

سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش الکتروفورزیس

مهرناز مهرجویی^۱، ابوالقاسم نورمحمدی^{۲*} و محمدعلی بهره‌ور^۳

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- دانشکده علوم، گروه فیزیک دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

۳- پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۷/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۹/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۰/۱۴

چکیده

در تحقیق حاضر، نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TiO_2) به کمک راندن سل تیتانیوم به درون کانال‌های قالب، با استفاده از تکنیک الکتروفورزیس (برق‌رانی) سل-ژل، سنتز شدند. برای این منظور سل پایدار با استفاده از پیش مواد ارگانومتالیک تیتانیوم تهیه و با اعمال میدان الکتریکی مستقیم به درون کانال‌های قالب رانده شد تا نانولوله‌ها بر جداره حفرات تشکیل شوند. با سونش شیمیایی حفرات قالب به کمک اسید فسفریک، رشد موفقیت‌آمیز ساختارهای لوله‌ای درون قالب‌ها امکان‌پذیر گردید. پس از انجام عملیات حرارتی ساختار فازی نانولوله‌های تولید شده به کمک بررسی‌های پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی گردید. بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز انرژی پاشیده اشعه ایکس (EDX) نشان دادند که به این طریق آرایه‌هایی از نانولوله‌های TiO_2 با ابعاد و هندسه نسبتاً یکنواخت را می‌توان به روش برق‌رانی درون قالب‌ها رشد داد.

واژه‌های کلیدی: TiO_2 ، نانولوله، قالب اکسید آلومینیوم آنودیک، الکتروفورزیس.

۱- مقدمه

نانومیله‌ها دارای اهمیتی ویژه بوده و در سال‌های اخیر، ساخت و آنالیز آنها، حوزه جذابی چه از دیدگاه تحقیقاتی و چه کاربردی بوده است [۱]. نانوساختارهای اکسید تیتانیوم یا تیتانیا گزینه بسیار مناسبی برای کاربردهای زیست محیطی نظیر تصفیه آب و پساب‌ها هستند. دلیل این مساله رفتار نیمه هادی TiO_2 بویژه زمان باز ترکیب بزرگ حامل‌های آن است. این اکسید همچنین از نظر شیمیایی خنثی و در برابر خوردگی نوری و شیمیایی پایدار است و بعلاوه ماده‌ای کم هزینه است [۲-۴]. توانایی تصفیه آب و پساب‌ها سبب شده که فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 تحت تابش پرتو فرابنفش همواره مورد

امروزه تولید نانوساختارها تبدیل به یکی از خطوط اصلی در فناوری نانو شده است. دلیل این اهمیت بهبود خواص نانوساختار یک ماده در مقایسه با نمونه‌های بالک آن است. این بهبود خواص ناشی از تاثیر ابعاد می‌باشد که از دیدگاه‌های مختلف می‌تواند سبب خواص ماده گردد. کاهش ابعاد تبلور ماده، باعث یکنواختی ساختار و کاهش میزان عیوب درونی می‌گردد که همگی سبب افزایش پارامترهای مهندسی ماده می‌شوند. از این میان، خواص برتر نانوساختارهای تک بعدی (نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها یا

* عهده‌دار مکاتبات: ابوالقاسم نورمحمدی

نشانی: اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه فیزیک

تلفن: ۰۳۱۱-۷۹۳۴۷۱۸، دورنگار: ۰۳۱۱-۷۹۳۴۸۰۰، پست الکترونیکی: a.nourmohammadi@phys.ui.ac.ir

لیتوگرافی الکتروشیمیایی [۱۱]، اچ کردن فوتو-الکتروشیمیایی [۱۲]، سنتز هیدروترمال [۱۳] و فرآیند سل-ژل [۱۴-۱۵] اشاره کرد. ساده‌ترین راه تولید آرایه نانولوله‌های TiO_2 از طریق آندایزینگ فویل‌های تیتانیوم فلزی در الکترولیت HF است. تولید آرایه‌های نانولوله‌ای TiO_2 از این طریق (آندایزینگ مستقیم فویل تیتانیوم) اولین بار در سال ۲۰۰۱ توسط Grimes و همکارانش گزارش شد [۱۰، ۱۶]. وی و همکارانش با بکارگیری آرایه نانولوله‌های TiO_2 به طول $6 \mu m$ بر روی تیتانیوم، به بازدهی تبدیل توان تابشی تا حد $44/5\%$ تحت تابش خورشید شبیه‌سازی شده (مصنوعی) دست یافتند [۱۶]. مشخص است که در این روش بازده پایین است. مهمترین دلیل پایین بودن بازده تبدیل انرژی تابشی خورشید در آرایه‌های نانولوله‌ای TiO_2 تولید شده از طریق آندایزینگ مستقیم، ساختار الکترونی TiO_2 است که قله جذب آن در ناحیه ماورای بنفش واقع است و شیفت موثر آن از راه کنترل پارامترهای آندایزینگ دشوار است. البته تکنیک‌های متعددی برای بهبود ساختار الکترونی نانولوله‌ای TiO_2 تولید شده از طریق آندایزینگ مستقیم پیشنهاد شده است که در آنها از طریق وارد کردن یک آلایش به درون ساختار این نانولوله‌ها سعی در جابجایی قله جذب آنها به ناحیه مرئی شده است: از جمله با عملیات حرارتی نانولوله‌های تولیدی درون اتمسفر از آلایش مورد نظر، لایه‌نشانی سطح نانولوله‌ها پس از آندایزینگ مستقیم با نیم‌رساناهای با گاف کوچک‌تر و اضافه کردن افزودنی به الکترولیت آندایزینگ. اما این روش‌ها محدودیت داشته و معمولا سبب تخریب پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی اکسید تیتانیوم می‌شود [۱۶].

بعلاوه این روش‌ها اغلب پیچیده بوده و کنترل ساختار الکترونی از طریق آنها دشوار است. علاوه بر این برخی از این افزودنی‌ها سمی هستند و از اینرو محدودیت‌های زیست محیطی، عملیات حرارتی نانولوله‌های تولیدی درون این اتمسفرها را مجاز نمی‌داند. تحقیقات دیگر نیز به روشنی نشان داده‌اند که بازده قطعات فوتوکاتالیست تولید شده از چنین نانولوله‌های تیتانیا وابستگی شدیدی به عوامل متعددی نظیر مورفولوژی نانولوله، هندسه فوتوکاتالیست و شرایط آماده‌سازی فیلم نظیر فرآیند

توجه بوده و تولید نانوساختارهای این ماده به شکل فوتوکاتالیست مورد بررسی فراوان قرار گرفته است [۷-۵]. از جمله نانوساختارهای مطرح برای این کاربرد، توری‌های TiO_2 متخلخل هستند که با عبور سیال آلوده از سطح آغشته به ماده فوتوکاتالیست امکان تصفیه آب و پساب‌ها در آن محقق می‌شود. البته از دیدگاه نظری مشخص شده که توری‌های TiO_2 متخلخل به دلیل جهت‌گیری تصادفی و نانوساختارهای نامنظم کارایی محدودی خواهند داشت. پنداشته می‌شود که با جایگزینی توری TiO_2 قدیمی دارای جهت‌گیری تصادفی با نانوساختارهای منظم متشکل از نانولوله‌ها و میله‌های دارای جهت‌گیری عمود بر زیرلایه، انتقال بار بهبود یافته و سبب بهبود کارایی قطعه خواهد شد. نانومواد تک بعدی TiO_2 نظیر نانولوله‌ها و میله‌های آن به دلیل قابلیت فوق‌العاده فوتوالکتروشیمیایی و ویژگی‌های انتقال بار این فرم، به صورت خاص مورد توجه قرار گرفته‌اند و بر این مبنا تلاش فراوانی برای تولید آنها صورت گرفته است. مزیت بسیار مهم تولید اکسید تیتانیوم به صورت نانولوله نسبت به نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها سطح ویژه فوق‌العاده بالا نانولوله‌ها است. این مزیت سبب می‌شود که نانولوله‌های TiO_2 مواد تک بعدی بسیار مناسبی برای ساخت کاتالیست در ابعاد نانومتری باشند، زیرا میزان حساسیت و کارایی هر ماده کاتالیست مستقیما با سطح ویژه نهایی آن مرتبط است. این مزیت سبب شده که در سال‌های اخیر تلاش بسیاری جهت ساخت نانولوله‌های اکسید تیتانیوم انجام گیرد و کاربردهای جدیدی نیز به طور بالقوه برای آنها پیشنهاد شود [۸، ۹]. البته سطح ویژه نانولوله‌ها قطعا کمتر از نانوذرات مشابه است. اما کاربرد نانوپودرهای فوتوکاتالیست مشکلات عدیده‌ای را بوجود آورده است زیرا به دلیل کوچکی ذرات نانوپودرهای مذکور را پس از انجام فرآیند فوتوکالیستی از آب نمی‌توان به آسانی جدا کرد که در نتیجه تصفیه آب سبب آلودگی آن خواهد شد [۷]. در حالیکه نانولوله‌های تیتانیا را می‌توان بر روی یک بستره (زیرلایه) یا درون قالب رشد داد [۱۰]. روش‌های تولید گوناگونی برای شکل دادن انواع نانوساختارهای تک بعدی TiO_2 با شکل‌هایی نظیر نانولوله، نانوسیم و نانومیله بکار گرفته شده‌اند. به عنوان نمونه می‌توان به اکسیداسیون آندی [۱۰]،

در پژوهش حاضر هدف ساخت نانولوله‌های TiO_2 آنتاز در قالب‌های اکسید آلومینیوم (آلومینا) آندیک نانومتخلخل می‌باشد. از روش انباشت برقرانی جریان مستقیم (DC electrophoresis) برای ساخت نانولوله‌ها استفاده شده است. روش انباشت برقرانی کارآیی مناسبی جهت ساخت لایه‌های نازک یا ضخیم از ترکیبات مختلف از خود نشان داده است. مشخص شده که به این روش می‌توان لایه‌هایی با چگالی، ضخامت و کیفیت بهتر از روش‌های معمول سل-ژل تولید نمود. اما معمولاً روش انباشت برقرانی باعث تشکیل نانومیله‌ها می‌شود و از این روش تاکنون جهت تولید نانومیله‌ها و نانوسیم‌های اکسیدی ساده و یا پیچیده استفاده گردیده است [۲۹]. اما اینگونه که مشخص شده است پژوهش حاضر اولین تجربه موفق است که در آن سنتز نانولوله‌های TiO_2 درون قالب‌های آلومینای آندیک از طریق راندن سل TiO_2 به درون کانال‌های قالب، با استفاده از تکنیک برقرانی سل-ژل، انجام شده است و سایر تلاش‌های کاربرد این تکنیک برای قالب‌های آلومینای آندیک گزارش موفقیت به همراه نداشته و در تنها مرجع موجود تکنیک دیگری بکار گرفته شده است.

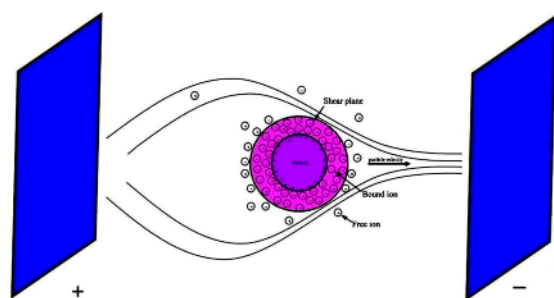
۲- فعالیت‌های تجربی

برای رشد نانولوله‌های آنتاز تیتانیا ابتدا قالب‌هایی از جنس اکسید آلومینیوم نانومتخلخل تهیه گردید. برای تهیه قالب‌ها از آندایزینگ دو مرحله‌ای استفاده شد. برای این منظور فویل‌های خلوص بالای شرکت مرک (۹۹/۹۲٪) و فویل‌های تجاری متداول مورد استفاده قرار گرفتند. سطح فویل‌ها ابتدا به کمک متانول و استون چربی‌زدایی شد و درون مخلوطی از اسید کلریدریک و اسید نیتریک به صورت شیمیایی تمیز گردید. سپس فویل‌ها در یک اتمسفر خنثی نظیر نیتروژن و در دمای $500^\circ C$ به مدت ۴ ساعت حرارت داده شدند تا دانه‌های درون فویل‌های آلومینوم رشد کرده محیط یکنواخت‌تری جهت تشکیل حفرات بدست آید. پس از عملیات حرارتی، سطح فویل‌ها به کمک مخلوطی از اسید فسفریک و اسید سولفوریک به روش الکتروشیمیایی پولیش داده شد تا زبری سطح آنها کاهش یافته و بیش از پیش جهت رشد منظم حفرات

اصلاح سطح دارد [۲۵-۱۷] که نشان دهنده بستگی ساختار الکترونی TiO_2 به این عوامل است. از اینرو در حالیکه به دلیل هزینه کمتر، هنوز حجم زیادی از تحقیقات بر روی آندیزه کردن مستقیم فلز تیتانیوم متمرکز شده‌اند، تولید آرایه‌های نانولوله‌های TiO_2 از طرق دیگر روز به روز مورد توجه بیشتر قرار گرفته است. در این میان، راهکارهای ساده‌تر نظیر رشد از محلول، توانایی بسیاری را نشان داده‌اند [۲۶]. یک راهکار مناسب رشد از محلول که برای تولید نانولوله یا میل‌ها استفاده می‌شود روش‌های مرتبط با ساخت قالب است. معمولاً این روش شامل تولید یک قالب نانومتخلخل، پر کردن آن با ماده مورد نظر و سپس حذف انتخابی قالب برای بدست آوردن نانوساختار حاصل می‌باشد. از مهمترین قالب‌های نانومتخلخل اکسید آلومینیوم آندیک است. گرچه تولید بسیاری از قالب‌های دارای حفرات نانومتری در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است، اما استفاده از آلومینیوم آندایز شده می‌تواند باعث دستیابی به مسیری کم هزینه شود که برای رسیدن به شرایط مطلوب و قابل کنترل اندازه حفره و شکل بسیار تطبیق پذیر است. ضمن اینکه بررسی‌ها نشان می‌دهد که نشان دادن TiO_2 بر روی Al_2O_3 سبب بهبود خواص فوتوکاتالیزوری آن شده است. شاهد این مساله گزارش Xu و همکارانش است که پیش از این منتشر شده است [۲۷].

آندایزینگ الکتروشیمیایی آلومینیوم در یک محلول آبی اسیدی منجر به رشد فیلم اکسید آلومینیوم بر روی سطح زیرلایه آلومینیوم می‌شود. تحت شرایط مناسب، آلومینا داربست بسیار منظمی را تشکیل می‌دهد که دارای آرایه‌ای از حفره‌های استوانه‌ای نانوساختار عمود بر زیرلایه آلومینیومی است. قطر حفره و نسبت لاغری (نسبت طول به قطر) این قالب را می‌توان به سادگی و با تنظیم شرایط آندایزینگ کنترل نمود. در نتیجه امکان تولید نانولوله‌هایی با قطر و نسبت لاغری توسط این قالب‌ها به سادگی امکان پذیر می‌نماید. TiO_2 دارای فرم‌های بلورین مختلف است. در این میان، فرم بلورین آنتاز کارایی بیشتری در کاربردهای فوتوکاتالیستی از خود نشان داده است [۲۸]. به این دلیل در بسیاری از کاربردهای فوتوکاتالیستی از این ماده برای تصفیه آب و پساب‌ها استفاده می‌شود.

هم چسبیدگی و انعقاد محلول می‌گردد. در تکنیک انباشت برقرانی جریان مستقیم، با وارد نمودن دو الکترود موازی به درون محلول سل و اعمال یک میدان الکتریکی خارجی ما بین آن دو، سبب به حرکت در آمدن این آرایه دو لایه‌ای باردار می‌شویم. از اینرو به دلیل کاربرد دو الکترود موازی، انباشت برقرانی جریان مستقیم دارای تفاوت فراوان با انباشت برقرانی جریان متناوب می‌باشد. شماتیک انجام این تکنیک در شکل ۱ نمایش داده شده است.



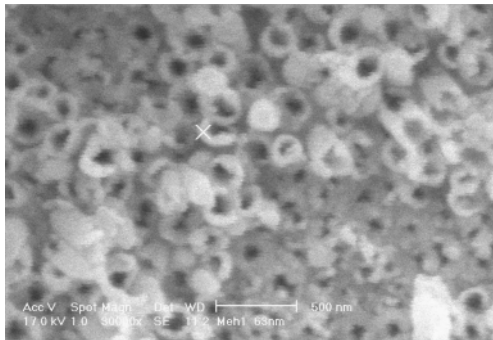
شکل ۱: شماتیک تکنیک انباشت برقرانی سل جریان مستقیم نشان دهنده حرکت ساختار دو لایه به همراه ذره باردار معلق درون محلول در اثر اعمال میدان الکتریکی.

مواد اولیه مورد استفاده در این کار ۱۷ ml تترابوتیل اورتوتیتانیا، ۲۲/۹ ml اسید استیک گلاسیال، ۵/۲ ml استیل استن، ۵۱/۲ ml اتانول، ۳/۱ ml اتیلن گلیکول و ۹ ml آب دی‌یونیزه می‌باشد که در ابتدا تترابوتیل را به اسید استیک اضافه کرده سپس آب و اتانول و استیل استن و سپس اتیلن گلیکول را اضافه کرده و به خوبی به هم می‌زنیم تا واکنش انجام گردد. سپس سل به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داد شد تا سل شفاف حاصل شود. برای لایه‌نشانی به روش انباشت برقرانی، گام اول پایدار کردن ذرات معلق درون محلول بود تا بتوان آنرا بر روی الکترود مورد نظر نشانند و از منعقد شدن محلول سل ممانعت کرد. از اینرو ابتدا به کمک pH اسیدی سل، بار سطحی مثبت بر سطح نانوخوشه‌های حاوی تیتانیوم درون سل ایجاد گردید. سپس نگهدارنده حاوی قالب (نگهدارنده از جنس فولاد زنگ‌نزن) در محل الکترود منفی (کاتد) مستقر و به عنوان الکترود مثبت نیز از یک الکترود فولاد زنگ‌نزن دیگر استفاده گردید. ولتاژ برقرانی از یک

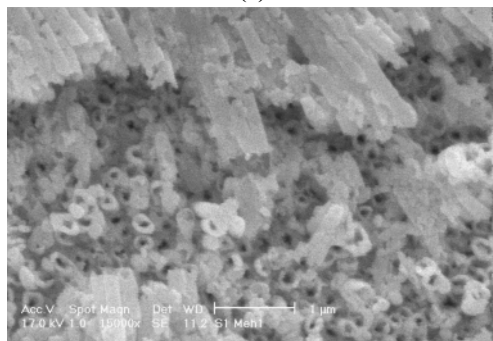
یکنواخت گردد [۲۹]. اندازه‌گیری‌هایی که توسط میکروسکوپ نیروی اتمی بر روی فویل‌های متداول به عمل آمد نشان داد که برای سطحی با ابعاد ۵×۵ که زبری آن پیش از پولیش در حد ۱ μm بوده زبری پس از پولیش به میزان ۳۰ nm کاهش یافته است. فویل‌های آلومینیومی سپس توسط الکترولیت اسید فسفریک (۱۰ wt.%) و درون یک سلول سرد که دمای الکترولیت را در دمای ۱ °C ثابت نگه می‌داشت آندیزه شدند.

از یک ولتاژ DC جهت آندایزینگ فویل استفاده گردید. پس از انجام مرحله اول آندایزینگ لایه اکسید آلومینیوم تشکیل شده درون مخلوطی از اسید کرومیک (۱/۸ wt.%) و اسید فسفریک (۶ wt.%) حل گردید تا بستر مناسبی برای رشد حفرات در مرحله دوم آندایزینگ فراهم گردد [۳۰]. نازک‌سازی لایه سدی (حایل) به روش شیمیایی و به کمک محلول ۵ wt.% اسید فسفریک و در دمای اتاق و در مدت زمان ۲-۳ ساعت انجام شد. پس از نازک‌سازی به منظور ایجاد هدایت الکتریکی بین الکترود و دیواره حفره‌ها یک لایه نازک (~۱۰۰ nm) از طلا، نقره، آلومینیوم یا مس روی کف قالب به روش تبخیر حرارتی/کندوپاش لایه‌نشانی شد. انتخاب فلز لایه‌نشانی شده به عنوان الکترود بر مبنای پارامترهایی مانند نوع رسانندگی مورد نیاز و دمای عملیات حرارتی صورت گرفت. درون یک محلول کلوئیدی (سل) نانوخوشه‌هایی حاوی ترکیب استوکیومتریک ماده وجود دارد که دارای بار الکتریکی سطحی شده‌اند. این بار الکتریکی سطحی به دلایلی متعدد و در خلال واکنش‌های هیدرولیز و چگالش محلول ایجاد می‌گردد. برهمکنش این بار سطحی که در تمام نانوخوشه‌ها وجود دارد با سایر بارهای الکتریکی آزاد درون محلول، سبب تشکیل یک ساختار دو لایه از یون‌ها در اطراف ذرات معلق در محلول می‌گردد که به لایه‌های نفوذ (لایه گوی) و لایه استرن معروف می‌باشند. این لایه شامل یون‌هایی است که کاملاً به ذره متصل‌اند و یون‌هایی که کاملاً به ذره متصل نیستند و می‌توانند با محیط مبادله شوند. پایداری الکترواستاتیکی یک محلول کلوئیدی گویا به این ساختار باردار وابسته است، زیرا بار الکتریکی مجموع این ساختار سبب دافعه میان ذرات و مانع از به

یافته پس از حل شدن قالب به طور مشهود از آن بیرون زده است. در شکل بخوبی مشخص است که در اینجا آرایه‌ای از نانولوله‌ها تولید شده که به صورت کاملاً فشرده قالب مورد استفاده را پر نموده است. از این لحاظ به نظر



(a)



(b)

شکل ۲: (a) تصویر SEM آرایه نانولوله‌های TiO_2 رشد داده شده به روش برق‌رانی جریان مستقیم و (b) تصویر SEM نانولوله‌های TiO_2 در بزرگنمایی کمتر.

می‌رسد که روش انباشت برق‌رانی جریان مستقیم کارآیی کافی را جهت ساختارهای لوله‌ای با ترکیب TiO_2 و با استفاده از قالب‌های آلومینایی نانومتخلخل دارا می‌باشد. قطر خارجی متوسط نانولوله‌های تولید شده در حدود ۴۳ nm است که بخوبی با ابعاد کانال‌های قالب مورد استفاده در اینجا شکل ۲a که قبل از انجام لایه‌نشانی، انتهای حفرات آن باز شده است همخوانی دارد. همچنین اگرچه به دلیل سونش طولانی مدت، قالب مورد استفاده شدیداً در عامل سونش حل شده است، اما بقایای قالب را بصورت دیواره‌هایی جداکننده مابین نانولوله‌های تولید شده همچنان می‌توان در بسیاری از نقاط تشخیص داد. انباشت در ولتاژ ۳ V به مدت ۱۰ دقیقه انجام گرفته و سپس قالب پر شده خشک و در دمای $450^\circ C$ پخت شده است. جهت بررسی‌های میکروسکوپی، قالب مورد استفاده

منبع ولتاژ DC به سلول آرایه اعمال و جریان برق‌رانی اندازه‌گیری گردید. پس از اتمام انباشت، قالب و پایه از سل تیتانیوم خارج و باقیمانده سل توسط یک تیغه تیز از سطح آن تمیز گردید. سپس قالب به همراه نگهدارنده درون یک خشک‌کن در دمای $100^\circ C$ در طول شب خشک گردید تا آب و حلال به تدریج از سل خارج و سل تبدیل به ژل گشته و لایه جامدی درون حفرات قالب تشکیل شود. پس از خشک شدن، قالب حاوی ژل تیتانیوم از نگهدارنده خارج و برای تبلور فاز آاناتاز از ماده آمورف TiO_2 ، قالب حاوی ژل عملیات حرارتی گردید تا فاز آاناتاز TiO_2 در آن متبلور گردد.

۲-۱- آنالیزهای انجام شده

برای آنالیز نانولوله‌های تولید شده، ابتدا ترکیب فازی نانولوله‌های رشد داده شده پس از عملیات حرارتی با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس Philips PW 3040 با پرتو CuK_{α} در ولتاژ ۵۰ kV و جریان ۲۵۰ mA (XRD) ارزیابی گردید. سپس ساختار نانومتخلخل غشاهای اکسید آلومینیومی تولید شده و مورفولوژی نانولوله‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت فیلیپس (Philips) از کشور هلند با مدل XL30 مشخص گردید. همچنین ترکیب نانولوله‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز انرژی پخشان اشعه ایکس (EDX) بررسی گردید.

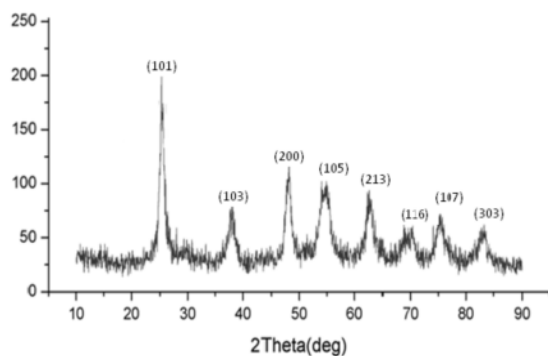
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نانولوله‌های اکسید تیتانیوم

شکل ۲a تصویر SEM آرایه‌ای از نانولوله‌های TiO_2 را نشان می‌دهد که درون یک قالب آلومینایی نانومتخلخل و به روش برق‌رانی جریان مستقیم نشان داده شده‌اند. ساختار توخالی این ذرات بخوبی در شکل مذکور قابل مشاهده است.

جهت بررسی‌های میکروسکوپی، قالب مورد استفاده پس از پخت ابتدا بر روی یک پایه شیشه‌ای نصب و سپس سونش (اچ) شیمیایی شده است. سونش شیمیایی قالب به کمک محلول ۵ wt.% سود سوزآور و در دمای اتاق و در مدت زمان طولانی صورت گرفته که در نتیجه ساختار رشد

حضور فازهای بروکیت یا آناتاز در نمونه محتمل است. همانگونه که در این شکل به خوبی مشاهده می‌شود تشکیل TiO_2 با فاز مطلوب آناتاز در دمای $450^\circ C$ بوسیله بررسی XRD تایید می‌شود و خطوط پراش نشان دهنده تشکیل فاز اکسید تیتانیوم آناتاز به صورت فاز غالب درون نمونه می‌باشد و اثری از تشکیل فاز محتمل بروکیت در نمونه مشاهده نمی‌شود (طبق کارت شماره (۰۵۶۲-۰۰۱-۰۰) مربوط به آناتاز). لازم به ذکر است که فاز آناتاز فاز شبه پایدار TiO_2 می‌باشد برخلاف فاز روتایل که پایدارترین فاز این ماده است. اما در دمای پایین عملیات حرارتی این فاز از TiO_2 آمورف متبلور می‌شود. جزئیات بیشتر شرایط عملیات حرارتی ژل تیتانیوم پیشتر گزارش شده است [۳۱]. اندازه متوسط بلورکهای TiO_2 تولید شده پس از عملیات حرارتی ژل در دمای $450^\circ C$ با استفاده از رابطه شرر محاسبه و حدود 16 nm بدست آمد. کاربرد رابطه شرر به عنوان یک آنالیز تقریبی برای اندازه متوسط بلورکها در نانومیلها یا نانوسیمها متداول است [۱۵].



شکل ۳: طیف پراش اشعه X پس از پخت در دمای $450^\circ C$ تمام پیکها متعلق به فاز آناتاز اکسید تیتانیوم است.

۳-۳- شکل گیری نانولوله‌ها

شکل‌گیری نانولوله‌ها در این پژوهش به روش انباشت برقرانی جریان مستقیم انجام شد. استفاده از این تکنیک نیازمند آماده‌سازی قالب پیش از انباشت ماده بود. مهمترین بخش آماده‌سازی قالب حذف یا نازک‌سازی لایه سدی (حایل) است که از لحاظ الکتریکی نارسانا است و

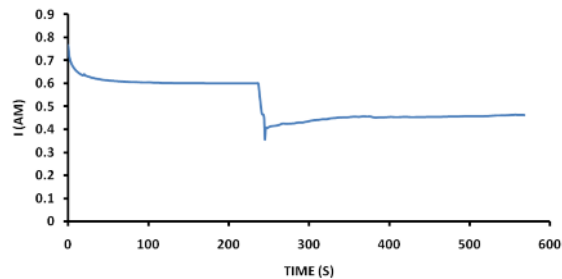
در نمونه شکل ۲، پس از پخت، ابتدا بر روی یک پایه شیشه‌ای نصب و سپس سونش شیمیایی شده است. سونش شیمیایی قالب به کمک محلول $5\text{ wt.}\%$ سود و در دمای اتاق و در مدت زمان ۱۵ تا ۲۰ دقیقه صورت گرفته است. ساختار توخالی و لوله مانند این ذرات به خوبی در شکل قابل مشاهده است. جهت بررسی کارایی روش انباشت برقرانی جریان مستقیم در تولید ساختارهای لوله‌ای TiO_2 ، محدوده گسترده‌تری از قالب حاوی نانولوله‌های تولید شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲b تصویر SEM نمونه شکل ۲a را در بزرگنمایی کمتر نمایش می‌دهد. دیده می‌شود که تقریباً تمامی کانال‌های قابل مشاهده در این تصویر با آرایه‌ای از نانولوله‌های TiO_2 پر شده است. علاوه بر این حالت توخالی این آرایه به خوبی در کل ناحیه قابل مشاهده قابل تشخیص است که نشان می‌دهد نانولوله بدست آمده است و نانومیله یا نانوسیم تشکیل نشده است.

۲-۳- داده‌های پراش اشعه X

به دلیل کاربرد پیش مواد ارگانومتالیک حاوی کربن، فرآیند پخت ویژه‌ای جهت زینترینگ نانولوله‌های رشد داده شده به کار گرفته شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای $450^\circ C$ حرارت داده شدند تا زمان کافی برای سوختن کامل اجزای آلی وجود داشته باشد و از تشکیل ساختار فازی مورد نظر اطمینان حاصل گردد. نمونه‌ها بعلاوه پس از اتمام پخت در اتمسفر هوا و تا دمای اتاق، درون کوره پخت خنک گردیدند.

پس از پخت، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌ها جهت شناسایی دقیق‌تر ترکیب و ارزیابی تاثیر فرآیند تولید بر ساختار فازی نانولوله‌های تولید شده انجام گرفت. در عین حال همانگونه که پیشتر اشاره شد، چون نانوساختارهای تک بعدی اکسید تیتانیوم آناتاز ماده بسیار مناسب برای کاربردهای کاتالیستی است، هدف اصلی در اینجا رشد نانولوله‌های تک فاز آناتاز بود. شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه را پس از عملیات حرارتی ژل در دمای $450^\circ C$ نشان می‌دهد که شناسایی تمامی پیکها در آن بر مبنای کارت‌های استاندارد JCPDS هر یک از آنها صورت گرفته است. با توجه به دمای عملیات حرارتی

خواهد شد. مشاهده شد که به کمک قالب‌های آلومینایی آنودیک می‌توان، تحت شرایطی، از روش انباشت برقرانی جهت تولید ساختارهای لوله‌ای استفاده نمود.



شکل ۴: تغییرات جریان برق رانی برحسب زمان تحت ولتاژ ثابت ۷ V~

بررسی‌های ریزساختاری انجام شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز مشخص گردید که این روش منجر به حصول ساختارهای لوله‌ای یکنواخت در طول دیواره‌های قالب می‌شود. این مساله به خوبی نشان می‌دهد که در خلال تشکیل لایه، تبادل الکترونی میان ذرات باردار درون سل و سطح داخلی حفرات قالب (همزمان در تمامی طول حفره) وجود داشته و انباشت از کف حفره قالب شروع نشده است زیرا در غیر اینصورت منجر به رشد میله مانند می‌گردید. به عبارت دیگر (با توجه به ماهیت اکسیدی) به نظر می‌رسد که سطح داخلی حفرات قالب آلومینایی نظیر یک نیمه هادی عمل کرده است.

باید توجه داشت که نانولوله‌ای که ابتدا از سل تیتانیوم بر روی دیواره قالب تشکیل می‌شود غیربلوری (آمورف) است. در روش الکتروفورزیس، لایه از طریق نشاناندن نانوخوشه‌های تشکیل شده درون سل بر روی یک زیرلایه تولید می‌شود که این نانوخوشه‌ها غیربلوری‌اند.

از اینرو ماده رشد یافته پس از رشد باید عملیات حرارتی شود تا ساختار بلورین مورد نظر متبلور شود. انتظار می‌رود رشد درون قالب سبب رشد ترجیحی برخی جهت‌های بلورین در نانولوله‌های رشد داده شده گردد. اما در بررسی‌های انجام شده توسط گروه محققین حاضر هنوز رابطه‌ای میان ساختار بلورین نهایی ماده با امکان رشد ساختار لوله مانند از سل یافته نشده است.

از جمله تاکنون رشد ساختار لوله مانند در پروسکاپت‌های

مانع تبادل الکترون می‌شود. از آنجا که این لایه در اکسید آلومینیوم نسبت به دیگر بخش‌ها چگال‌تر و خالص‌تر است سرعت انحلال و نازک‌سازی آن در مقایسه با دیگر قسمت‌های لایه اکسیدی کندتر خواهد بود. لایه سدی به روش شیمیایی و به کمک محلول ۵ wt.% اسید فسفریک و در دمای اتاق نازک شد. مشاهده شد برای آنکه رشد نانولوله اتفاق افتد مدت زمانی که در این شرایط باید برای حذف یا نازک‌سازی لایه سدی انتخاب شود، بازه ۲-۳ ساعت است. پس از تهیه قالب، سل تیتانیوم تهیه شده را در این کار از طریق اعمال مقادیر مختلف ولتاژ برقرانی به درون حفرات قالب رانده شد. در نتیجه این عمل امکان رشد نانولوله‌ها در ولتاژهای برقرانی کوچک ($V \leq 4$) و در طی بازه زمانی ~ 10 min امکان‌پذیر گردید. هنگام اعمال ولتاژهای برقرانی بالاتر ($V \sim 4$) افت و خیزهای بزرگی در جریان الکتریکی عبوری مشاهده شد و فرآیند برقرانی ناپایدار گردید. علاوه بر این هیچگونه رشدی هم در این مقدار مشاهده نشد و بررسی‌های فراوانی که بر روی قالب انباشت شده انجام گرفت هیچ اثری از رشد نانولوله را آشکار نکرد. شکل ۴ نموداری از تغییرات جریان برقرانی برحسب زمان را تحت ولتاژ برق رانی ثابت ۷ V~ نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود در ابتدا کاهش سریعی در شدت جریان در مراحل ابتدایی رشد وجود دارد. اما در ادامه کاهش یکنواخت در جریان مشاهده می‌گردد. در برقرانی تحت ولتاژ ثابت پتانسیل میان الکترودها را ثابت می‌گیریم. اما در ارتباط با لایه‌های اکسیدی، با افزایش رشد لایه و در نتیجه افزایش مقاومت الکتریکی آن، افت پتانسیل درون لایه رشد داده شده افزایش و میدان برق رانی موثر پیوسته کاهش می‌یابد. همین اتفاق برای جریان برقرانی نیز می‌افتد. رشد نانومیله‌های TiO_2 به روش انباشت برقرانی جریان مستقیم و با استفاده از قالب‌های نانومتخلخل آلومینایی پیش از این گزارش شده است [۲۸]. اما آنگونه که اشاره شد این اولین پژوهش بوده که در آن نانولوله‌های TiO_2 به کمک راندن سل TiO_2 به درون کانال‌های قالب، با استفاده از تکنیک برقرانی مستقیم سل-ژل، سنتز شده است. از این طریق امکان تولید نانولوله‌های با کیفیت و با سطح ویژه بالا درون قالب جهت کاربردهای مختلف ممکن

مراجع

- [1] J.F. Scott, *Science*, **315**, 2007, 954.
- [2] A.L. Linsebigle, G.Q. Lu, J.T. Yates, *Chemical Reviews*, **95**, 1995, 735.
- [3] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A. Beenackers, *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, **77**, 2002, 102.
- [4] D. Devilliers, *Energeia*, **17**, 2006, 1.
- [5] J. Kumar, A. Bansal, *J. Chem. Tech. Res.*, **2**, 2010, 1547.
- [6] C.C. Liu, Y.H. Hsieh, P.F. Lai, C.H. Li, C.L. Kao, *Dyes Pigments*, **68**, 2006, 191.
- [7] J.H. Xu, W.L. Dai, J. Li, Y. Cao, H. Li K. Fan, *J. Photoch. Photobio. A*, **195**, 2008, 284.
- [8] T.P. Giang, T.N. Tran, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 2012, 015008.
- [9] Y.S. Chen, J.C. Crittenden, S. Hackney, L. Sutter, D.W. Hand, *J. Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2005, 1201.
- [10] D.W. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, *J. Mater. Res.*, **16**, 2001, 3331.
- [11] S.Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, K. Kurashima, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2005, 8035.
- [12] H. Masuda, K. Kanezawa, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, T. Sugiura, H. Minoura, K. Nishio, *J. Advanced Materials*, **15**, 2003, 159.
- [13] W.Z. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **19**, 2004, 417.
- [14] T.S. Kang, A.P. Smith, B.E. Taylor, M.F. Durstock, *Nano Lett.*, **9**, 2009, 601.
- [15] A. Sadeghzadeh, M. Sasani, F. Hajiesmaeilbaigi, S. Mirdamadia, K. Katagiric, K. Koumoto, *J. Mater. Sci.*, **43**, 2008, 5924.
- [16] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 2006, 2011.
- [17] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **18**, 2003, 2588.
- [18] Q. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **20**, 2005, 230.
- [19] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Nano Lett.*, **5**, 2005, 191.
- [20] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.A. Latempa, A. Fitzgerald, C.A. Grimes, *J. Phys. Chem.*, **110**, 2006, 16179.
- [21] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *J. Nano Lett.*, **6**, 2006, 215.
- [22] S.H. Kang, J.Y. Kim, Y. Kim, H.S. Kim, Y.E. Sung, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2007, 9614.
- [23] K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner, A. Frank, *J. Nano Lett.*, **7**, 2007, 69.
- [24] K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A. Frank, *J. Nano Lett.*, **7**, 2007, 3739.
- [25] D. Kuang, J. Brillet, P. Chen, M. Takata, S. Uchida, H. Miura, K. Sumioka, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *ACS Nano*, **2**, 2008, 1113.
- [26] X. Feng, K. Shankar, O.K. Varghese, M. Paulose, T. Latempa, C.A. Grimes, *J. Nano Lett.*, **8**, 2008, 3781.
- [27] S. Xu, X. Zhang, J. Ng, D.D. Sun, *Water Science & Technology*, **9**, 2009, 39.
- [28] A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1996, 13655.
- [29] S.J. Limmer, T.P. Chou, G.Z. Cao, *J. Mater. Sci.*, **3**, 2004, 895.

اکسیدی نیز پیش از این توسط گروه محققین حاضر گزارش شده است [۳۷-۳۲] و بعلاوه توسط محققین همکار نویسندگان مقاله در پروسکایت تتراگونال $PbTiO_3$ بخوبی مشاهده شده است [۳۸]. همچنین رشد ساختار لوله مانند اخیرا در ترکیبات فلزی نیز مشاهده شده که اینک توسط گروه محققین حاضر تحت بررسی است.

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، نانولوله‌های TiO_2 به روش برق‌رانی و با استفاده از قالب‌های نانومتخلخل آلومینایی با موفقیت تولید گردیدند. از بررسی شرایط رشد چنین به نظر می‌رسد که امکان‌پذیری رشد ساختار لوله‌ای به روش برق‌رانی درون این قالب‌ها، نشان دهنده رفتار نیمه هادی آلومینایی آندیک می‌باشد.

قالب‌ها از طریق آندایزینگ فویل‌های آلومینیوم تقریباً خالص (۹۹/۷٪) تولید گردیدند. سل پایدار TiO_2 دارای pH اسیدی با استفاده از بوتوکساید تیتانیوم تهیه و از یک میدان الکتریکی DC جهت راندن سل TiO_2 به درون حفرات قالب استفاده شد. تاثیر شرایط تهیه الکتروود از قالب آلومینایی، به ویژه نحوه بازکردن انتهای حفرات آن، در امکان‌پذیری و کیفیت رشد ساختار لوله‌ای به روش برق‌رانی بررسی و شرایط مناسب آن تعیین گردید. مشاهده شد باید لایه سدی به روش شیمیایی و به کمک محلول ۵ wt.% اسید فسفریک به مدت ۲-۳ ساعت نازک شود و برای رشد نانولوله‌ها ولتاژهای برق رانی کوچک ($V \leq 4$) و در طی بازه زمانی ۱۰ min ~ استفاده گردد.

بررسی‌های ریزساختاری انجام گرفته، نشان دهنده مناسب بودن تکنیک برق‌رانی جریان مستقیم جهت پر کردن مؤثر کانال‌ها در یک فرآیند رشد بر پایه قالب می‌باشد.

تصاویر SEM قالب‌های آلومینایی نانومتخلخل که به روش شیمیایی نازک شده بودند نیز رشد مؤثر ساختارهای لوله‌ای TiO_2 را تایید نمودند.

سپاسگزاری

مولفین مراتب سپاس خود را از واحد تحصیلات تکمیلی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد و پژوهشگاه مواد انرژی به خاطر حمایت از این پژوهش اعلام می‌دارند.

- [36] A. Nourmohammadi, S. Schulze, M.A. Bahrevar, M. Hietschold, "Growth of lead zirconate titanate nano-sized tubes", *Proc. of the 16th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, Nara, Japan, 2007.
- [37] A. Nourmohammadi, M.A. Bahrevar, K. Ahmadi, M. Hietschold, "*Proc. of the 2nd Conference on Nanostructures (NS2008)*", Kish Island, Iran, 2008.
- [38] M. Lanki, M. Feiz, A. Nourmohammadi, "Growth of Lead Titanate Nanotubes", *Proc. Abs. of the 1st Intern. Conf. Nanostruct. Nanomater. Sci. & Appl.*, Masjed Soleyman, Iran, February 2012.
- [30] J. Choi, Ph.D Thesis, Martin-Luther-Universitat Halle-Wittenberg, Halle, 2003.
- [31] V Svrcek, I. Turkevych, K. Hara, M. Kondo, *Nanotechnology*, **21**, 2010, 215203.
- [32] A. Nourmohammadi, S. Schulze, M.A. Bahrevar, M. Hietschold, *J. Mat. Sci.*, **43**, 2008, 4753.
- [33] A. Nourmohammadi, M.A. Bahrevar, M. Hietschold, *Mater. Lett.*, **62**, 2008, 3349.
- [34] A. Nourmohammadi, M.A. Bahrevar, M. Hietschold, *J. Alloys Comp.*, **473**, 2009, 467.
- [35] A. Nourmohammadi, M. Hietschold, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **53**, 2010, 342.