



تولید پوشش نانو کامپوزیتی یکنواخت پلی پیروول نانولوله کربنی / اکسید کادمیم برای محافظت از خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی 304

محمدعلی صرفه‌جو¹، علیرضا محمودیان^{2*}، داریوش افزالی گروه³

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشکده علوم و فناوری، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان
2- استادیار گروه فلزات، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان
3- دانشیار بخش شیمی، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان
* صندوق پستی 76315-117، a.mahmoudian@kgt.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>دریافت: 96/5/7 پذیرش: 96/9/6</p> <p>کلیدواژگان: پلاریزاسیون نانولوله کربنی / اکسید کادمیم پلی پیروول مورفولوژی</p>	<p>در این پژوهش یک فیلم یکنواخت پلی پیروول اکسید کادمیم / نانولوله کربنی برای محافظت از فولاد زنگ نزن آستنیتی 304 در مقابل خوردگی در محیط اسیدی 0.5 مولار هیدروکلریک اسید تولید شد. برای این منظور از روش رسوب‌شیمیایی برای سنتز CNT/CdO استفاده شد. از روش سنتز الکتروشیمیایی برای پوشش دهی سطح فولاد و یافتن شرایط بهینه آن استفاده شد. از آزمون و امیداندس الکتروشیمیایی برای به دست آوردن میزان بهینه نانوکامپوزیت استفاده شد. برای بررسی‌های مورفولوژیکی از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM استفاده شد. نتایج نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت نهایی از مقاومت خوبی در مقابل خوردگی برخوردار است و وجود CNT/CdO در زمینه پلیمری میزان تخلخل فیلم پوششی را کاهش داد. همچنین نتایج بیان کردند که چگالی جریان بهینه اعمالی برای پوشش دهی و pH بهینه برای آماده‌سازی محلول الکتروپلیمریزاسیون به ترتیب مقادیر 4mA/cm² و 9 است. مقدار 0.5% وزنی-حجمی نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید کادمیم بهینه تقویت‌کننده نانو کامپوزیتی در زمینه پلی پیروول تعیین شد. پوشش نانوکامپوزیت پلی پیروول نانولوله کربنی / اکسید کادمیم تشکیل شده بر سطح فولاد زنگ نزن آستنیتی 304 بیش از 92.5% از خوردگی آن در محلول 0.5 مولار هیدروکلریک اسید محافظت کرد.</p>

Production of uniform nanocomposite coating of polypyrrole carbon nanotube/ cadmium oxide to protect corrosion of austenitic stainless steel 304

Mohammad Ali Sarfejo, Ali Reza Mahmoudian*, Daryoosh Afzali Goroh

Department of materials engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman.
* P.O.B. 76315-117, Kerman, Iran, a.mahmoudian@kgt.ac.ir

Keywords

Polarization
Carbon nanotube/Cadmium Oxide
Polypyrrole
Morphology

Abstract

In this research, a uniform film of polypyrrole/CNT/cadmium oxide nanocomposite was produced to protect the austenitic stainless steel 304 against corrosion in 0.5 molar hydrochloric acid medium. For this purpose, the chemical deposition method was used for CNT / CdO synthesis. Electrochemical synthesis method was used to coat the stainless steel and to find optimal coating conditions. Electrochemical impedance spectroscopy test was used to find the optimum amount of reinforcement nanocomposite. Optical microscope and scanning electron microscope (SEM) were used to study the morphology of coating. Results showed that the final nano composite had a remarkable corrosion resistance and the presence of CNT / CdO reduced the porosities in the final polymer film. Also coating results showed that the optimum amount of apply current density and pH for electropolymerization were 4mA/cm² and 9 respectively. The 0.5% weight-volumetric functionalized carbon nanotube with Cadmium Oxide was determined as optimum amount of nano composite reinforcement using a polypyrrole matrix. Polypyrrole Carbon nanotube/Cadmium Oxide nanocomposite coating on the surface of austenitic stainless steel 304 protected more than 92.5% against corrosion in a 0.5 M solution hydrochloric acid

1-مقدمه

یک اکسیدکننده قوی در محلول سنتز مانند کلراید آهن، آمونیوم پر سولفات و... برای انجام واکنش اکسیداسیون مونومر آن استفاده می‌گردد [7,6,2] روش الکتروشیمیایی سنتز پلیمرهای رسانا به سه شیوهی ولتامتری چرخه‌ای [6]، اعمال پتانسیل ثابت (کرونوآمپریمتری) [8,3] و اعمال جریان ثابت (کرونوپتانسیومتری) امکان‌پذیر است و بسط یافتن پلیمر در حالت گاز و بدون دخالت هیچ اکسیدکننده‌ای، که دارای

پلی پیروول یک پلیمر رساناست که در چند دهه اخیر مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. این پلیمر در صنایع مختلف از جمله صنایع نوری، الکترونیک و در سال‌های اخیر در صنعت برای محافظت از خوردگی کاربرد زیادی یافته است [1]. پلیمریزاسیون پلی پیروول با اکسایش مونومر آن به روش‌های گوناگونی از جمله شیمیایی [2]، الکتروشیمیایی [3] و پلاسما [5,4] انجام‌پذیر است. در روش شیمیایی از

Please cite this article using:

Sarfejo, M. A. Mahmoudian, A. R. and Afzali-Goroh, D., "Production of uniform nanocomposite coating of polypyrrole carbon nanotube/ cadmium oxide to protect corrosion of austenitic stainless steel 304", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 377-386, 2018.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول و جریان یافتن آن‌ها به همراه مونومرهای پیرول به سطح فولاد زنگ نزن آستنیتی 304 برای محافظت از خوردگی آن استفاده شده است.

پلیمرهای رسانا به دلیل انتقال الکترون با ایجاد یک مکانیزم حفاظت آندی از خوردگی جلوگیری می‌کنند، اما این پلیمرها از خواص مکانیکی مطلوبی برخوردار نیستند و به‌صورت خالص از یکنواختی کمی برخوردارند لذا استفاده از مواد افزودنی برای افزایش یکنواختی و بهبود خواص مکانیکی آن ضروری به نظر می‌رسد. از طرفی مواد افزودنی مورد استفاده نباید تغییر مانع از رسانایی الکتریکی این پوشش‌ها گردد، به همین منظور در این تحقیق از نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با اکسید کادمیم استفاده شده است. اکسید کادمیم به‌عنوان یک ماده دارای ساختار سرامیکی نیمه‌رسانا علاوه بر ایجاد خواص مکانیکی و حرارتی مطلوب در پوشش، به رسانندگی پوشش لطمه چندانی وارد نمی‌سازد. همچنین نانولوله‌های کربنی می‌توانند با ایجاد یک زنجیره‌ی به‌هم‌پیوسته به یکنواختی پوشش کمک نمایند.

2- مواد و روش‌ها

پیرول استفاده شده، با فرمول C_4H_5N و جرم حجمی 0.987 gr/cm^3 با خلوص تقریبی 100% از شرکت مرک خریداری شد. در شرایطی که بین انجام آزمایش‌ها وقفه زمانی طولانی ایجاد می‌شد، قبل از مصرف پیرول، ابتدا دو بار تقطیر می‌شد. سایر مواد مصرفی شامل اسیدسولفوریک، با خلوص 98% و جرم حجمی 1.84، اسیدکلریدریک با خلوص 37% و سود خالص همگی از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین به‌منظور سنتز نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/CNT از نانولوله کربنی چند دیواره خریداری شده از شرکت تحقیقات نانو مواد آمریکا و از نمک نیترات کادمیم $Cd(NO_3)_2$ از محصولات شرکت سیگما آلد ریچ استفاده شده است. فولاد زنگ نزن آستنیتی 304 به‌صورت ورق با ضخامت 3 میلی‌متر تهیه شد. برای حصول اطمینان از ترکیب شیمیایی نمونه، آنالیز کوانتومتری انجام شد که نتیجه آن در جدول شماره 1 نشان داده شده است. ساخت الکتروود کار از فولاد زنگ نزن 304 ابتدا با برش ورق فولادی به شکل مربع‌هایی با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ آغاز شد و با لحیم کردن سیم مسی به آن و عایق کردن همه وجوه به‌جز وجه اصلی با استفاده از مانت گرم ادامه یافت و با پولیش سطح توسط سمباده‌های 220، 500، 800، 1200 و 2000 به پایان رسید. برای چربی زدایی از سطح الکتروود کار در مرحله پایانی از محلول 1 به 1 استون اتانول استفاده شد.

واکنش‌های پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی پیرول توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Autolab مدل PGSTAT 302 هماهنگ شده با نرم‌افزار NOVA ورژن 1.8 استفاده شد. پوشش دهی طبق روش اعمال جریان ثابت صورت پذیرفت. آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی تافلی نیز توسط همین دستگاه در محیط 0.5 مولار هیدروکلریک اسید انجام شد.

ساختاری کاملاً متفاوت با دو روش قبلی است، به پلیمریزاسیون پلاسما شناخته شده است [7]. پیرول به دلیل دارا بودن خواص گوناگون چون رسانایی الکتریکی، پایداری حرارتی، چگالی کم و... در صنایع مختلف ساخت خازن‌ها، باتری‌های قابل شارژ، محافظت از خوردگی و... کاربرد یافته است [10-12]. در روش الکتروشیمیایی سنتز این پلیمر، کامپوزیت‌های مختلفی شامل زمینه‌ی پلی پیرول و افزودنی‌هایی چون آلوتروپ‌های مختلف کربن و نانو ذرات سرامیکی استفاده شده است [15-12].

نانولوله کربنی یک آلوتروپ تک‌بعدی از کربن است که به‌صورت گرافن استوانه‌ای تشکیل می‌گردد و می‌تواند تک دیواره یا چند دیواره باشد [13]. نانولوله‌ها دارای خواص بسیار مطلوبی چون استحکام بالا، انعطاف‌پذیری، قابلیت پیچش خوب و به‌طور کلی خواص مکانیکی [14]، خواص شیمیایی [15-17] و خواص الکتریکی مناسب هستند و از برترین خواص نانولوله‌های کربنی می‌توان به قدرت رسانایی الکتریکی بالا [4،5] و چگالی جریان مجاز عبوری زیاد [18] آن‌ها اشاره نمود که وابسته به نظم چیده شدن اتم‌های کربن در آن هستند و می‌توانند بسیار متغیر باشند [19]. این خواص منحصربه‌فرد نانولوله‌های کربنی آن‌ها را در حوزه‌های گوناگونی چون نشر میدان [20]، پروب حس‌گرهای اندازه‌گیری و روشی [21]، نانو الکترونیک [7،8]، سلول‌های خورشیدی [22]، عملیات بیولوژیکی [23] و... پر کاربرد نموده است. در ادامه روند تحقیقات بر روی نانولوله‌های کربنی محققان تلاش کرده‌اند این خواص را با استفاده از کامپوزیت کردن آن‌ها به همراه دیگر مواد به حد اعلی خود برسانند که از این پژوهش‌ها می‌توان به تولید نانو کامپوزیت PAMAM/CNT به‌منظور حذف یون‌های فلزی سنگین از آب فاضلاب [24]، سنتز نانوکامپوزیت $MnO_2/acid-treated \text{ CNT}$ به‌منظور افزایش بهره‌وری در باتری‌های ذخیره کننده انرژی [15،16،25] و... اشاره نمود.

تحقیقات در حوزه‌ی مقاومت به خوردگی پوشش‌های پلیمری رسانا با سنتز شیمیایی آنیلین بر روی سطح فولاد زنگ نزن فریتی توسط دیبری آغاز شد و به‌سرعت توسعه یافت و ادامه روند این حوزه از تحقیقات از کامپوزیت کردن آن‌ها با دیگر مواد می‌توان به کامپوزیت پلی پیرول اکسید زیرکونیوم، کورشل کیتوسان و پلی پیرول سیلیس و همچنین پلی پیرول/گرافن/یون‌های نادر موجود در خاک/دودسیل بنزن سولفونیک اسید اشاره کرد که گاهی تا 98% از خوردگی فلزات جلوگیری نموده‌اند [26-29].

در مشابه‌ترین تحقیق به بررسی حاضر محققان از نانولوله‌های سیلیسیم کامپوزیت شده با ترکیبات I-HAP به روش التراسونیک و سپس نفوذ آن‌ها به درون لایه‌ی پلی پیرول تولید شده به روش الکتروشیمیایی با روش الکتروفوریتیک دیپوزیشن برای محافظت از خوردگی فولاد زنگ نزن آستنیتی 316 مورد استفاده در ایمپلنت‌ها استفاده کرده‌اند و به ضریب حفاظتی 97% دست یافتند [30]. در این تحقیق از روش ساده‌ی هم رسوبی شیمیایی برای کامپوزیت کردن نانولوله‌های کربنی با اکسید کادمیم و همچنین از روش ساده‌ی تک‌مرحله‌ای دیسپرس کردن نانولوله‌های کربنی عامل دار شده در محلول

جدول 1 ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن آستنیتی 304 پایه به‌دست آمده از آنالیز کوانتومتر

Table 1 Result of EDS analyses of basic austenitic stainless steel 304 composition

Others	Co	Ni	Mo	Cr	Mn	Si	C	Fe	Element
≤0.81	0.19	10.1	0.29	18.2	1.73	0.24	0.05	68.4	Concentration

1-2- سنتز نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/اکسید کادمیم

برای سنتز نانوکامپوزیت CNT/CdO در این تحقیق از روش ترسیب شیمیایی استفاده شد. اساس کار این روش بر رسوب‌دهی یک‌ذره جامد از فاز محلول بر مبنای واکنش‌های اکسایش-کاهش است. برای سنتز نانو ذرات سرامیکی فلزی رایج‌ترین واکنش مورد استفاده واکنش بین کاتیون‌های فلزی به وجود آمده در یک محلول اغلب آبی به همراه آنیون‌های هیدروکسید موجود در محلولی دیگر است که به آرامی به یکدیگر افزوده می‌گردند و مدام هم زده می‌شوند تا به ترتیب زمان لازم برای ایجاد رسوب و همچنین حذف پلاریزاسیون غلظتی به وجود آمده در محلول تأمین گردد. برای سنتز نانو ذرات سرامیکی بر روی یک‌پایه دیگر مانند نانولوله‌ها، گرافن و... لازم است ابتدا این مواد به صورت یک محلول کاملاً کلوئیدی و دیس پرس شده با محلول حاوی آنیون‌های هیدروکسید درآید. در این پژوهش صرفاً نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار گرفتند. توزیع نانو ذرات توسط دستگاه التراسونیک در یک بازه زمانی 30 دقیقه‌ای انجام شد و 50 میلی‌لیتر محلول 0.5 مولار سود به همراه 2% وزنی-حجمی از نانولوله کربنی تهیه شد. از طرفی نیز محلول 0.25 مولار کادمیم نیترات به حجم 50 میلی‌لیتر تهیه گردید و با دبی تقریبی 0.5 میلی‌لیتر بر دقیقه به محلول اولیه اضافه و به صورت مداوم هم زده شد. پس از اتمام کار رسوب ایجاد شده توسط سانتریفیوژ از محلول جداسازی گردید و شستشو داده شد تا pH آن به مقدار تقریباً خنثی برسد. سپس به مدت 24 ساعت در دمای 100 درجه سانتی‌گراد خشک گردید. در مرحله نهایی تبدیل کادمیم هیدروکسید حاصل به اکسید کادمیم، در کوره در دمای 450 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت پخت داده شد و پس از سرد شدن توسط آسیاب به خوبی خرد گردید. به منظور تأیید سنتز صحیح و به دست آوردن اندازه نانو ذرات اکسید کادمیم حاصل بر روی سطح بدنه نانولوله‌های کربنی از آنالیز XRD با تیوب تولیدکننده K_{α} مس که با نرم‌افزار X'Pert HighScore هماهنگ شده استفاده شد و تحلیل گراف‌ها نیز با همین نرم‌افزار صورت گرفت. برای به دست آوردن اندازه ذرات (D) توسط آنالیز XRD از فرمول دبای-شرر استفاده شد (فرمول (1)) که بر اساس عرض پیک در نصف شدت بیشینه (β)، زاویه براگ مربوط به بزرگ‌ترین پیک (θ)، ضریب شکل بلور و (λ) طول موج پرتوی ایکس، استفاده شد.

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

2-2- الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول

فرآیند الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول توسط یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکتروود کار، الکتروود مرجع کالومل و الکتروود شمارندهی پلاتین و توسط محلول 0.3 مولار اسیدسولفوریک و 0.1 مولار مونومر پیرول که pH آن توسط سود تنظیم شد به روش اعمال چگالی جریان ثابت و در یک بازه زمانی 15 دقیقه‌ای صورت پذیرفت. برای به دست آوردن بهینه چگالی جریان پوشش دهی از چگالی‌های جریان 2، 4، 6 و 8 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع استفاده گردید. از طرفی برای به دست آوردن بهینه pH محلول پوشش دهی از pH های 5، 7، 9 و 11 استفاده گردید.

3-2- الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول نانولوله کربنی/اکسید کادمیم

بدین منظور از درصدهای وزنی حجمی 0.02، 0.1، 0.5 و 1 از نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/اکسید کادمیم که به صورت یک سوسپانسیون در محلول

الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول درآمده است استفاده شد و عیناً مراحل پوشش دهی پلی پیرول در چگالی جریان بهینه تکرار گردید.

4-2- آزمون امیدانس الکتروشیمیایی

برای مطالعات خوردگی به روش امیدانس الکتروشیمیایی، الکتروود کار مانند روش پلاریزاسیون آماده شد و پس از قرار دادن الکتروود در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید، مطالعات در پتانسیل خوردگی و در محدوده فرکانس بین 0.001 هرتز تا 100 کیلوهرتز و با اعمال پتانسیل مدارباز انجام گرفت و در نهایت نمودار نایکوئیست رسم شد.

3-نتایج و بحث**1-1- آنالیز XRD**

نتایج حاصل از آنالیز XRD محلول نهایی سنتز نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/اکسید کادمیم در شکل 1 آورده شده است. همان‌گونه که از شکل 1 مشخص است در محدوده 20 بین 18 تا 23 درجه پیک با شدت کم و پهنای زیاد مشاهده می‌گردد که با مقایسه آن با نمودارهای XRD ارائه شده در تحقیقات علی بدای و همکارانش و همچنین جینکوی فنگ و همکارانش می‌تواند مربوط به صفحات بدنه نانولوله‌های کربنی باشد [32,31] همچنین پیک‌های ایجاد شده در 20های 33.2، 38.4، 55.4، 66.07 و 69.45 می‌توانند به ترتیب مربوط به صفحات با اندیس‌های میلر (111)، (200)، (220)، (311) و (222) بلوره‌های مکعبی مربوط به اکسید کادمیم باشد [31]. شدت بیشینه حاصله مربوط به صفحه با اندیس میلر (111) است که به خوبی با الگوی دارای کد 01-073-2245 نرم‌افزار که مربوط به اکسید کادمیم مکعبی و همچنین مونتیونیت¹ که یک محصول پودری از اکسید کادمیم است و در نرم‌افزار با کد 00-005-0640 مشخص است مطابقت دارد. همه این موارد نشانگر سنتز صحیح این ذره توسط فرآیند رسوب‌شیمیایی است. برای به دست آوردن اندازه این ذرات سنتز شده بر بدنه نانولوله کربنی با استفاده از پیک حاصل با شدت بیشینه استفاده شد. پیک حاصل همان‌گونه که اشاره شد در 20 حدود 33.2 حاصل شد، پهنای پیک در نصف شدت بیشینه تقریباً 0.4 درجه تعیین شد که باید به طول تبدیل شود، میزان ضریب شکل بلور به دلیل مکعبی بودن کریستال‌ها طبق بررسی گذشته میزان 0.94 و طول موج تیوب تولیدکننده مقدار 0.154 نانومتر تعیین شد. با جایگذاری این موارد در فرمول دبای-شرر مقدار میانگین اندازه ذرات 21.637 نانومتر تعیین شد.

2-3- بررسی مورفولوژیکی برای به دست آوردن بهینه pH محلول پوشش دهی

به‌عنوان یک پارامتر مؤثر بر مورفولوژی و نحوه پوشش دهی و در نتیجه، خواص نهایی محافظتی خوردگی است، لذا نیاز به تعیین یک مقدار بهینه دارد. در این تحقیق از محلول‌های الکتروپلیمریزاسیون در pH های 5، 7، 9 و 11 در دمای محیط و تحت چگالی جریان 6 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و در یک بازه زمانی 900 ثانیه‌ای پوشش دهی استفاده شد. از شکل 2 مشخص است که مورفولوژی پیرول در حالت پوشش دهی در محلول اسیدی به صورت دانه‌ای بسیار ریز است که با نتایج تحقیقات گذشته مطابقت دارد [33]. فرآیند جوانه‌زنی در محیط‌های اسیدی به سرعت اتفاق می‌افتد و منجر به تشکیل دانه‌های ریز می‌شود. سطح الکتروود کار از این

¹ Montepomite

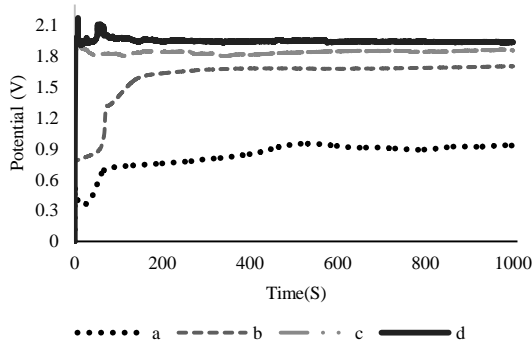


Fig. 3 Time_Potential diagram, with current densities a) $2\text{mA}/\text{cm}^2$, b) $4\text{mA}/\text{cm}^2$, c) $6\text{mA}/\text{cm}^2$ & d) $8\text{mA}/\text{cm}^2$

شکل 3 نمودار پتانسیل_زمان مربوط به چگالی‌های جریان (a) $2\text{mA}/\text{cm}^2$, (b) $4\text{mA}/\text{cm}^2$, (c) $6\text{mA}/\text{cm}^2$ و (d) $8\text{mA}/\text{cm}^2$

4-3- بررسی بهینه چگالی جریان پوشش دهی با اندازه‌گیری امیدانس الکتروشیمیایی

از نمونه‌های پوشش داده‌شده و نمونه بدون پوشش در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید آزمون امیدانس الکتروشیمیایی گرفته شد. در شکل 4 نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه شاهد در کنار نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های مختلف آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد الگوی تمامی نمونه‌های پوشش داده‌شده و نمونه‌ی بدون پوشش تقریباً یکسان است و نمونه‌های پوشش داده‌شده از Z'' و Z' بیشتری نسبت به نمونه شاهد برخوردارند و بیشترین میزان امیدانس مربوط به نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان $4\text{mA}/\text{cm}^2$ است که نتایج آزمون پلاریزاسیون را تأیید می‌کند.

منحنی نایکوئیست برای نمونه‌ی بدون پوشش و نمونه‌ی پوشش داده‌شده به ترتیب با مدارات معادل نشان داده‌شده در شکل 5 و شکل 6 که در آن R_s : مقاومت محلول، R_{ct} : مقاومت انتقال بار، Q : عنصر فاز ثابت، R_f : مقاومت پوشش و C_c : خازن لایه پوشش است با نرم‌افزار Z Simp Win تطبیق داده شد.

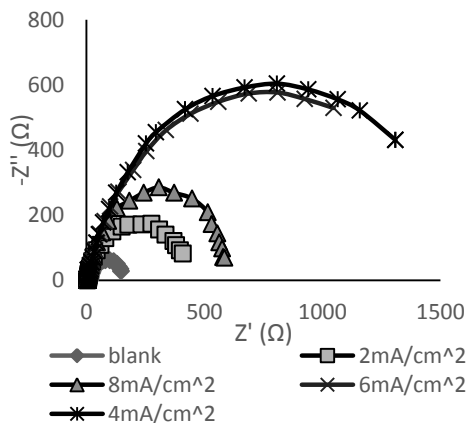


Fig 4 Nyquist chart of control sample and coated samples with different current densities

شکل 4 نمودار نایکوئیست نمونه شاهد و نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی جریان‌های مختلف

دانه‌ها پوشیده شده است و در مرز دانه‌ها، به دلیل پلیمریزاسیون ناقص و عدم وجود پیوند کامل بین پیروول موجود در دو دانه مجاور هم مکان‌هایی حاوی ترک و میکرو ترک به وجود آمده است. در pH خنثی مورفولوژی پوشش از حالت دانه‌ای به شکل فیلمی تبدیل شد، اما میزان چروک‌های به وجود آمده در این فیلم بسیار زیاد بود و ترک‌هایی در لبه این چروک‌ها مشاهده شد که در شکل 2b با فلش نمایش داده شده است. با افزایش بازیسیته محلول الکتروپلیمریزاسیون، از میزان این چروک‌ها کاسته شد، به‌گونه‌ای که در pH=9 میزان این چروک در پوشش حاصل بسیار کمتر از دیگر pH‌های پوشش دهی است و یک فیلم به نسبت یکنواخت‌تر از بقیه نمونه‌ها تشکیل شد و با افزایش بیشتر pH و رسیدن به مقدار 11 پوشش به وجود آمده بر سطح دارای ناهمگنی‌های بیشتری می‌گردد (شکل 2d).

3-3- نمودار پتانسیل_زمان چگالی‌های جریان مختلف پوشش دهی

شکل 3 نشان‌دهنده نمودار پتانسیل_زمان مربوط به چگالی‌های جریان 2، 4، 6 و 8 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع نمونه‌های پوشش داده‌شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشخص است نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان 4 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع کاملاً به‌صورت صعودی است و کمترین میزان نوسانات را در پتانسیل باگذشت زمان پوشش دهی داراست.

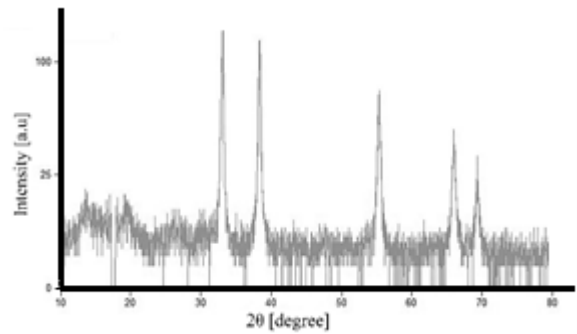


Fig. 1 XRD pattern CNT/CdO powder

شکل 1 الگوی حاصل از آنالیز XRD پودر CNT/CdO

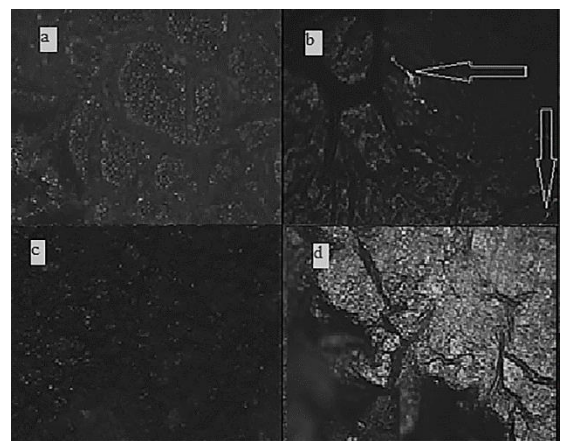


Fig. 2 Optical microscope image at a magnification of around 50x for a) pH=5, b) pH=7, c) pH=9, d) pH=11

شکل 2 تصویر میکروسکوپ نوری در بزرگ‌نمایی 50 برای (a) pH=5، (b) pH=7، (c) pH=9 و (d) pH=11

نشان‌دهنده‌ی یک پوشش یکنواخت و کامل بر سطح فولاد است. نمونه پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان 6mA/cm^2 و 8mA/cm^2 به ترتیب در شکل 7c و 7d نشان داده‌شده است همان‌گونه که مشخص است در 7c نمونه دارای برجستگی‌های تاول مانند که با دایره نشان داده‌شده‌اند و در چگالی جریان 8mA/cm^2 پوشش دارای ترک است که با فلش نمایش داده‌شده‌اند و همچنین در نزدیکی این ترک‌ها مکان‌هایی وجود دارد که کاملاً از پیرول تهی است.

برای تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی از سه نمونه پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان 2، 4 و 6 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع استفاده شد و نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان 8 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، به دلیل ترک و عدم تشکیل پیرول بر بعضی از مکان‌های سطح از ادامه آنالیز حذف شد.

شکل 8 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را در بزرگنمایی 500 نشان می‌دهد. همان‌گونه که واضح است نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان 2 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع پیرول در حال رشد است، نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان 4 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع یک فیلم یکنواخت و با کمترین تخلخل به وجود آمد و پوشش دهی در چگالی جریان 6 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع فیلم پیرول ایجاد شده دارای تخلخل‌های بسیار بزرگ است.

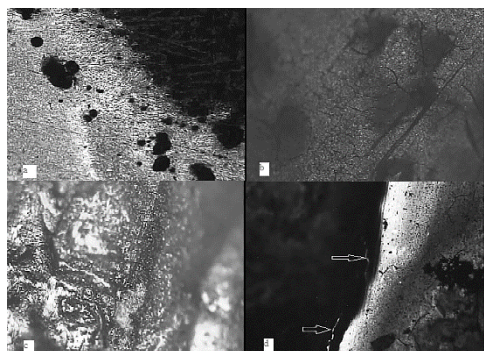


Fig. 7 Optical microscope image at a magnification around 100x for coated specimens at different current densities a) 2mA/cm^2 , b) 4mA/cm^2 , c) 6mA/cm^2 & d) 8mA/cm^2

شکل 7 تصویر میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی 100 برای نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های مختلف (a) 2mA/cm^2 (b) 4mA/cm^2 (c) 6mA/cm^2 و (d) 8mA/cm^2

6-3- بررسی و بهینه‌سازی مقدار نانوکامپوزیت نانولوله کربنی / اکسید کادمیم مورد استفاده

در ادامه به منظور سنتز کامپوزیت نهایی از درصد‌های وزنی-حجمی 0.02%، 0.1%، 0.5% و 1% از CNT/CdO در محلول بیان‌شده در بخش قبل برای انجام فرایند پوشش دهی استفاده شد. نمودار پتانسیل-زمان مربوط به الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول و پلی پیرول CNT/CdO با درصد‌های مختلف در شکل 9 آمده است. در مرحله ابتدایی تمام نمودارها با شروع فرایند در مدت‌زمان کوتاهی به یک حد بالایی از پتانسیل می‌رسند و سپس تقریباً ثابت می‌گردد. حد بالایی نمودار ابتدا با افزایش درصد CNT/CdO افزایش و مجدداً کاهش می‌یابد همچنین در نمونه‌های دارای CNT/CdO حد بالایی نمودار با نوساناتی روبه‌روست. این نوسانات با وجود استفاده از چگالی جریان 4 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و با تکرارپذیری بالا به وجود

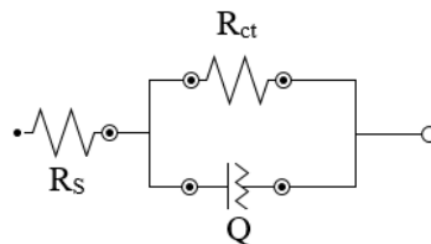


Fig. 5 Equivalent circuit used to match the impedance diagram obtained from the control sample

شکل 5 مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف امپدانس بدست آمده از نمونه شاهد

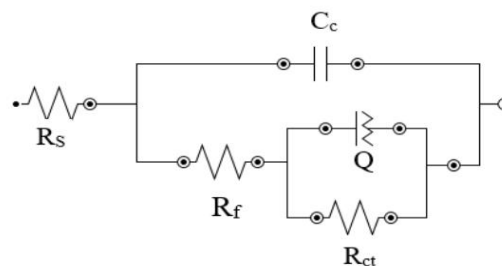


Fig. 6 Equivalent circuit used to match the impedance diagrams obtained for coated samples

شکل 6 مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف‌های امپدانس بدست آمده برای نمونه‌های پوشش داده‌شده

با بررسی اجزای مدار معادل ارائه‌شده توسط نرم‌افزار پارامترهای مربوط به هر جزء در جدول 2 آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقاومت انتقال بار از $147.5\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ برای نمونه بدون پوشش به $1234.1\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ برای نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان 4mA/cm^2 افزایش قابل توجهی داشته است، همچنین مقاومت پوشش برای این نمونه $16.45\Omega\cdot\text{cm}^2$ است که از تمامی نمونه‌های پوشش داده‌شده بالاتر است.

تغییرات R_{ct} و R_f مربوط به خوردگی فلز پایه است [34] افزایش اولیه R_f و R_{ct} عمدتاً به سرعت تشکیل لایه‌ی اکسیدی بر سطح با توجه به افزایش چگالی جریان است و کاهش آن‌ها بعد از چگالی جریان بهینه عمدتاً مربوط به از دست رفتن حفاظت پوشش و ناشی از خوردگی الکتروشیمیایی فولاد است. همچنین ظرفیت خازنی پوشش C_c یک پارامتر مهم در اندازه‌گیری یکپارچگی پوشش است و به توانایی جذب آب توسط پوشش مربوط می‌گردد. نفوذ یون‌های کلرید به درون لایه‌ی پوشش باعث کم شدن R_f و افزایش C_c می‌گردد [35]. همان‌طور که از جدول 2 مشخص است، کمترین ظرفیت خازنی مربوط به نمونه‌ی پوشش داده‌شده با چگالی جریان 4mA/cm^2 است که بیانگر یکپارچگی بیشتر این پوشش و وجود مکان‌های نفوذ کمتر الکترولیت برای آن است که نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را تأیید می‌نماید. افزایش مجدد ظرفیت خازنی بیانگر از بین رفتن حفاظت پوشش و نفوذ الکترولیت به درون پوشش است.

5-3- بررسی میکروسکوپی نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان مختلف

شکل 7 تصویر میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی 100 را برای چگالی‌های جریان مختلف نشان می‌دهد. همان‌گونه که به‌وضوح مشخص است در نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان 2mA/cm^2 قسمتی از سطح پوشش داده نشده است، شکل 7b تصویر مربوط به چگالی جریان 4mA/cm^2 به‌خوبی

آمدند که احتمالاً ناشی از نشست نانوکامپوزیت به همراه پلی پیروول بر روی سطح فلز است.

جدول 2 پارامترهای اجزاء مدار معادل بدست آمده از نمونه‌ی شاهد و نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی جریان‌های مختلف

Table 2 Parameters of the equivalent circuit components obtained from the control sample and the coated samples with different current densities

	$R_s (\Omega.cm^2)$	$C_c (f.cm^2)$	$R_f (\Omega.cm^2)$	$R_{ct} (K\Omega.cm^2)$	Q		PE(%) = $\frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} * 100$
					n	Y($\mu f.cm^2$)	
Blanksample	14.7	--	--	147.5	0.8	$8.27 * 10^{-5}$	--
2mA/cm ²	13.23	$6.64 * 10^{-8}$	15.84	395.8	0.8	$6.67 * 10^{-5}$	62.7
4mA/cm ²	12.5	$5.48 * 10^{-8}$	16.45	1234.1	0.89	$26.4 * 10^{-5}$	88.04
6mA/cm ²	12.92	$8.23 * 10^{-8}$	7.45	1049	0.84	$40.4 * 10^{-5}$	85.93
8mA/cm ²	11.56	$1.92 * 10^{-7}$	9.76	599.7	0.81	$9.91 * 10^{-5}$	75.4

1%

با افزایش درصد نانوکامپوزیت به محلول الکتروپلیمریزاسیون پلی پیروول، ابتدا پیروول با سرعت بیشتری بر سطح جوانه‌زنی و رشد می‌کند و سپس در درصدهای بسیار بالا نشست پیروول بر سطح الکتروود کار با مشکل روبه‌رو می‌شود. با افزایش درصد نانوکامپوزیت CNT/CdO ابتدا رسانندگی الکتریکی بالا می‌رود که این موضوع باعث افزایش پتانسیل در شکل 6 شده است و سپس افزایش بیش‌ازحد این نانوکامپوزیت از نشر و رسیدن پیروول به سطح الکتروود کار جلوگیری می‌کند و سطح در برخی نقاط عاری از پوشش است.

شکل‌های 10 و 11 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای حالات بهینه به دست آمده از بهینه‌سازی چگالی جریان پوشش دهی و بهینه‌سازی درصد مورد استفاده از مواد افزودنی را به ترتیب در بزرگنمایی‌های 500 و 2000 نشان می‌دهند. همان‌گونه که به‌وضوح مشخص است لایه پوششی به وجود آمده از پلی پیروول به همراه 0.5% وزنی از نانولوله کربنی/اکسید کادمیم (10b و 11b) یک فیلم بسیار یکنواخت‌تر از پوشش پلی پیروول (شکل 10a و 11a) ایجاد می‌کند و تقریباً هیچ‌گونه حفره‌ای در این نمونه وجود ندارد این در حالی است که وجود نقاط تاریک و روشن در نمونه پوشش دهی شده با پلی پیروول خالص بیانگر وجود پستی‌وبلندی در سطح پوشش اعمال شده است. نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با افزایش رسانندگی پوشش می‌توانند به ایجاد فیلم محافظ آندی در سطح فلز کمک می‌کند و همچنین پس‌از آن در زمان قرارگیری در محیط خورنده می‌تواند با افزایش رسانندگی به انتقال سریع‌تر الکترون لازم برای برقراری مدار الکتروشیمیایی به‌دوراز سطح از واکنش خوردگی جلوگیری کند، اما اگر میزان این نانولوله‌های کربنی بیش‌ازحد باشد سریعاً در محلول ته‌نشین شده و آگلومره می‌شوند و دومرتبه چگالی جریان خوردگی افزایش یافته و درصد بهره‌وری پوشش را کاهش می‌دهد.

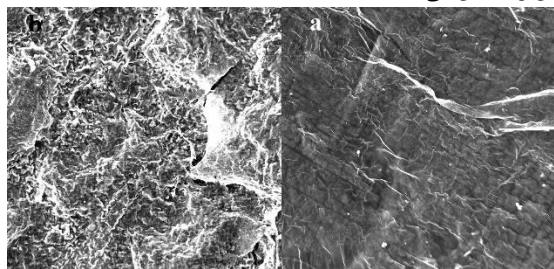


Fig. 10 Scanning electron microscope image in se mode with a magnification of 500 for samples covered with: a) pour polypyrrole & b) polypyrrole Carbon nanotube/Cadmium Oxide

شکل 10 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM در مد se مربوط به (a) پوشش پلی پیروول خالص و (b) پوشش نانوکامپوزیت پلی پیروول نانولوله کربنی/اکسید کادمیم در بزرگنمایی 500

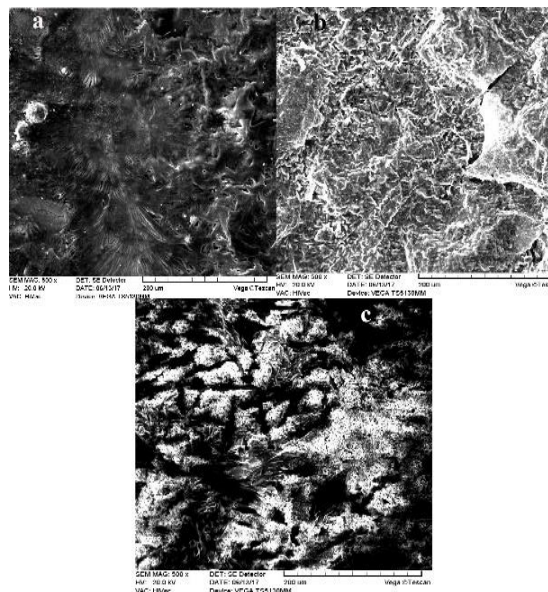


Fig. 8 Scanning electron microscope image in se mode with a magnification of 500 for samples covered at three current densities, a) 2 mA/cm², b) 5 mA/cm² & c) 7 mA/cm² at pH=9 and at the 900 seconds period

شکل 8 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM در مد se با بزرگنمایی 500 را برای سه چگالی جریان پوشش دهی (a) 2mA/cm² (b) 5mA/cm² (c) 7mA/cm² در pH=9 برای یک بازه زمانی 900 ثانیه‌ای

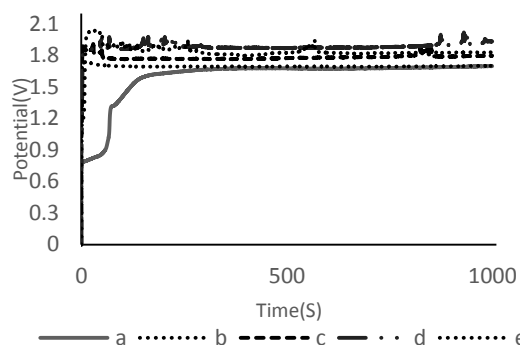


Fig. 9 Potential-Time diagram for electropolymerization: a) pour polypyrrole, polypyrrole CNT/CdO nanocomposite with different percentages b) 0.02% CNT/CdO, c) 0.1% CNT/CdO, d) 0.5% CNT/CdO & e) 1% CNT/CdO

شکل 9 نمودار پتانسیل-زمان مربوط به الکتروپلیمریزاسیون پلی پیروول خالص، پلی پیروول CNT/CdO با درصدهای مختلف (a) پلی پیروول CNT/CdO (b) 0.02% (c) 0.1% (d) 0.5% (e) و 1% CNT/CdO

یافت. همچنین ظرفیت خازن نمونه پوشش داده شده با نانوکامپوزیت مقدار کمتری نسبت نمونه پوشش داده شده با پلی پیرول خالص است که نشانگر یکپارچگی بالاتر و نفوذ کمتر الکترولیت به پوشش نانو کامپوزیتی نسبت به پوشش پلی پیرول خالص است که با بررسی میزان تخلخل و یکنواختی این پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی_روشی مطابق است.

8-3- بررسی ضخامت پوشش‌های تولید شده

بررسی اندازه ضخامت پوشش‌ها با استفاده از مقطع برش و تصویر میکروسکوپ الکترونی_روشی صورت پذیرفت. بدین منظور نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از میکرو برش به دقت به صورت مقطعی بریده شده و از سطح مقطع تصویر میکروسکوپ الکترونی گرفته شد و تصویر حاصله با استفاده از نرم افزار image مورد بررسی قرار گرفت و ضخامت متوسط پوشش‌ها همان گونه که در شکل ۱۳ قابل مشاهده است حدود ۱۲۵.۶ میکرومتر تخمین زده شد.

9-3- بدست آوردن زمان مناسب غوطه‌وری برای انجام آزمون‌های

الکتروشیمیایی

پتانسیل مدارباز مربوط به نمونه فولاد استنلس استیل 304 و نمونه فولادی مذکور با پوشش پلی پیرول خالص غوطه‌ور شده در محلول اسیدکلریدریک نیم مولار با گذشت زمان اندازه‌گیری شد و نتایج حاصل در شکل 14 ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است پتانسیل مدارباز با گذشت زمان برای هر دو نمونه تا حدود 65 دقیقه با کاهش شدید روبه‌رو است و سپس تقریباً ثابت شده و ادامه می‌یابد. لذا از زمان 90 دقیقه غوطه‌وری برای آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد تا پس از آن رفتار خوردگی فلز با کمترین تغییر مواجه باشد.

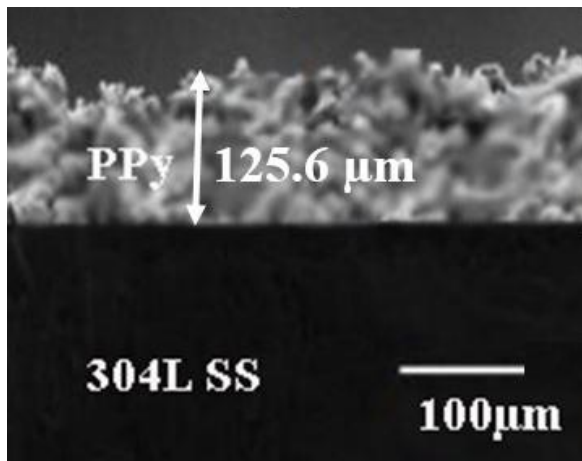


Fig. 13 Image of a scanning electron microscope from a cross section of a sample coated with a nanocomposite

شکل 13 تصویر میکروسکوپ الکترونی-روشی از سطح مقطع نمونه‌ی پوشش داده شده با نانوکامپوزیت

4-نتایج

شرایط بهینه برای ایجاد یک فیلم یکنواخت نانوکامپوزیت پلی پیرول نانولوله کربنی/کادمیم اکسید تعیین شد. در این شرایط پوشش تشکیل شده بر روی فولاد زنگ نزن آستنیتی 304 دارای کمترین تخلخل و بیشترین پیوستگی و یکنواختی بود. بهترین بازسیته برای تشکیل یک فیلم یکنواخت پلی پیرول در pH=9 به دست آمد. در روش اعمال چگالی جریان ثابت، چگالی جریان

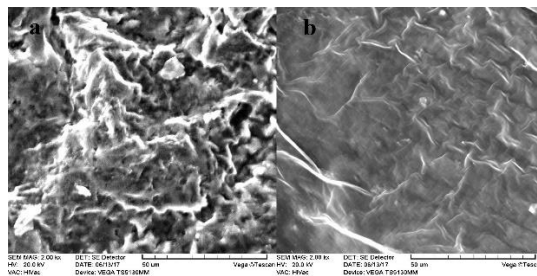


Fig. 11 Scanning electron microscope image in se mode with a magnification of 2000 for samples covered with: a) pour polypyrrole & b) polypyrrole Carbon nanotube/Cadmium Oxide
شکل 11 تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی SEM در مد مربوط به (a) پوشش پلی پیرول خالص و (b) پوشش نانوکامپوزیت پلی پیرول نانولوله کربنی/کادمیم اکسید در بزرگمایی 2000

7-3- بررسی بهینه درصد مواد تقویت کننده نانوکامپوزیت با استفاده از

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

برای دست یابی به درصد بهینه‌ی استفاده از نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با اکسید کادمیم در پوشش نهایی از نمونه‌های پوشش داده شده با پلی پیرول حاوی 0.02، 0.1، 0.5 و 1 درصد وزنی_حجمی نانولوله‌ی کربنی/کادمیم اکسید در محلول نیم مولار اسیدکلریدریک آزمون امپدانس الکتروشیمیایی گرفته شد که نتایج حاصل در شکل 12 آمده است. از مقایسه‌ی نمونه‌ی پوشش داده شده با پلی پیرول خالص در شرایط بهینه و نمونه‌های پوشیده شده با نانوکامپوزیت پلی پیرول نانولوله‌ی کربنی/کادمیم میزان امپدانس بیشتر نمونه‌های نانو کامپوزیتی مشهود است و این موضوع بیانگر بهبود خواص حفاظتی پوشش از خوردگی فولاد است.

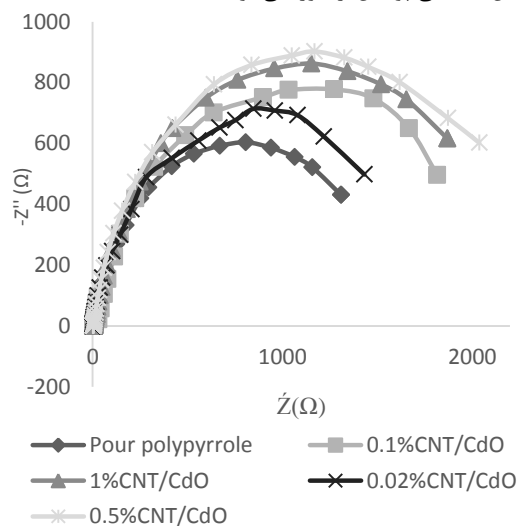


Fig. 12 Nyquist chart for samples coated with pure polypyrrole and polypyrrole containing different percentages of carbon nanotube / cadmium oxide

شکل 12 نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه‌های پوشش داده شده با پلی پیرول خالص و پلی پیرول حاوی درصد‌های مختلف نانولوله کربنی/اکسید کادمیم

بررسی پارامترهای مدار معادل نمونه‌های پوشش داده شده با نانوکامپوزیت در مقایسه با پوشش پلی پیرول خالص در جدول 3 آمده است. به وضوح مشخص است که مقاومت انتقال بار از $1234.1 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ برای نمونه‌ی پوشش داده شده با پلی پیرول خالص به $2038.3 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ برای نمونه‌ی پوشش داده شده با 0.5% وزنی حجمی نانولوله کربنی عامل دار شده افزایش

است تقدیر و تشکر می‌نمایند.

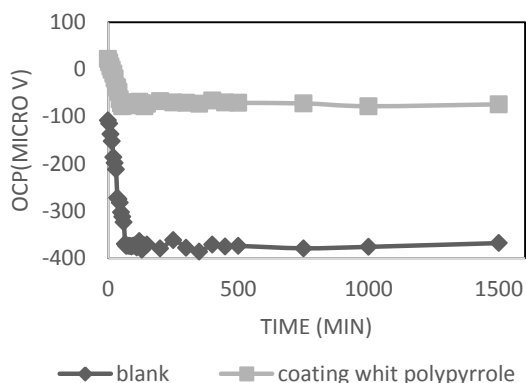


Fig. 14 Open circuit potential diagram in terms of immersion time

شکل 14 نمودار پتانسیل مدار باز بر حسب زمان غوطه‌وری

بهبود برای پوشش دهی $4\text{mA}/\text{cm}^2$ تعیین شد. افزودن نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/کادمیم اکسید به پلی پیرول از طرفی میزان رسانندگی پوشش را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، با در هم تنیدگی نانولوله‌ها و پیوستگی آن‌ها در کل سطح، میزان تخلخل و غیریکنواختی‌های موجود در پلی پیرول را کاهش می‌دهد و در جلوگیری از رسیدن الکترولیت به سطح فلز و نفوذ آن به درون پوشش نقش بسزایی ایفا می‌کند. میزان بهینه تقویت‌کننده‌ی نانولوله کربنی/کادمیم اکسید 0.5% وزنی حجمی محلول پلیمریزاسیون به دست آمد. ضخامت پوشش‌ها با استفاده از تصویر سطح مقطع حدود 125 میکرومتر تخمین زده شد.

5-سیاسگزارى

در پایان محققان از دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان که با حمایت مالی خود نقش مهمی در انجام این تحقیق ایفا کرده

جدول 3 پارامترهای اجزاء مدار معادل بدست آمده از نمونه‌ی شاهد، نمونه‌ی پوشش داده‌شده با پلی پیرول خالص و نمونه‌های پوشش داده‌شده با پلی پیرول حاوی درصدی مختلف نانولوله/ اکسید کادمیم

Table 3 Parameters of the equivalent circuit components obtained from the control, a sample coated with pure polypyrrole and samples coated with polypyrrole containing different percentages of carbon nanotube / cadmium oxide

	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c (\text{f} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_f (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} (\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q		$\text{PE}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} * 100$
					n	Y ($\mu\text{f} \cdot \text{cm}^2$)	
Blank Sample	14.7	--	--	147.5	0.8	$8.27 * 10^{-5}$	--
Pour polypyrrole	12.5	$5.48 * 10^{-8}$	16.45	1234.1	0.89	$26.4 * 10^{-5}$	88.04
0.02% CNT/CdO	11.8	$3.96 * 10^{-8}$	17.69	1432	0.8	$18.8 * 10^{-5}$	89.7
0.1% CNT/CdO	11.12	$4.59 * 10^{-8}$	20.22	1817	0.8	$15.9 * 10^{-5}$	91.88
0.5% CNT/CdO	13.1	$1.49 * 10^{-8}$	23.99	2038.3	0.8	$15.8 * 10^{-5}$	92.76
1% CNT/CdO	12.36	$2.83 * 10^{-8}$	21.48	1870.99	0.8	$19.3 * 10^{-5}$	92.1

Nanocomposites" Ceram. Int., Vol. 40, No. 6, pp. 8013–8020, 2014.

- [11] Hosseini, MG. Bagheri, R. and Najjar, R., "Electropolymerization of Polypyrrole and Polypyrrole-ZnO Nanocomposites on Mild Steel and Its Corrosion Protection Performance" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 121, pp. 3159–3166, 2011.
- [12] Alam, R. Mobin, M. and Aslam, J., "Surface & Coatings Technology Polypyrrole / graphene nanosheets / rare earth ions / dodecyl benzene sulfonic acid nanocomposite as a highly effective anticorrosive coating" Surf. Coat. Technol., Vol. 307, pp. 382–391, 2016.
- [13] Kaushik, BK. and Majumder, MK., "Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects, Analysis and Design, Indian Institute of Technology Roorkee" Springer, Springer New Delhi Heidelberg New York Dordrecht London, Chapter 2, pp. 17-30, 2015.
- [14] Sun, Y. Sun, J. Liu, M. and Chen, Q., "Mechanical Strength of Carbon Nanotube–Nickel Nanocomposites" Nanotechnology, Vol. 18, No. 50, p. 505704(6), 2007.
- [15] Dai, H., "Carbon Nanotubes : Synthesis, Integration, and Properties" Acc. Chem. Res., Vol. 35, pp. 1035–1044, 2002.
- [16] McEuen, PL. and Park, J. Y., "Electron Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes" Mrs Bulletin, Vol.29, No. April, pp. 273-275, 2004.
- [17] Cook, BG. French, W. R. and Varga, K., "Electron Transport Properties of Carbon Nanotube-Graphene Contacts" Appl. Phys. Lett., Vol. 101, No. 15, pp. 10–13, 2012.
- [18] Yao, Z. Kane, C. and Dekker, C., "High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes" Phys. Rev. Lett., Vol. 84, No. 13, pp. 2941–2944, 2000.
- [19] Asli, NA. Shamsudin, MS. Falina, AN. Azmina, MS. Suriani, AB. Rusop, M. and Abdullah, S., "Field Electron Emission Properties of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Deposited on a Nanostructured Porous Silicon Template: The Hidden Role of The Hydrocarbon/Catalyst Ratio" Microelectron. Eng., Vol. 108, pp. 86–92, 2013.
- [20] Tripathi, AK. Jain, V. Saini, K. and Lahiri, I., "Field Emission Response from Multi-Walled Carbon Nanotubes Grown On

- [1] Olad, A. and Naseri, B., "Preparation, Characterization and Anticorrosive Properties of a Novel Polyaniline/Clinoptilolite Nanocomposite" Prog. Org. Coatings, Vol. 67, No. 3, pp. 233–238, 2010.
- [2] Duchet, J. Legras, R. and Demoustier-champagne, S., "Chemical Synthesis of Polypyrrole : Structure – Properties Relationship" Synthetic Metals, Vol. 98, No. July, pp. 113–122, 1998.
- [3] Lu, G. Li, C. and Shi, G., "Polypyrrole Micro and Nanowires Synthesized by Electrochemical Polymerization of Pyrrole in The Aqueous Solutions Of Pyrenesulfonic Acid" Polymer, Vol. 47, pp. 1778–1784, 2006.
- [4] Kamal, MM. and Bhuiyan, AH., "Direct Current Electrical Conduction Mechanism in Plasma Polymerized Pyrrole Thin Films Kamal & Bhuiyan" Synthetic Metals, Vol. 2, No. 2, pp. 1–9, 2014.
- [5] Wang, J. K. Neoh, G. and Kang, E. T., "Comparative Study of Chemically Synthesized and Plasma Polymerized Pyrrole and Thiophene Thin Films" Thin Solid Films, Vol. 446, pp. 205–217, 2004.
- [6] Sharifirad, M. Omrani, A. Rostami, A. A. and Khoshroo, M., "Electrodeposition and Characterization of Polypyrrole Films On Copper" J. Electroanal. Chem., Vol. 645, No. 2, pp. 149–158, 2010.
- [7] Skotheim, TA. and Reynolds, JR., "Handbook of Conducting Polymers, processing and application, CRC Press" Taylor & Francis Group, Vol. II, Chapter 8, Marcel Dekker, New York, pp. 8.1- 8.13, 1997.
- [8] Gholami, M. Ghasemi, A. Loghavi, MM. Behkami, S. and Ahamdi-dokht-faraghe, A., "Preparation of a Miniaturised Iodide Ion Selective Sensor Using Polypyrrole and Pencil Lead : Effect of Double-Coating, Electropolymerisation Time, and Current Density" Chemical Papers, Vol. 67, No. 8, pp. 1079–1086, 2013.
- [9] Tsai, M. Chen, P. and Do, J., "Preparation and characterization of Ppy / Al₂O₃ / Al Used as a Solid-State Capacitor" Journal of Power Sources, Vol. 133, pp. 302–311, 2004.
- [10] Navale, ST. Khuspe, GD. Chougule, M. A. and Patil, VB. "Room Temperature NO₂ Gas Sensor Based on Ppy / A -Fe₂O₃ Hybrid

6-مراجع

- Electrochemically Engineered Copper Foil” *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 187, pp. 39–45, 2017.
- [21] Okuyama, H. Iwata, N. and Yamamoto, H., “Position-Selective Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Application of Electronic-Measuring Nanoprobes” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, Vol. 37, No. 1, pp. 49–53, 2007.
- [22] De Nicola, F. Salvato, M. Cirillo, C. Crivellari, M. Boscardin, M. Passacantando, M. Nardone, M. De Matteis, F. Motta, N. De Crescenzi, M. and Castrucci, P., “100% Internal Quantum Efficiency in Polychiral Single-Walled Carbon Nanotube Bulk Heterojunction/Silicon Solar Cells” *Carbon N. Y.*, Vol. 114, No. 2017, 2017.
- [23] Alimohammadi, V. Sedighi, M. and Jabbari, E., “Experimental Study on Efficient Removal Of Total Iron From Wastewater Using Magnetic-Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes,” *Ecol. Eng.*, Vol. 102, pp. 90–97, 2017.
- [24] Hayati, B. Maleki, A. Najafi, F. Daraei, H. Gharibi, F. and McKay, G., “Synthesis and Characterization of PAMAM/CNT Nanocomposite as a Super-Capacity Adsorbent for Heavy Metal (Ni²⁺, Zn²⁺, As³⁺, Co²⁺) Removal From Wastewater” *J. Mol. Liq.*, Vol. 224, pp. 1032–1040, 2016.
- [25] Xu, D. Li, B. Wei, C. He, YB. Du, H. Chu, X. Qin, X. Yang, Q. H. and Kang, F., “Preparation and Characterization of MnO₂/acid-treated CNT Nanocomposites for Energy Storage with Zinc Ions” *Electrochim. Acta*, Vol. 133, pp. 254–261, 2014.
- [26] Aravindan, N. Sangaranarayanan, M. V., “Influence of Solvent Composition on the Anti-Corrosion Performance of Copper-Polypyrrole (Cu-Ppy) Coated 304 Stainless Steel”. *Progress in Organic Coatings*. 2016 Jun 30; 95:38-45.
- [27] Kumar, A. M. Rajendran, N., “Influence of Zirconia Nanoparticles on the Surface and Electrochemical Behaviour of Polypyrrole Nanocomposite Coated 316L SS in Simulated Body Fluid”. *Surface and Coatings Technology*. 2012 Dec 31; 213:155-66.
- [28] Ruhi, G. Modi, OP. Dhawan, SK., “Chitosan-Polypyrrole-SiO₂ Composite Coatings with Advanced Anticorrosive Properties. *Synthetic Metals*”. 2015 Feb 28; 200:24-39.
- [29] Alam, R. Mobin, M. Aslam, J., “Polypyrrole/Graphene Nanosheets/rare Earth Ions/dodecyl Benzene Sulfonic Acid Nanocomposites as a Highly Effective Anticorrosive Coating”. *Surface and Coatings Technology*. 2016 Dec 15; 307:382-91.
- [30] Ananth, K. P. Nathanael, A. J. Jose, S. P. Oh, T. H. Mangalaraj, D., “a Novel Silica Nanotube Reinforced Ionic Incorporated Hydroxyapatite Composite Coating on Polypyrrole Coated 316L SS For Implant Application”. *Materials Science and Engineering: C*. 2016 Feb 1; 59:1110-24.
- [31] Feng, J. Xiong, S. Qian, Y. and Yin, L., “Synthesis of Nanosized Cadmium Oxide (CdO) as a Novel High Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Influence of Carbon Nanotubes Decoration and Binder Choice” *Electrochim. Acta*, Vol. 129, pp. 107–112, 2014.
- [32] Badawi, A. Al-Hosiny, N. Abdallah, S. Merazga, A. and Talaat, H., “Single Wall Carbon Nanotube/Titania Nanocomposite Photoanodes Enhance The Photovoltaic Performance of Cadmium Selenide Quantum Dot-Sensitized Solar Cells” *Mater. Sci. Semicond. Process*. Vol. 26, No. 1, pp. 162–168, 2014.
- [33] Aeiyaich, S. Aaron, J. J. and Diderot, D., “Of Strongly Adherent Coating on Iron and Mild Steel in Aqueous Media” Vol. 41, No. 1, pp. 1801–1809, 1996.
- [34] Pan, TJ. Zuo, XW. Wang, T. Hu, J. Chen, ZD. Ren, Y. J., “Electrodeposited Conductive Polypyrrole/Polyaniline Composite Film For the Corrosion Protection of Copper Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells”. *Journal of Power Sources*. 2016 Jan 20; 302: 180-8.
- [35] Ruhi, G. Bhandari, H. Dhawan, S. K., “Designing of Corrosion Resistant Epoxy Coatings Embedded With Polypyrrole/Sio 2 Composite”. *Progress in Organic Coatings*. 2014 Sep 30; 77(9):1484-98.

