and 80 °C respectively.

Keywords: Dispersion, Thermal Paper, Barium Chromate, Zirconium, Surfactant.

* Corresponding Author E-mail: safnba@gmail.com

۱- مقدمه

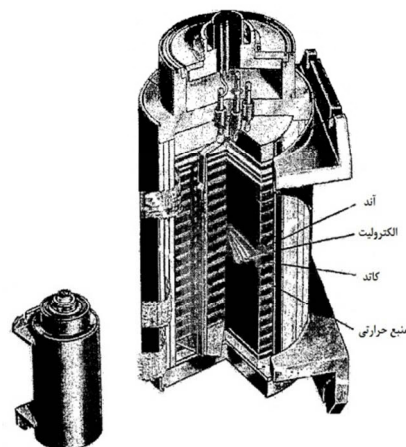
و در نوع پولکی ترکیبی از پودرهای آهن و پرکلرات پتاسیم مورد استفاده قرار می‌گیرند. هیچ یک از این دو نوع منبع حرارتی گاز تولید نمی‌کنند، به محفظه آب‌بندی شده باتری آسیبی نرسد. از جمله عوامل موثر در شاخص‌های پیروتکنیکی این مواد می‌توان به نوع مواد اکسند و کاهنده، ترکیب درصد اجزای مخلوط، میزان یکنواختی، نحوه اختلاط مخلوط و فرآیند تولید، اندازه ذرات، نوع و میزان بایندر اشاره نمود [۵].

کاغذهای حرارتی معمولاً شامل عوامل اکسیدکننده و احیاکننده، عوامل کنترل‌کننده سرعت سوزش، بایندر، مواد فعال سطحی و بستر الیاف می‌باشند. معمولاً این منابع پیروتکنیکی علاوه بر باریم کرومات و زیرکونیوم شامل الیاف معدنی مانند آزبست و سرامیک بوده که شکل کاغذی قابل انعطافی به کاغذ حرارتی می‌دهند. در حین سوختن کاغذ حرارتی واکنش باریم کرومات با زیرکونیوم از نوع ترمیتی و بدون تولید گاز می‌باشد. این واکنش به دلیل آزاد شدن مقدار زیادی گرما دارای اهمیت ویژه‌ای بوده و با توجه به سرعت مناسب واکنش آن، مقدار گرمای تولیدشده بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ کالری بر گرم، مقادیر بسیار کم گاز و مقادیر قابل توجه مواد متخلخل پایدار در طول واکنش، بسیار مناسب است [۶ و ۲]. باریم کرومات و زیرکونیوم در محیط‌های آبی و آلی به سرعت ترسیب می‌شوند، لذا برای ترکیب این دو ماده و نشان دادن آن‌ها بر روی کاغذ حرارتی بایستی آن‌ها را به صورت پراکنده درآورد.

از جمله روش‌های قابل استفاده برای پراکنده کردن این ذرات می‌توان به استفاده از مواد فعال سطحی (موادی که با انحلال در محلول آبی باعث کاهش کشش سطحی و افزایش خاصیت تر کنندگی سیال می‌شوند) [۷] و پراکنده‌سازها [۸-۱۰] اشاره نمود. سورفکتانت‌ها^۱ از جمله این ترکیبات می‌باشند که معمولاً دارای گروه‌های آب‌گریز^۲ (با نقش دم و دنباله) و گروه‌های آب دوست^۳ (با نقش سر) بوده و به توزیع یک فاز در فاز دیگر کمک می‌کنند. با توجه به ساختار آن‌ها که دارای یک بخش محلول و یک بخش نامحلول در حلال هستند مولکول‌های تشکیل‌دهنده سورفکتانت تمایل زیادی به تجمع در فصل مشترک دارند، در نتیجه این مولکول‌ها به‌طور ترجیحی به شکلی جهت‌گیری می‌کنند که بخش محلول با مایع و بخش نامحلول به سطح جامد پیوند پیدا کند [۱۱ و ۱۲]. سورفکتانت‌ها بر اساس بار الکتریکی شامل کاتیونی^۴، آنیونی^۵، غیر یونی^۶، آمفوتری^۷، زیستی^۸ و پلیمری می‌باشند (شکل ۲) [۱۲].

بسته به اینکه گروه آب دوست سورفکتانت دارای بار مثبت یا منفی باشد، سورفکتانت می‌تواند کاتیونی یا آنیونی نامیده شود. در این راستا

باتری‌های حرارتی در اواسط دهه ۱۹۴۰ میلادی اختراع و به عنوان منبع تغذیه الکتریسیته در انواع موشک‌ها و تجهیزات نظامی در بین کشورهای پیشرفته گسترش روزافزونی داشته‌اند [۱ و ۲]. باتری‌های حرارتی به عنوان مولدهای جریان الکتریسیته دارای چگالی جریان بالا، قابلیت اطمینان زیاد و عمر طولانی بوده و توانایی عملکرد در یک محدوده دمایی وسیع بین (۵۴- تا ۳۰ درجه سانتیگراد) را دارند. این ویژگی‌ها سبب گردیده که این باتری‌ها صرفاً کاربردهای نظامی داشته باشند. به عنوان مثال این باتری‌ها در موشک‌های هدایت‌شونده (تاو، پاتریوت، کروز) و فیوزهای پیش انفجاری در مهمات جنگی و همچنین برای تأمین نیروی رادار و سامانه‌های هدایت الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. در شکل (۱) اجزای اصلی یک باتری حرارتی شامل کاتد، آند، الکترولیت جامد و منبع حرارتی آورده شده است [۳].



شکل ۱- اجزای اصلی یک نمونه باتری حرارتی [۳].

این باتری‌ها جزو باتری‌های اولیه بوده که در ساختار هر سل، یک منبع پیروتکنیکی برای ذوب نمودن الکترولیت جامد بکار می‌رود. منبع پیروتکنیکی (حرارتی) باید خصوصیتی نظیر قابلیت احتراق سریع توسط عوامل الکتریکی و مکانیکی کم انرژی، تولید حرارت مورد نیاز در مدت زمان کوتاه، نگهداری حرارت تولیدی در زمان ذوب الکترولیت، تولید حداقل گاز در فرآیند احتراق و تولید خاکستر عایقی مناسب باشد [۴ و ۵]. برای ساخت منابع حرارتی از مواد پودری شکل با گریدهای خاص استفاده می‌شود. منابع حرارتی معمول در باتری‌های حرارتی به دو دسته کاغذ حرارتی و پولک حرارتی تقسیم‌بندی می‌شوند. در نوع کاغذی ترکیبی از پودرهای زیرکونیوم و باریم کرومات

- 1- Surfactants
- 2- Hydrophobe
- 3- Hydrophile
- 4- Cationic Surfactants
- 5- Anionic Surfactants
- 6- Nonionic Surfactants
- 7- Amphoteric Surfactants
- 8- Bio Surfactants

تحقیقات مختلفی در زمینه استفاده از سورفکتانت‌ها به عنوان عامل پراکنده‌ساز صورت گرفته است [۱۷-۲۰]. از جمله این تحقیقات می‌توان به اثر پلی‌الکتریک بر پایه دی‌اکسید کربن تجاری، Dolapix CE 64، در تثبیت و شناورسازی زیرکونیا اشاره نمود. نتایج آن نشان‌دهنده اثر قابل توجه pH، غلظت پلی‌الکتریک جامد و میزان مواد در حال بارگذاری بر روی پراکنده‌سازی زیرکونیوم است. اندازه‌گیری پتانسیل زتا نشان می‌دهد که جذب پلی‌الکتریک در نقطه ایزوالکتریک برابر ۴/۵-۳/۳ است ولیکن سطح با الکترونگاتیوی منفی‌تر برهمکنش قوی‌تری داشته و نتایج تجربی نیز نشان داد که در pHهای قلیایی تعلیق زیرکونیا تا ۲۴ ساعت پایدار می‌ماند [۱۷]. همچنین در تحقیق صورت گرفته توسط طیبی^۱ و همکارانش به تهیه فیلم نازکی از $ZrTiO_4$ با استفاده از روش رسوبدهی سل ژل پرداخته شده است که کربوکسی متیل سلولز (CMC) نقش موثری در پراکنده‌سازی $ZrTiO_4$ در محیط آبی داشته است. در این کار ابتدا با توجه به کلسینه شدن در دمای $700^\circ C$ ، $ZrTiO_4$ به نانوذرات چند بلوری تبدیل و سپس به صورت همگن روی فیلم نازکی از CMC پراکنده شد [۱۸]. در کار تحقیقاتی دیگر توسط گروه ریندا^۲، ذرات سیلیکون در ۱ بوتانول با استفاده از یک آسیاب مکانیکی هم زده تا متفرق شدند. سپس عمل پراکنده‌سازی با اصلاح ذرات سیلیکونی و عامل‌دار کردن با استایرن و از طریق هیدرولیز استیلن فنیل انجام شد [۱۹]. گروه تحقیقاتی جباری نیز به بررسی عملکرد پلیمر و سورفکتانت بر خروج نفت باقی‌مانده در مسیرهای بسته پرداخت. در این مطالعه میکرومدل‌های شیشه‌ای با حفره‌هایی به ابعاد مختلف ساخته شد و ترکیبی از سیلاب‌زنی پلیمر-سورفکتانت در سرعت تزریق ثابت انجام گردید. نتایج نشان داد که با اضافه شدن سورفکتانت در زنجیره‌های پلی‌آکریل آمید به محلول پلیمری، میزان جاروب نفت از مسیرهای بسته به طور چشمگیری افزایش می‌یابد که می‌تواند به افزایش تنش برشی و همچنین افزایش فشار حفره نسبت داده شود [۲۰].

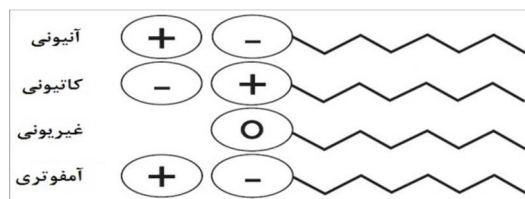
در این تحقیق نیز به بررسی پراکنده‌سازی ذرات باریم کرومات و زیرکونیوم در محلول‌های آبی با استفاده از سورفکتانت‌های مختلف و با استفاده از تغییر در پارامترهای مدت زمان آسیاب‌کاری، مدت زمان هم زدن و میزان حرارت اعمالی پرداخته شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

ترکیبات شامل باریم کرومات ($BaCrO_4$) با چگالی $5/0 \text{ g/cm}^3$ و اندازه ذره ($0.95 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$)، نیتریک اسید (۶۳٪، چگالی $1/51 \text{ kg/Lit}$)، سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان، پودر زیرکونیوم با چگالی $6/5 \text{ g/cm}^3$ و اندازه ذره ($0.90 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$)، سدیم دودسیل سولفات^۳ (SDS) (جرم

سورفکتانت‌های آمفوتری نیز مولکول‌هایی هستند که در pHهای اسیدی شبیه کاتیونی‌ها، در pHهای بازی شبیه آنیونی‌ها و در pHهای خنثی دارای دو بار مثبت و منفی هستند و ساختار یون دوقطبی پیدا می‌کنند. همچنین سورفکتانت‌های غیر یونی دارای گروه‌های قطبی بوده ولی نمی‌توانند در محلول آبی یونیزه شوند. قسمت آب‌گریز آن‌ها شامل زنجیره لیپیدی و قسمت آب دوست آن‌ها شامل اتم‌های غیرقابل یونیزه اکسیژن، نیتروژن یا سولفور است [۱۳-۱۵]. در جدول (۱) چند مثال از انواع سورفکتانت‌ها ارائه شده است.

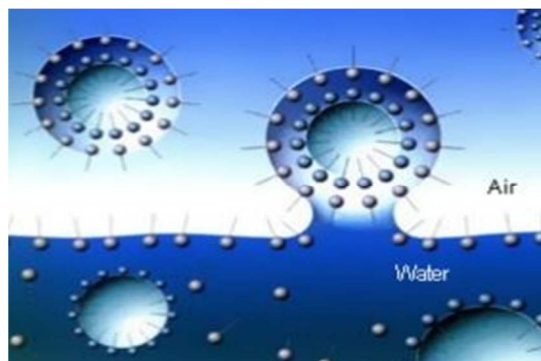


شکل ۲- ساختار شیمیایی انواع سورفکتانت‌ها [۱۲].

جدول ۱- چند مثال از انواع سورفکتانت‌ها [۱۳-۱۵].

نام سورفکتانت	نوع	لاتین (مخفف)
ستیل تری متیل آمونیم برمید	کاتیونی	Cetyl Trimethylammonium Bromide (CTAB)
ستیل پیریدینیوم کلرید	کاتیونی	Cetylpyridinium Chloride (Cpc)
الکیل بنزن سولفونات‌ها	آنیونی	Alkyl Benzene Sulfonates (LAS)
کوکو آمیدوپروپیل بتائین	آمفوتری	Cocoamido-2-Hydroxy-Propyl-Sulfobetaine (CHSB)
پلی‌اکسی اتیلن الکل	غیر یونی	Polyoxyethylene Alcohol (Poea)

در غلظت‌های نسبتاً بالا از سورفکتانت‌ها، مولکول‌های سورفکتانت در حالت توده‌ای تجمع یافته تا به کمترین میزان نسبت حجم به سطح رسیده و از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر شوند. در این حالت کره‌هایی به شکل گلبول تشکیل می‌شوند که مایسل نام دارند (شکل ۳) [۱۶].



شکل ۳- شماتیکی از مایسل‌های کروی حاوی مولکول‌های سورفکتانت در محیط آبی [۱۶].

1- Tayebi

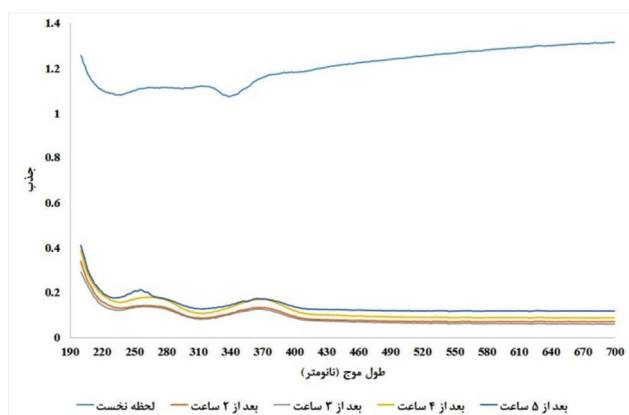
2- Reind

3- Sodium Dodecyl Sulfate

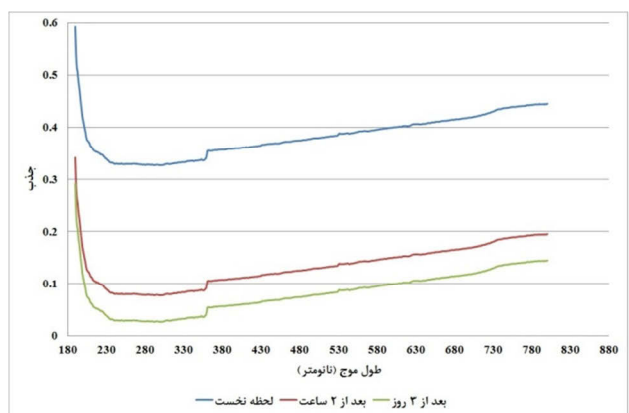
بالن حجمی ۲۵ ml انتقال و بالن با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس pH محیط در محدوده ۶-۵/۵ تنظیم و با دادن حرارت به اندازه ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تحت هم زدن قرار گرفت تا مخلوط مناسبی به دست آید. سپس نمونه مذکور در جایی ثابت شد و در فواصل زمانی لحظه نخست و بعد از ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت، طیف آن‌ها با دستگاه طیف‌سنجی نوری ثبت گردید. آزمایش فوق برای ۰/۵۰ گرم از زیرکونیوم نیز با تفاوت در نوع سورفکتانت‌های CMC، CTAB، SDS تکرار گردید.

۳- نتایج و بحث

در شکل‌های (۴) و (۵) طیف‌های جذبی مربوط به باریم کرومات و زیرکونیوم در محلول آبی بدون حضور سورفکتانت نشان داده شده است.



شکل ۴- طیف‌های جذبی ۰/۰۵ M باریم کرومات بدون حضور سورفکتانت.



شکل ۵- طیف‌های جذبی ۰/۰۲۲ M زیرکونیوم بدون حضور سورفکتانت.

همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، در لحظه نخست، جذب محلول حاوی باریم کرومات بالا بوده که حاکی از پخش ذرات در لحظات اولیه است. در فواصل زمانی بعدی جذب محلول کاهش یافته و

مولی (۲۸۸/۳۸ g/mol)، تریتون X-114 (فرمول مولکولی $(C_2H_4O)_n$) از شرکت سیگما-آلدریج آمریکا، کربوکسی متیل سلولوز^۲ (CMC)، ستیل تری-متیل آمونیوم برمید^۳ (CTAB)، ستیل پیریدینیوم کلراید^۴ (CPC) از شرکت شات-دوران آمریکا خریداری شدند.

۲-۲- تجهیزات

تجهیزات مورد نیاز در این پژوهش شامل همزن مغناطیسی Heidolph-RZR2041، ترازوی دیجیتالی Sartorius- MP6E با دقت ۰/۱ میلی‌گرم، آسیاب مکانیکی Retsch-D42781 (با محیط اتمسفری آب برای باریم کرومات و زیرکونیوم)، هیتر مگنت Heidolph-MR3004 و سایر تجهیزات آزمایشگاهی معمول بوده است. تجهیزات آنالیزی مورد استفاده شامل دستگاه طیف‌سنج نوری مدل 160C ساخت شرکت شیمادزو در بازه طیفی ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر و دستگاه pH متر مدل SZ-100 ساخت شرکت کرایسون است.

۳-۲- تهیه نمونه

۲-۳-۱- شناورسازی باریم کرومات و زیرکونیوم در محلول آبی بدون حضور سورفکتانت

پس از توزین باریم کرومات و زیرکونیوم پودر شده به ترتیب ۰/۰۳۲ و ۰/۰۵۰ گرم، آن‌ها را به بالن انتقال داده و با ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر به حجم رسانده و به مدت ۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شدند. بعد از ۲ ساعت، هم زدن را متوقف کرده و در فواصل زمانی بلافاصله، ۲، ۳، ۴، ۵ ساعت، از نمونه داخل بالن‌های حجمی به سل دستگاه انتقال داده و طیف نمونه با دستگاه طیف‌سنج نوری ثبت گردید.

۲-۳-۲- تعیین نقطه ایزوالکتریک و زتاپتانسیل

ابتدا ۰/۰۳۲ گرم باریم کرومات و ۰/۰۵۰ گرم زیرکونیوم توزین و به یک ارلن حاوی ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر انتقال داده می‌شود. pH متر در ارلن قرار گرفته و با اسید pH محیط به ۲ رسانده می‌شود. سپس با استفاده از یک لوله موئین به صورت تدریجی محلول ۱ M سدیم هیدروکسید به محلول افزوده تا pH محلول از ۲ به ۱۲ برسد. در طی این افزایش اعداد زتاپتانسیل دستگاه ثبت گردید. در نقطه‌ای که زتاپتانسیل برابر با صفر می‌شود ذرات بدون بار و از این pH به بعد ذرات دارای بار منفی می‌شوند.

۲-۳-۳- شناورسازی باریم کرومات و زیرکونیوم در محلول آبی با سورفکتانت‌های مختلف

ابتدا ۰/۰۳۲ گرم باریم کرومات توزین و به همراه ۰/۳ گرم از سورفکتانت‌های مختلف (CMC، CPC، CTAB، SDS، TX-114) به

1- Triton X-114
2- Carboxymethyl Cellulose
3- Cetyltrimethylammonium Bromide
4- Cetylpyridinium Chloride

تحت شرایط کمتر از نقطه ایزوالکتریک ($pH= 5/5-6$) و حرارت دادن محلول با سورفکتانت‌های مختلف را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل (۸-الف) مشاهده می‌شود اختلاف کمی در جذب بین لحظه اولیه و ۲ ساعت بعد از لحظه اولیه وجود دارد که این نشان‌دهنده مدت زمانی است که این ذرات به خوبی به صورت توزیع شده در محلول باقی می‌مانند. بررسی دیگر طیف‌های شکل (۸) نیز نشان می‌دهد که سورفکتانت CMC در مقایسه با سایر سورفکتانت‌ها به طور موثرتری عمل کرده و توانایی بیشتری در پراکنده نگه‌داشتن ذرات باریم کرومات دارد. شکل (۹-الف-ت) نیز طیف‌های مرئی-فرابنفش محلول آبی زیرکونیوم تحت شرایط کمتر از نقطه ایزوالکتریک ($pH= 5/5-6$) و حرارت دادن محلول با سورفکتانت‌های مختلف را نشان می‌دهد.

بررسی طیف‌های شکل (۹) نیز تاکید کننده عملکرد جالب‌توجه سورفکتانت CMC در مقایسه با سایر سورفکتانت‌ها است. این سورفکتانت توانایی در پراکنده نگه‌داشتن ذرات زیرکونیوم را داشته، به صورتی که حتی بعد از ۲ ساعت اختلاف کمی با لحظه اولیه ترسیب از لحاظ جذب دارد.

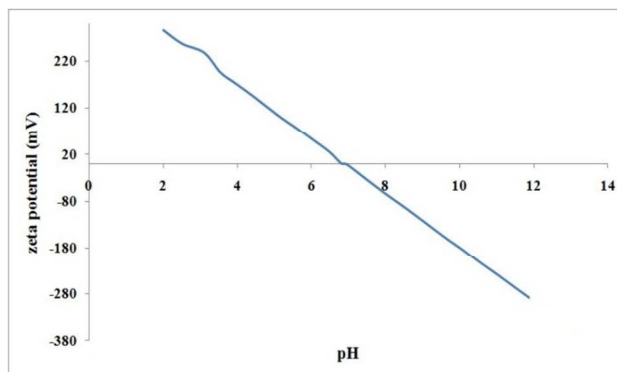
۳-۲- بهینه‌سازی نتایج

با توجه به نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی نوری، CMC سورفکتانت مناسبی در شرایط این آزمایش محسوب می‌شود. لذا برای ادامه تحقیق نمونه‌های باریم کرومات و زیرکونیوم حاوی سورفکتانت CMC انتخاب شدند. برای بهینه‌سازی نتایج تأثیر پارامترهایی نظیر مدت زمان آسیاب‌کاری، مدت زمان هم زدن و دما بر پراکنده‌سازی ذرات بررسی شد. در شکل (۱۰) اثر مدت زمان آسیاب‌کاری مکانیکی بر توزیع ذرات باریم کرومات (الف) و زیرکونیوم (ب) در محیط آبی و در حضور سورفکتانت CMC با غلظت مشخص ارائه شده است.

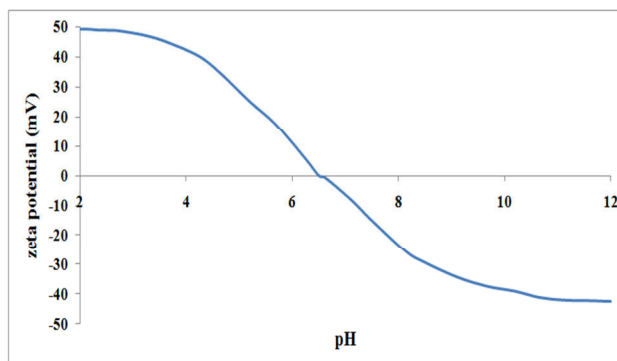
با توجه به نمودارهای شکل (۱۰) مناسب‌ترین مدت زمان آسیاب کردن ذرات باریم کرومات برای پخش ماندن این ذرات در حلال آبی حاوی سورفکتانت CMC برابر با ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. همچنین این مدت زمان برای ذرات زیرکونیوم با سورفکتانت مشابه ۱۸۰ دقیقه است. با افزایش زمان آسیاب‌کاری تغییر توزیع چندانی در پخش ذرات مشاهده نگردید. در شکل (۱۱ الف و ب) به ترتیب زمان هم زدن محلول برای پخش ذرات باریم کرومات و زیرکونیوم در محلول آبی تحت تأثیر سورفکتانت CMC نشان داده شده است.

با توجه به نمودارهای حاصله از شکل (۱۱) مناسب‌ترین مدت زمان هم زدن برای پخش کردن باریم کرومات در حلال آبی توسط سورفکتانت CMC ۱۸۰ دقیقه و در مورد زیرکونیوم برابر با ۱۲۰ دقیقه است. در جدول (۲) نیز نتایج حاصل از تأثیر دماهای مختلف بر مدت زمان ترسیب این میکروذرات در محلول آبی آورده شده است.

در نتیجه ذرات باریم کرومات ترسیب شده است. این روند در مورد زیرکونیوم نیز صادق است. در واقع در این شرایط پراکنده‌سازی غیرقابل قبولی از هر دو ذره به دست می‌آید. لازم به ذکر است که در شکل (۴) جذب در طول موج ۳۷۲ نانومتر مربوط به انحلال مقداری از باریم کرومات است. شکل‌های (۶) و (۷) به ترتیب نمودار تعیین زتا پتانسیل بر حسب pH محلول آبی باریم کرومات و زیرکونیوم را نشان می‌دهند.



شکل ۶- نمودار نقطه ایزوالکتریک ۰/۰۰۵ M باریم کرومات در pH های ۲ تا ۱۲.

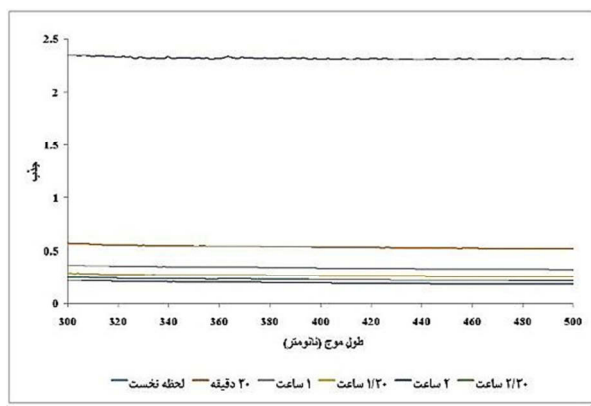


شکل ۷- نمودار نقطه ایزوالکتریک ۰/۰۲۲ M زیرکونیوم در pH های ۲ تا ۱۲.

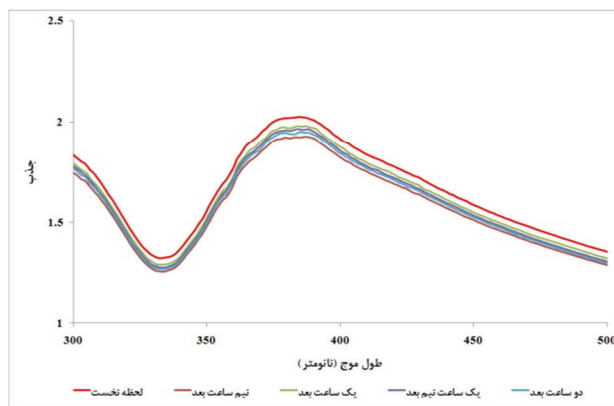
با توجه به شکل (۶) نقطه ایزوالکتریک باریم کرومات در حدود $pH= 6/8$ قرار دارد. در نتیجه در pH های کمتر از این مقدار، ذرات باریم کرومات دارای بار مثبت بوده و در نتیجه برهمکنش مناسبی با سورفکتانت‌های آنیونی خواهند داشت و پراکنده‌سازی بهتری از این ذرات مشاهده خواهد شد (و برعکس). شکل (۷) نیز گواهی بر نقطه ایزوالکتریک زیرکونیوم در $pH= 6/5$ است و در pH های کمتر از ۶/۵ نیز این ذرات به طور مناسب‌تری با سورفکتانت‌های با بار منفی برهمکنش خواهند داشت و احتمالاً پراکنده‌سازی بهتری از ذرات زیرکونیوم نیز مشاهده خواهد شد.

۳-۱- پراکنده‌سازی ذرات باریم کرومات و زیرکونیوم با استفاده از سورفکتانت‌های مختلف

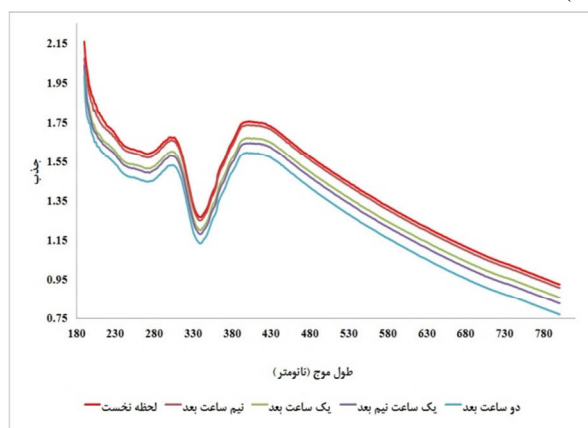
شکل (۸ الف-ج) طیف‌های مرئی-فرابنفش محلول آبی باریم کرومات



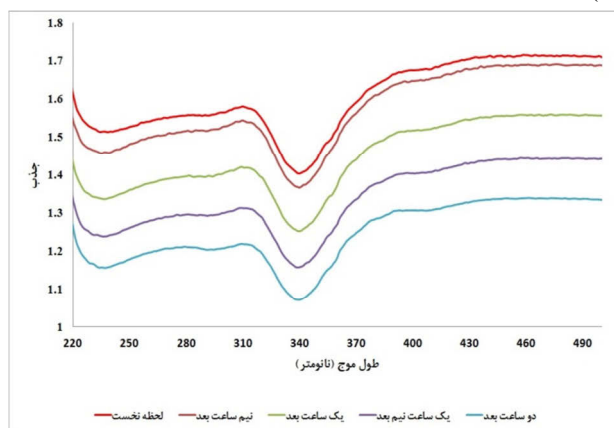
(ب)



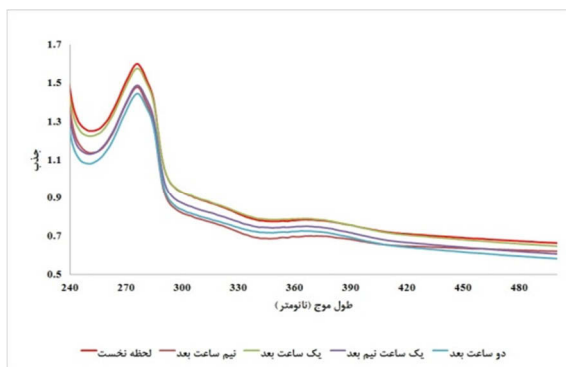
(الف)



(ت)



(پ)



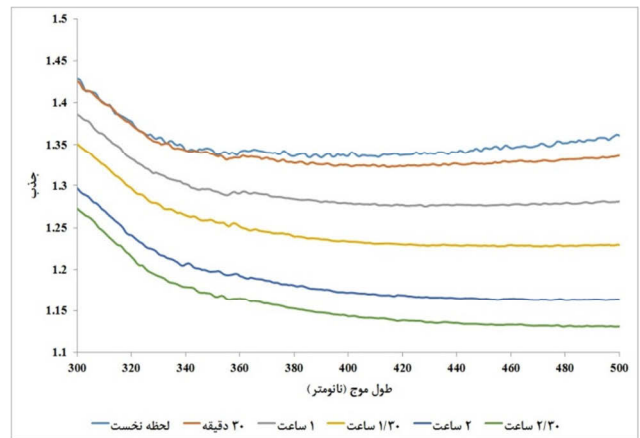
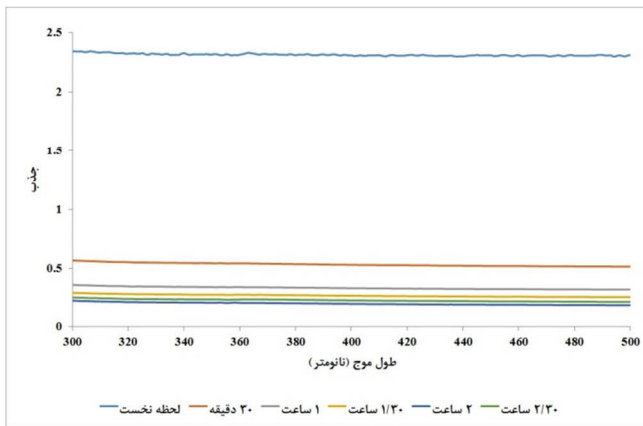
(ث)

شکل ۸- نتایج طیفسنجی نوری باریم کرومات با سورفکتانت‌های الف (CMC، ب) CPC، پ) CTAB، ت) SDS و ث) TX-114.

جدول ۲- نتایج حاصل از تأثیر حرارت بر پخش میکروذرات باریم کرومات و زیرکونیوم

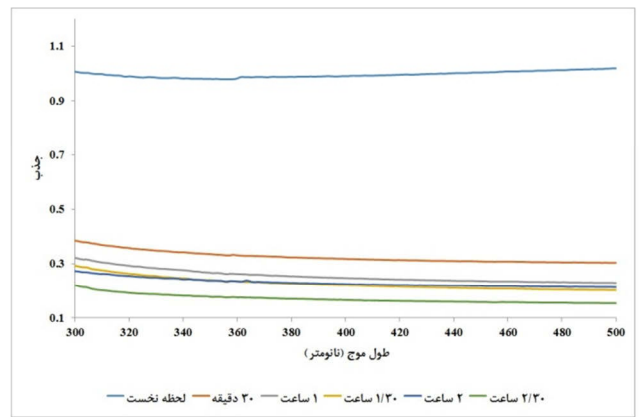
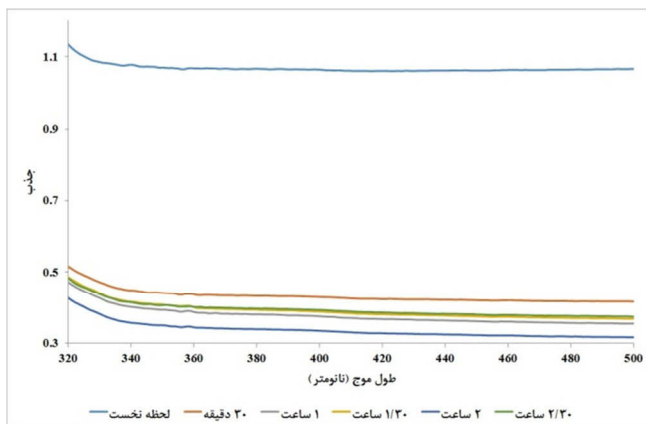
زیرکونیوم		باریم کرومات	
زمان ترسیب (min)	دما (°C)	زمان ترسیب (min)	دما (°C)
۳۰	۵۰	۳۰	۵۰
۶۰	۶۰	۶۰	۶۰
۹۰	۷۰	۱۲۰	۷۰
۱۲۰	۸۰	۱۲۰	۸۰
۱۲۰	۹۰	-	-

بر اساس نتایج به دست آمده از جدول (۲)، بهترین دمای محلول برای پراکنده‌سازی ذرات باریم کرومات برابر با ۷۰ درجه سلسیوس است که در این دما ذرات باریم کرومات تحت تأثیر سورفکتانت CMC به طور کامل پخش شده و به حالت شناور در محلول آبی در می‌آیند. این دما در مورد ذرات زیرکونیوم نیز برابر با ۸۰ درجه سلسیوس به دست آمد. با توجه به ساختار باریم کرومات و زیرکونیوم در کمتر از نقطه ایزوالکتریک (pH= ۵/۵-۶) و سورفکتانت آنیونی کربوکسی متیل سلولز احتمال می‌رود که حالت مایسل‌گونه‌ای در اطراف میکروذرات باریم کرومات و زیرکونیوم ایجاد شده و با توجه به جاذبه و دافعه بین ذرات احاطه شده هم‌بار عمل پراکندن در آب انجام می‌گردد (شکل ۱۲).



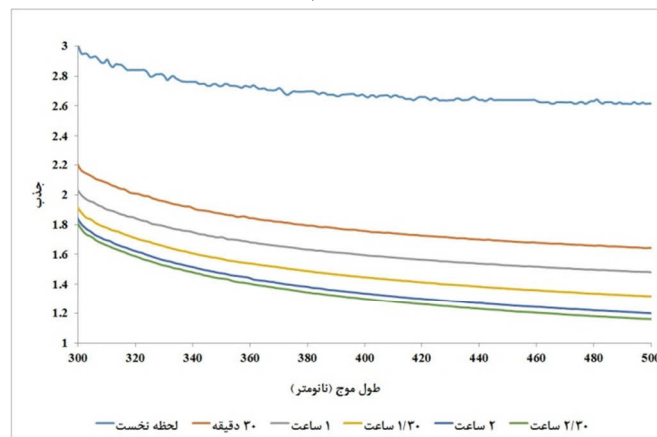
(ب)

(الف)



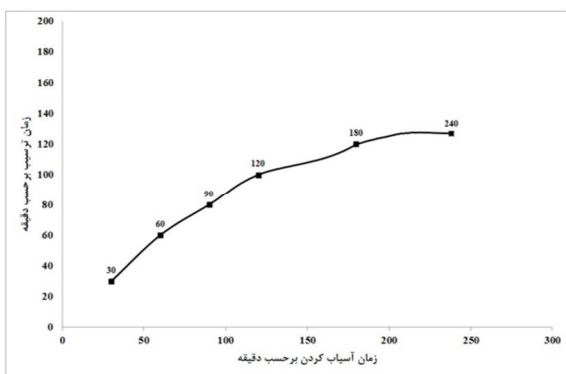
(ت)

(پ)

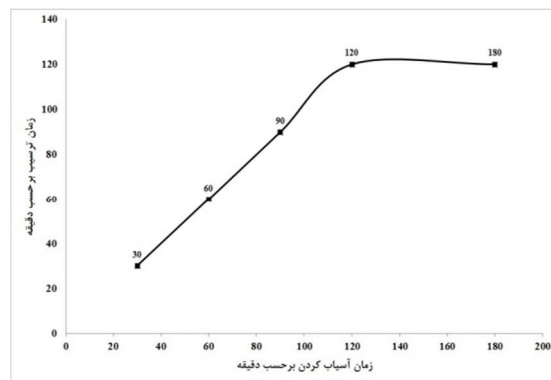


(ث)

شکل ۹- نتایج طیف‌سنجی نوری زیرکونیوم با سورفکتانت‌های الف) CMC، ب) CPC، پ) CTAB، ت) SDS و ث) TX-114.



(ب)



(الف)

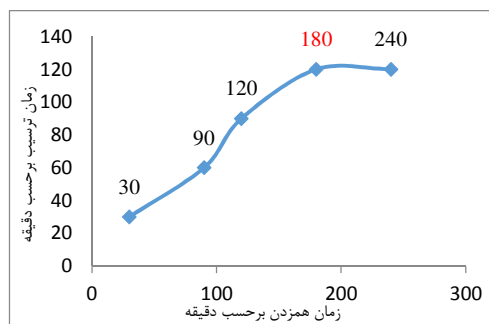
شکل ۱۰- نمودار تأثیر زمان آسیاب کاری بر پخش الف) باریم کرومات و ب) زیرکونیوم

۴- نتیجه گیری

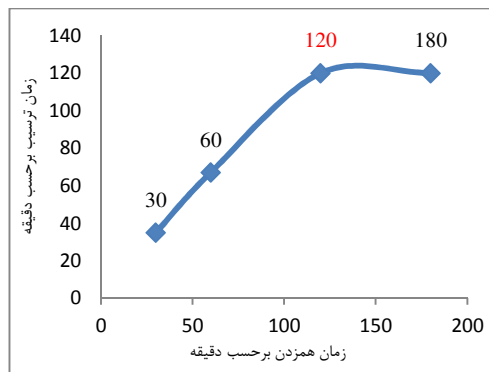
یکی از روش‌های پراکنده‌سازی میکروذرات باریم کرومات و زیرکونیوم در محیط آبی استفاده از مواد فعال سطحی نظیر سورفکتانت‌ها است. قبل از استفاده از این ترکیبات بایستی بار سطحی ذرات باریم کرومات و زیرکونیوم به وسیله تغییر pH محیط، مخالف با بار سورفکتانت‌ها گردد. در این راستا pH محلول آبی باریم کرومات و زیرکونیوم با استفاده از اسید ضعیف در کمتر از نقطه ایزوالکتریک (pH= ۵/۵-۶) تنظیم و سپس افزایش سورفکتانت انجام گردید. مناسب‌ترین نوع سورفکتانت در این شرایط کربوکسی متیل سلولز به دست آمد که بهترین پراکنده‌گی موجود برای این ذرات در طی محدوده زمانی ۲ ساعت فراهم گردید. به منظور بهبود وضعیت پراکنده‌گی از آسیاب مکانیکی (به مدت ۲ ساعت برای باریم کرومات و ۳ ساعت زیرکونیوم) و هم زدن محلول‌های آبی تحت دمای ۷۰ و ۸۰ درجه سلسیوس به ترتیب برای میکروذرات باریم کرومات و زیرکونیوم استفاده گردید.

مراجع

- [1] Jha, A. R. "Next-Generation Batteries and Fuel Cells for Commercial Military, and Space Applications"; CRC Press, New York, 250-298, 2012.
- [2] Vincent, C.; Scrosati, B. "Modern Batteries"; Oxford, London, 302-305, 1997.
- [3] Guidotti, R. A. "Thermal Batteries: A Technology Review and Future Directions"; 27th International Sample Technical Conference Albuquerque, 1995, 1-13.
- [4] Sheptunov, V. N. "Heat Generating Compositions for Thermal Batteries"; NTIS AD-A240030, 1991.
- [5] Ding, M.; Krieger, F.; Lennen, R.; Swank, J. "Some New Techniques to Improve Thermal Batteries with LCCM Battery as the Benchmark"; US Army Research MD 20854, 2009.
- [6] Srinivasan, S. "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications"; Springer Science & Business Media, New York, 193-217, 2006.
- [7] Tadros, T. F. "Applied Surfactants: Principles and Applications"; Wiley-VCH, New York, 123-150, 2005.
- [8] Reindl, A.; Cimpean, C.; Bauer, W.; Comanici, R.; Ebberts, A.; Peukert, W.; Krysch, C. "Dispersing Silicon Nanoparticles with a

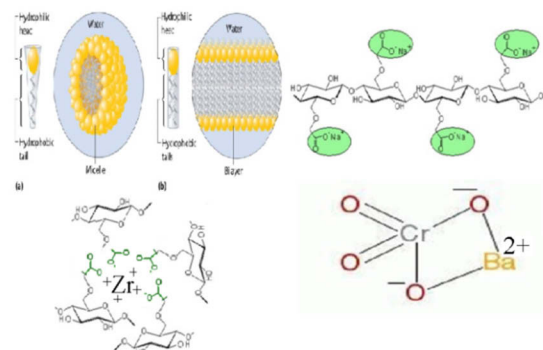


(الف)



(ب)

شکل ۱۱- نمودار تأثیر زمان هم زدن بر زمان پخش الف) باریم کرومات و ب) زیرکونیوم



شکل ۱۲- تشکیل زوج یون و پراکنده شدن باریم کرومات و زیرکونیوم و با سورفکتانت کربوکسی متیل سلولز

- [16] Pasquali, M. "Gelation: Grow with the Flow"; *Nat. Mater.* 2010, 9, 381–382.
- [17] Rao, S. P.; Tripathy, ; Raichur, A. M. "Dispersion Studies of Sub-Micron Zirconia Using Dolapix CE 64"; *Colloids Surf. A.* 2007, 302, 553–558.
- [18] Salahinejad, E.; Hadianfard, M. J.; Macdonald, D. D.; Mozafari, M.; Vashae D.; Tayebi, E. L. "Zirconium Titanate Thin Film Prepared By An Aqueous Particulate Sol - Gel Spin Coating Process Using Carboxy Methyl Cellulose as Dispersant"; *Mater. Lett.* 2012, 88, 5–8.
- [19] Reind, A.; Cimpean, C.; Bauer, W.; Comanici, R.; Ebbers, A.; Peukert, W.; Kryschi, C. "Dispersing Silicon Nanoparticles with a Stirred Media Mill and Subsequent Functionalization with Phenyl Acetylene"; *Colloids Surf. A.* 2007, 301, 382–387.
- [20] جباری، هادی، رضانی سعادت آبادی، احمد "بررسی آزمایشگاهی اثر پلیمر در حضور سورفکتانت بر بازده جاروب نفت از مسیرهای بسته"، نشریه علمی پژوهشی پژوهش نفت، سال سوم، شماره ۷۴، ۸۷-۹۸، ۱۳۹۲.
- Stirred Media Mill and Subsequent Functionalization with Phenyl Acetylene"; *Colloids Surf. A.* 2007, 301, 382–387.
- [9] Postrach, S.; Potschke, J. "Pressureless Sintering of Al₂O₃ Containing up to 20% Vol Zirconium Diboride (ZrB₂)"; *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000, 20, 1459-1468.
- [10] Najee, C. K.; Lee, J. H.; Kim, J. H.; Kim, D. "Highly Efficient Individual Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Biocompatible Dispersant"; *Colloids Surf. B.* 2013, 102, 95–101.
- [11] Som, I.; Bhatia K.; Yasir, M. "Status of Surfactants as Penetration Enhancers in Transdermal Drug Delivery"; *Pharm. Bio. Sci.* 2012, 4, 2–9.
- [12] [12] Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T. "Surfactants and Interfacial Phenomena"; John Wiley & Sons, New Jersey, 8-37, 2012.
- [13] Miller, C. A.; Neogi, P. "Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects"; CRC Press, New York, 165-175, 2007.
- [14] Myers, D. "Surfactant Science and Technology"; John Wiley & Sons, New Jersey, 47-78, 2005.
- [15] Cullum, D. C. "Introduction to Surfactant Analysis"; Springer Science & Business Media, London, 17-24, 2012.