

## بهینه‌سازی شرایط آزمایش برای سنتز قالب‌های نانومتری آلومینا با قطر حفرات

### دلخواه با استفاده از طراحی ترکیب مرکزی

الهام جنت‌دوست<sup>۱</sup>، اکرم توکلی<sup>۲\*</sup>، رضا امامعلی سبزی<sup>۳</sup>، فرشاد خیری<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی

<sup>۲</sup> تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

<sup>۳</sup> ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم، گروه شیمی

<sup>۴</sup> ارومیه، پژوهشکده زیست‌فناوری دانشگاه ارومیه

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۵/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۴/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۰۹

#### چکیده

در این تحقیق از روش آندی کردن تحت جریان ثابت و در الکترولیت اسید فسفریک در دمای ثابت  $0^{\circ}\text{C}$  برای سنتز قالب‌های نانومتخلخل آلومینا با قطر حفرات دلخواه استفاده شده است. یک سیستم ابداعی جدید جهت کنترل دمایی و همچنین ایجاد شرایط همگن در محلول الکترولیت به کار برده شده است. طراحی آزمایشات و شناسایی متغیرهای مهم بر روی قطر حفرات آلومینای سنتز شده با استفاده از طراحی ترکیب مرکزی انجام شده و روش اندازه‌گیری سطح پاسخ برای ارزیابی تعامل پارامترها و تعیین اهمیت آنها بر روی قطر منافذ آلومینای آندی متخلخل سنتز شده استفاده شده است. شدت جریان اعمال شده، غلظت الکترولیت و مدت زمان آندی کردن به عنوان پارامترهای متغیر در نظر گرفته شده است. به منظور تعیین اندازه قطر حفرات از تصاویر FE-SEM استفاده گردید. هدف اصلی این تحقیق ارائه مدلی برای تعیین شرایط مناسب آزمایشگاهی برای سنتز قالب‌های نانومتخلخل آلومینای آندی با قطر حفرات دلخواه است.

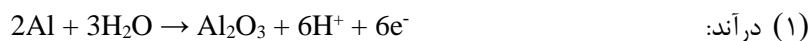
**کلمات کلیدی:** آلومینای آندی متخلخل، آندی کردن، طراحی ترکیب مرکزی، سطح پاسخ، قطر حفرات.

#### ۱- مقدمه

برای تولید نانوساختارها روش‌های مختلفی، مانند لیتوگرافی، آسیاب مکانیکی، پلیمریزاسیون و غیره، وجود دارد. یکی از روش‌های رایج در سنتز نانوساختارها استفاده از قالب‌های اکسید آلومینیوم است. به دلیل اینکه فلز Al نسبت به سایر فلزات ارزان‌تر است و اکسیداسیون آندی آن راحت‌تر انجام می‌شود، علاقه به استفاده از این فلز بیشتر است [۱-۶]. خواص ذاتی منحصر به فرد این ماده مانند سختی، عایق بودن الکتریکی و حرارتی آن را برای بسیاری از کاربردها از جمله در حسگرها، غشاهای کاتالیست‌ها در فرآیندهای زیستی و شیمیایی و یا در کاربردهای الکتریکی، مناسب می‌سازد. ویژگی منحصر به فرد دیگر اکسید آلومینیوم آندی، امکان دسترسی به محدوده وسیعی از اندازه حفرات و فاصله بین حفرات با تغییر شرایط سنتز است. به دلیل ساختار منحصر به فرد (حفرات استوانه‌ای با قطر و طول یکسان)، فیلم اکسید آلومینیوم متخلخل به عنوان

قالب در سنتز نانوسیم‌ها و نانولوله‌های فلزی، پلیمری و سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷].

یکی از روش‌های ساخت قالب‌های نانومتری آلومینا، تکنیک الکتروشیمیایی است که هم ارزان بوده و هم از دقت بالایی برخوردار می‌باشد که امکان رشد لایه اکسیدی با قطر، طول، دانسیته و تخلخل قابل کنترل را فراهم می‌سازد [۸ و ۹]. آندی کردن آلومینیوم یک فرآیند الکتروشیمیایی است که از طریق اکسیداسیون، شیمی سطح فلز را به منظور ایجاد یک لایه اکسیدی آندی تغییر می‌دهد. در طی این فرآیند حفرات استوانه‌ای شکل خودآرایی شده با نظم بسیار بالا ایجاد می‌شوند. طی این فرآیند امکان کنترل قطر و دانسیته توزیع حفرات نیز وجود دارد که امکان استفاده از قالب‌های نانومتری اکسید آلومینیوم آندی را در محدوده وسیعی از کاربردهای نانو تکنولوژی بدون نیاز به صرف هزینه‌های بالا فراهم می‌سازد [۱۰]. ساخت آلومینای متخلخل با حفرات نانومتری، با استفاده از اکسیداسیون آلومینیوم در یک الکترولیت امکان پذیر است. در این روش، از آلومینیوم به عنوان آند استفاده می‌شود. به فرآیند اکسیداسیون آندی آلومینیوم، به اصطلاح آندی کردن گفته می‌شود. در فرآیند آندی کردن آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی، به یک الکترولیت نیاز است که آند (آلومینیوم) و کاتد داخل آن قرار گرفته اند و با استفاده از یک منبع تغذیه در بیرون، یک مدار الکتریکی را تشکیل می‌دهند [۷]. واکنش اکسایش بر روی آند که همان قطعه آلومینیومی است، اتفاق می‌افتد. در طی این واکنش، آلومینیوم با اکسیژن ترکیب شده و اکسید آلومینیوم ایجاد می‌شود. این ترکیب به صورت یک لایه چسبنده بر روی آلومینیوم تشکیل می‌شود. واکنش شیمیایی در رشد لایه اکسیدی در آند و کاتد بصورت زیر است [۱۱]:



برای ساخت لایه آلومینیوم آندی متخلخل (PAA)، از الکترولیت‌های به شدت اسیدی (با مقادیر pH پایین) استفاده می‌شود که به آرامی لایه اکسیدی را حل می‌کند. این الکترولیت‌ها می‌توانند اسیدسولفوریک، اسیدازلیک، اسیدفسفریک و اسیدکرمیک باشند [۶]. در سال‌های اخیر الکترولیت‌های دیگری نیز برای این کار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. علاوه بر نوع الکترولیتی که در این فرآیند استفاده می‌شود، عوامل دیگری نیز بر خواص نهایی لایه متخلخل تاثیر گذار هستند. از این میان می‌توان به طول زمان فرآیند و میزان جریانی که منبع تغذیه تولید می‌کند اشاره نمود. بعد از انجام فرآیند آندی کردن آلومینیوم، با توجه به نوع الکترولیت و دیگر عوامل درگیر در فرآیند، لایه متخلخل به دست آمده ویژگی‌های مخصوص به خود را خواهد داشت. این ویژگی‌ها با تغییر پارامترهای فوق تغییر خواهند کرد [۶].

مطالعات کتابخانه‌ای نشان می‌دهد که پارامترهایی چون غلظت محلول الکترولیت، نوع محلول، ولتاژ آندی کردن، دمای محلول الکترولیت، زمان آندی کردن، روش و تعداد مراحل آندی کردن برای رسیدن به اندازه مطلوب حفرات و توزیع مناسب دارای اهمیت هستند [۱۱-۱۷]. بنابراین بهینه سازی شرایط آزمایش برای ساخت PAA ها با بهترین آرایش قابل دستیابی از منافذ، نیاز به بررسی تعداد زیادی از متغیرهای آزمایشگاهی موثر در سطوح مختلف دارد که نیازمند انجام تعداد زیادی آزمایش است. طراحی آزمایش ها تا حد امکان تعداد آزمایشات، زمان و هزینه را کاهش می‌دهد [۱۸ و ۱۹]. علاوه بر این، طراحی آزمایش ها یک ابزار آماری قدرتمند برای نشان دادن راه‌های بالقوه کنترل و درک فرآیند آندی کردن فویل آلومینیوم است. هدف اصلی این مقاله ارائه یک راهکار برای تعیین شرایط آندی کردن فویل آلومینیوم در الکترولیت اسید فسفریک و با روش جریان ثابت برای رسیدن به قطر مطلوب حفرات آلومینا است. به منظور کنترل قطر حفرات PAA اثرات غلظت الکترولیت، شدت جریان و مدت زمان آندی کردن مورد بررسی قرار گرفته است. طراحی آزمایشات و شناسایی متغیرهای مهم بر روی قطر حفرات PAA سنتز شده با استفاده از طراحی ترکیب مرکزی (CCD)<sup>۱</sup> انجام شد و روش اندازه‌گیری رویه پاسخ (RSM)<sup>۲</sup> برای ارزیابی تعامل پارامترها و تعیین اهمیت آنها بر روی قطر منافذ PAA استفاده شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- طراحی آزمایشات

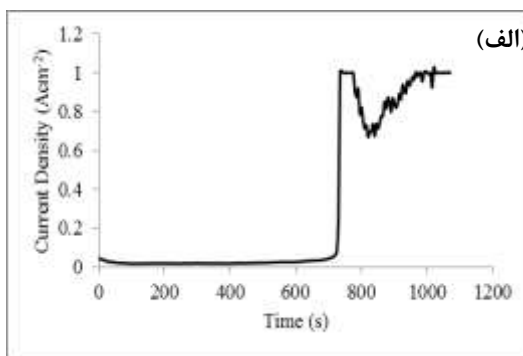
ویژگی‌های آلومینای سنتز شده مانند قطر حفرات، فاصله بین حفرات و توزیع حفرات تحت تاثیر شرایط آندی کردن مانند نوع و غلظت الکترولیت، ولتاژ (شدت جریان) و زمان آندی کردن قرار داد. یکی از روش‌های متداول سنتز آلومینای آندی استفاده از روش آندی کردن در ولتاژ ثابت است. اما در کار با اسید فسفریک پدیده‌ای به نام سوختن اکسیدی وجود دارد که همراه با افزایش ناگهانی جریان و دما و ایجاد نقاط داغ است. در واقع افزایش دانسیته جریان باعث افزایش دمای الکترولیت و افزایش دما باعث افزایش دانسیته جریان می‌شود (دانسته جریان و دما اثر همدیگر را تشدید می‌کنند). آزمایشات اولیه نشان داد که پدیده سوختن اکسیدی برای هر غلظتی از محلول در یک ولتاژ خاص اتفاق می‌افتد. مثلاً در دمای ۰°C در غلظت ۰/۱ مولار از ولتاژ ۱۹۵ ولت و در غلظت ۰/۳ مولار از ولتاژ ۱۷۵ ولت بالاتر نمی‌توان کار کرد. شکل (۱-الف) نمودار جریان- زمان فرآیند آندی کردن آلومینیوم تحت ولتاژ ثابت ۱۷۶ ولت را در دمای ۰°C در غلظت اسید فسفریک ۰/۳ مولار نشان می‌دهد. در این شرایط مشاهده می‌شود که بعد از گذشت حدود ۱۲ دقیقه جریان به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. این افزایش ناگهانی هم‌زمان جریان و دما باعث سوختگی سطح نمونه می‌شود. شکل (۱-ب) تصویر میکروسکوپ نوری حاصل از سطح نمونه را در این شرایط نشان می‌دهد. از طرفی ولتاژ بیشینه با افزایش دما و غلظت کاهش پیدا می‌کند. به عنوان مثال با افزایش دما از ۰°C تا

<sup>1</sup> Central Composite Design

<sup>2</sup> Response surface methodology

۱۰°C ولتاژ از ۱۷۵ ولت به ۱۶۰ ولت کاهش پیدا می‌کند. از طرفی حتی در ولتاژهای بیشینه هم با گذشت زمان ممکن است پدیده سوختن اکسیدی مشاهده شود. به عنوان مثال برای غلظت ۵۰ مولار در ۲۰ °C در ولتاژ ۱۴۰ ولت بعد از گذشت ۴ ساعت ممکن است این پدیده مشاهده شود. بنابراین آندی کردن تحت شرایط جریان ثابت بجای ولتاژ ثابت با کنترل دانسیته جریان و جلوگیری از افزایش ناگهانی دانسیته جریان از پدیده سوختن اکسیدی جلوگیری می‌کند. برای تعیین سطوح بالا و پایین متغیرها آزمایشات اولیه انجام شد. بررسی نتایج اولیه نشان داد که عبور بار بیش از ۶۰۰ کولن باعث آسیب به قطعه می‌شود. بنابراین مقدار کمینه و بیشینه بار عبوری و برحسب آن میزان کمینه و بیشینه جریان محاسبه شد. در هر آزمایش مقدار Q که حاصل ضرب جریان (I) و زمان (t) برحسب ثانیه است، فقط می‌تواند مقداری بین ۵۰ و ۶۰۰ باشد. بنابراین، شرایط طراحی آزمایش با سه پارامتر غلظت، جریان و زمان و با در نظر گرفتن اینکه در هر آزمایش میزان بار عبوری (Q) بر اساس معادله ۴ نباید بیش از ۶۰۰ کولن باشد، مطابق جدول ۱ تعیین شد.

$$Q=I*t \quad 50 < Q < 600 \quad (4)$$



شکل ۱. الف) نمودار جریان / زمان (ب) تصویر میکروسکوپ نوری سوختگی نمونه حاصل از فرآیند آندی کردن آلومینیوم تحت ولتاژ ثابت ۱۷۶ ولت در دمای ۲۰°C در اسید فسفریک ۰/۳ مولار.

جدول ۱. محدوده شرایط غلظت، جریان و زمان تعیین شده برای آندی کردن Al

| اسید فسفریک | غلظت (مولار) | جریان (آمپر) | زمان (ساعت) |
|-------------|--------------|--------------|-------------|
| ۰/۱ - ۱/۱   | ۰/۱ - ۰/۱    | ۰/۱ - ۰/۱    | ۲ - ۲۴      |

برای طراحی آزمایشات از نرم‌افزار EREGRESS<sup>۱</sup> در محیط نرم‌افزار Excel استفاده می‌شود. پس از تعیین سطوح بالا و پایین پارامترها از روش CCD برای طراحی آزمایشات استفاده شده و سه پارامتر مستقل شدت جریان (F1)، غلظت الکترولیت (F2) و زمان (جریان عبوری در زمان) (F3) در پنج سطح و سه تکرار در ترکیب مرکزی بکار برده می‌شود. برای هر سه متغیر مورد مطالعه نقطه تنظیم<sup>۲</sup> بالا (مقدار کد: +۱/۶۸۲) و پایین (مقدار کد: -۱/۶۸۲) مطابق جدول ۲ برای طراحی انتخاب و بر اساس CCD، ۱۷ آزمایش طراحی می‌شود.

<sup>1</sup> Essential regression and experimental design for chemists and engineers

<sup>2</sup> Set point

جدول ۲. طراحی ترکیب مرکزی با سه متغیر مستقل (مقادیر کدگذاری) و شرایط غلظت، جریان و زمان بکار رفته در آندی کردن AI با الکترولیت اسیدفسفریک.

| نقاط طراحی | سطوح پارامترها |        |        | جریان (آمپر) | غلظت (مولار) | بار (کولن) | زمان (ساعت) | زمان (دقیقه) | قطر (نانومتر) |
|------------|----------------|--------|--------|--------------|--------------|------------|-------------|--------------|---------------|
|            | F1             | F2     | F3     |              |              |            |             |              |               |
| ۱          | ۰              | ۰      | -۱,۶۸۲ | ۰,۰۶         | ۰,۶          | ۵۰         | ۰,۲۵        | ۱۵           | ۲۱۰,۴         |
| ۲          | -۱             | ۱      | ۱      | ۰,۰۳         | ۰,۹          | ۴۸۸,۵      | ۴,۸۰        | ۲۸۸          | ۲۱۲,۸         |
| ۳          | ۰              | -۱,۶۸۲ | ۰      | ۰,۰۶         | ۰,۱          | ۳۲۵        | ۱,۶۴        | ۹۸           | ۲۹۶           |
| ۴          | ۰              | ۱,۶۸۲  | ۰      | ۰,۰۶         | ۱,۱          | ۳۲۵        | ۱,۶۴        | ۹۸           | ۱۹۲           |
| ۵          | ۰              | ۰      | ۱,۶۸۲  | ۰,۰۶         | ۰,۶          | ۶۰۰        | ۳,۰۳        | ۱۸۳          | ۲۲۳,۵         |
| ۶          | ۱              | ۱      | -۱     | ۰,۰۸         | ۰,۹          | ۱۶۱,۵      | ۰,۵۵        | ۳۳           | ۱۷۳           |
| ۷          | -۱,۶۸۲         | ۰      | ۰      | ۰,۰۱         | ۰,۶          | ۳۲۵        | ۹,۰۳        | ۵۴۲          | ۲۴۸,۹         |
| ۸ (cp)     | ۰              | ۰      | ۰      | ۰,۰۶         | ۰,۶          | ۳۲۵        | ۱,۶۴        | ۹۸           | ۲۲۷,۵         |
| ۹          | ۱              | ۱      | ۱      | ۰,۰۸         | ۰,۹          | ۴۸۸,۵      | ۱,۶۶        | ۱۰۰          | ۱۸۱,۷         |
| ۱۰         | -۱             | -۱     | -۱     | ۰,۰۳         | ۰,۳          | ۱۶۱,۵      | ۱,۵۹        | ۹۵           | ۲۶۳,۴         |
| ۱۱         | ۱              | -۱     | ۱      | ۰,۰۸         | ۰,۳          | ۴۸۸,۵      | ۱,۶۶        | ۱۰۰          | ۲۵۹           |
| ۱۲         | -۱             | -۱     | ۱      | ۰,۰۳         | ۰,۳          | ۴۸۸,۵      | ۴,۸۰        | ۲۸۸          | ۲۷۵           |
| ۱۳         | ۱              | -۱     | -۱     | ۰,۰۸         | ۰,۳          | ۱۶۱,۵      | ۰,۵۵        | ۳۳           | ۲۳۲,۶         |
| ۱۴ (cp)    | ۰              | ۰      | ۰      | ۰,۰۶         | ۰,۶          | ۳۲۵        | ۱,۶۴        | ۹۸           | ۲۲۷,۵         |
| ۱۵ (cp)    | ۰              | ۰      | ۰      | ۰,۰۶         | ۰,۶          | ۳۲۵        | ۱,۶۴        | ۹۸           | ۲۲۷,۵         |
| ۱۶         | ۱,۶۸۲          | ۰      | ۰      | ۰,۱          | ۰,۶          | ۳۲۵        | ۰,۹۰        | ۵۴           | ۱۹۰,۶         |
| ۱۷         | -۱             | ۱      | -۱     | ۰,۰۳         | ۰,۹          | ۱۶۱,۵      | ۱,۵۹        | ۹۵           | ۲۰۵           |

(cp) نشان دهنده سه تکرار برای نقطه مرکزی است.

پس از طراحی آزمایشات یک معادله چند جمله‌ای درجه ۲ کامل<sup>۱</sup> برای بیان اندازه قطر حفرات آلومینا بصورت تابعی از متغیرهای مستقل در نظر گرفته می‌شود. مدل در نظر گرفته شده شامل جملات خطی، درجه ۲ و اثر متقابل پارامترها مطابق معادله ۵ است. در این معادله F1 تا F3 پارامترهای متغیر و b0 تا b9 براساس رگرسیون خطی چندگانه (MLR)<sup>۲</sup> با استفاده از EREGRESS است.

$$D \text{ (nm)} = b_0 + b_1 \times F_1 + b_2 \times F_2 + b_3 \times F_3 + b_4 \times F_1 \times F_1 + b_5 \times F_2 \times F_2 + \quad (5)$$

$$b_6 \times F_3 \times F_3 + b_7 \times F_1 \times F_2 + b_8 \times F_1 \times F_3 + b_9 \times F_2 \times F_3$$

به منظور ارزیابی تناسب مدل انتخابی سه پارامتر مهم آماری شامل  $R^2$ ،  $R^2$  تنظیم شده ( $R^2_{adj}$ )<sup>۳</sup> و  $R^2$  پیش‌بینی شده ( $R^2_{pred}$ )<sup>۴</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است که اضافه کردن شرایط اضافی به معادله رگرسیون همواره باعث بهبود ضریب رگرسیون مطلق ( $R^2$ ) می‌شود. بنابراین، این ضریب عبارت مناسبی برای بیان تناسب مدل نبوده و همیشه به عنوان یک

<sup>1</sup> Full quadratic polynomial equation

<sup>2</sup> Multiple linear regression

<sup>3</sup> Adjusted  $R^2$

<sup>4</sup> Predicted  $R^2$

متغیر رگرسیون از مدل حذف می‌شود. از این رو، معمولاً از  $R^2_{adj}$  که تعداد متغیرهای رگرسیون و درجه آزادی عبارات اضافه شده را در نظر می‌گیرد، استفاده می‌شود. علاوه بر این، از آنجا که  $R^2_{pred}$  نشان دهنده قدرت پیش‌بینی مدل آماری است، انتخاب شده است. آنالیز واریانس (ANOVA)<sup>۱</sup> و تکنیک حداقل مربعات خطی<sup>۲</sup> برای تعیین اهمیت آماری مدل پیش‌بینی شده استفاده شد [۲۰ و ۲۱]. قابل توجه است که ANOVA اهمیت آماری پارامترها را با استفاده از آزمون آماری فیشر (F-test) ارزیابی می‌کند. علاوه بر این، روش سطوح پاسخ به صورت گرافیکی برای نشان دادن روابط بین متغیرها و نحوه تاثیر آن بر پاسخ استفاده می‌شود.

## ۲-۲- مواد و روش‌ها

خصوصیات مواد مورد استفاده در این تحقیق در مراحل مختلف در جدول ۳ به طور کامل همراه با نقش هر کدام ذکر شده است. برای صیقلی کردن الکتروشیمیایی<sup>۳</sup> و آندی کردن آلومینیوم سیستمی همراه با تجهیزات خنک‌کن طراحی شد. ظرف صیقلی کردن الکتروشیمیایی با حجم ۸۰ سی‌سی و با قطر حفره ۲ سانتی‌متر برای سطح الکتروود و ظرف آندی کردن نیز حجم ۸۰ سی‌سی و با قطر حفره ۱ سانتی‌متر مربع برای سطح الکتروود از ماده پلی اورتان تراش داده شد. فویل آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹ با ضخامت ۰/۳ میلی‌متر به قطعات ۳۰ میلی‌متر در ۳۰ میلی‌متر بریده شده و به عنوان ماده اولیه سنتز پایه-های آلومینا مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ابتدا نمونه‌ها قبل از فرآیند آندی کردن، آماده‌سازی می‌شوند. مراحل آماده‌سازی شامل حرارت‌دهی (آنیل)<sup>۴</sup> در کوره ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت جهت همگن‌سازی کریستال‌ها و اندازه دانه بندی، از بین بردن چربی‌ها و آلودگی‌های موجود در سطح با فرورودن نمونه‌ها در محلول ۶۰٪ وزنی هیدروکسید سدیم به مدت ۳۰ ثانیه و سپس حذف اکسیدهای اضافی موجود با غوطه‌ور کردن آلومینیوم‌ها به مدت ۳۰ ثانیه در محلول  $HNO_3$  و آب مقطر با نسبت حجمی ۱:۱ است. سپس به منظور پاک‌سازی محلول‌های باقی مانده روی سطح، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در استون و سپس به مدت ۵ دقیقه در آب دیونیزه تحت امواج اولتراسونیک شسته می‌شوند. نمونه‌ها به منظور حذف زبری سطح و ایجاد یک سطح صاف و کاملاً صیقلی در محلول ۷۰٪ حجمی پرکلریک اسید و اتانول با نسبت حجمی ۱:۴ در ولتاژ DC ثابت ۸ ولت و مدت زمان ۶ دقیقه با روش الکتروشیمیایی صیقلی می‌شوند. در طول فرآیند صیقلی کردن الکتروشیمیایی، آلومینیوم به عنوان آند و الکتروود پلاتین به عنوان کاتد است. مجدداً جهت پاک‌سازی محلول‌های باقی مانده روی سطح، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در استون و سپس به مدت ۵ دقیقه در آب دیونیزه تحت امواج اولتراسونیک شسته می‌شوند.

<sup>1</sup> Analysis of variance

<sup>2</sup> Linear Least squares techniques

<sup>3</sup> Electropolishing

<sup>4</sup> Annealing

جدول ۳. خصوصیات مواد مورد استفاده در این تحقیق.

| تولیدکننده                              | فرمول شیمیایی                    | عملکرد                           | ماده شیمیایی                   |
|---|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Merck <sup>1</sup>                      | Al                               | ماده پایه سنتز آلومینا           | فویل آلومینیوم با خلوص ۹۹٫۹۹۹٪ |
| Merck <sup>1</sup>                      | NaOH                             | هیدرولیز کننده، چربی زدا         | سود (هیدروکسید سدیم)           |
| Merck <sup>1</sup>                      | HNO <sub>3</sub>                 | پاک کننده                        | نیتریک اسید                    |
| Pril <sup>2</sup>                       | -                                | سورفکتانت                        | مایع ظرفشویی                   |
| تهیه شده با دستگاه دیونیزه در آزمایشگاه | H <sub>2</sub> O                 | حلال (محیط)                      | آب مقطر (یون زدایی شده)        |
| A. S. D <sup>3</sup>                    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O  | پاک کننده محلول صیقلی            | استن                           |
| CDH <sup>4</sup>                        | HClO <sub>4</sub>                | کردن الکتروشیمیایی               | پرکلریک اسید                   |
| Scharlau <sup>5</sup>                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | کمک حلال                         | اتانول با خلوص ۹۶٪             |
| آذر الکترو <sup>۶</sup>                 | Pt                               | کاتد                             | پلاتین                         |
| Scharlau <sup>5</sup>                   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | محلول الکترولیت                  | فسفریک اسید با خلوص ۸۵٪        |
| Loba Chemie <sup>7</sup>                | CrO <sub>3</sub>                 | محلول لازم برای حذف لایه آلومینا | کرومیک تری اکسید با خلوص ۹۸٪   |

1. Merck, KGaA 64271 Darmstadt, Germany.

2. Pril, Pakvash Co. Saveh, Iran.

3. A. S. D, Arvin Shimi Delta Co, Tehran, Iran.

4. CDH, Central Drug House, Delhi, India.

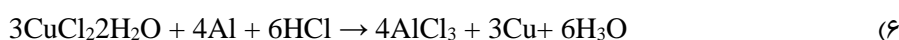
5. Scharlau, Scharlau chemiie s.a, Sentmenat, Spain.

6. Azar Electrode Co, Urmia, Iran.

7. Loba Chemie, Pvt. Ltd, Mumbai, India.

آندی کردن آلومینیوم های پیش آماده سازی شده در دو مرحله با بررسی تاثیر زمان، جریان آندی کردن و غلظت الکترولیت انجام می شود. سطح آندی کردن آلومینیوم دایره ای به شعاع ۰٫۶ میلی متر در نظر گرفته شد. آندی کردن آلومینیوم در الکترولیت اسید فسفریک مطابق شرایط جدول ۲ انجام می شود. دمای الکترولیت با استفاده از سیستم طراحی شده در صفر درجه سانتیگراد تنظیم می شود. با توجه به اینکه رشد حفرات در مرحله اول بصورت نامنظم اتفاق می افتد و هدف از مرحله اول تنها هسته زایی حفرات است، مرحله اول آندی کردن آلومینیوم با شرایط جریان و غلظت مطابق طراحی آزمایش جدول ۲ اما در مدت زمان کوتاهتر ۱۵ دقیقه انجام می شود. سپس لایه اکسیدی ایجاد شده در مرحله اول آندی کردن با استفاده از مخلوط اسید کرومیک ۱٫۸٪ وزنی و اسید فسفریک ۰٫۶٪ وزنی در دمای ۶۰ °C در مدت زمان ۳۰ دقیقه حذف می شود. پیش از مرحله دوم آندی کردن، نمونه به مدت ۵ دقیقه در شرایط اولتراسونیک با آب دیونیزه شسته می شود. مرحله دوم آندی کردن با شرایط جریان و غلظت مطابق مرحله اول و با مدت زمان تعیین شده برای آن شرایط طبق جدول ۲ انجام می شود. پس از اتمام مرحله دوم، نمونه مجدداً با آب دیونیزه شسته می شود. به منظور حذف Al واکنش نداده از محلول ۰٫۱ مولار کلرید مس و

۱۰٪ وزنی اسید هیدروکلریک به نسبت حجمی ۱ به ۴ استفاده می‌شود و Al واکنش نداده مطابق معادله شیمیایی ۶ حل می‌شود. پس از انحلال Al لایه نازک اکسید آلومینیوم که شامل سطح متخلخل و لایه سدی اکسیدی است باقی می‌ماند.

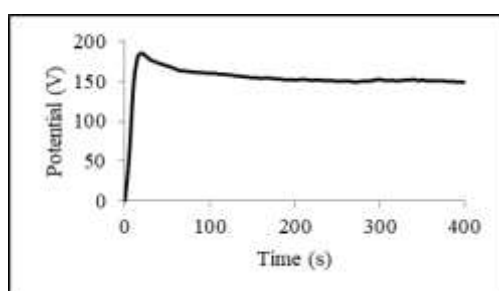


پس از مرحله دوم آندی کردن و شستشوی نمونه‌ها، سطح لایه‌های آلومینا از نظر ترک، ایجاد نقاط داغ و هر گونه نقص دیگر توسط میکروسکوپ نوری بررسی می‌شود. پس از انحلال لایه آلومینیوم واکنش نداده، لایه اکسیدی حاصل برای تعیین اندازه حفرات ایجاد شده و مورفولوژی لایه اکسیدی مورد بررسی قرار می‌گیرند. برای این منظور از سطح و سطح مقطع نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)<sup>۱</sup> تصویربرداری می‌شود.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اثر متغیرهای مختلف بر روی اندازه قطر حفرات

شکل ۲ نمودار پتانسیل زمان را برای فرآیند آندی کردن آلومینیوم در الکترولیت اسید فسفریک ۰/۶ مولار و تحت جریان ثابت ۰/۰۶ آمپر نشان می‌دهد. ابتدا بخاطر تشکیل لایه سدی، پتانسیل تا رسیدن به یک مقدار بیشینه افزایش می‌یابد. سپس با هسته‌زایی اولیه حفرات و امکان برقراری ساده‌تر جریان، پتانسیل شروع به کاهش می‌کند. سپس با شروع انحلال لایه مقاوم اکسیدی و تشکیل حفرات اولیه کاهش پتانسیل به یک مقدار ثابت می‌رسد و با رشد پایدار حفرات، پتانسیل تا پایان فرآیند آندی کردن ثابت باقی می‌ماند. به منظور بررسی تغییرات اندازه حفرات PAA سنتز شده بصورت تابعی از جریان و زمان آندی کردن و غلظت محلول الکترولیت، از نمونه‌های آلومینای سنتز شده در شرایط مختلف آندی کردن تصاویر FE-SEM تهیه شده است و برای تعیین اندازه قطر حفرات مقدار متوسط حاصل از اندازه‌گیری قطر ۲۰ حفره محاسبه شده است.



شکل ۲. نمودار پتانسیل زمان برای فرآیند آندی کردن آلومینیوم در الکترولیت اسید فسفریک ۰/۶ مولار و تحت جریان ثابت ۰/۰۶ آمپر.

شکل ۳ اثرات اصلی<sup>۲</sup> هر یک از متغیرهای سنتز را بر روی قطر حفرات آلومینای آندی سنتز شده در الکترولیت اسید فسفریک نشان می‌دهند. در آندی کردن آلومینیوم در الکترولیت اسید فسفریک افزایش جریان و غلظت الکترولیت باعث تولید آلومینا با

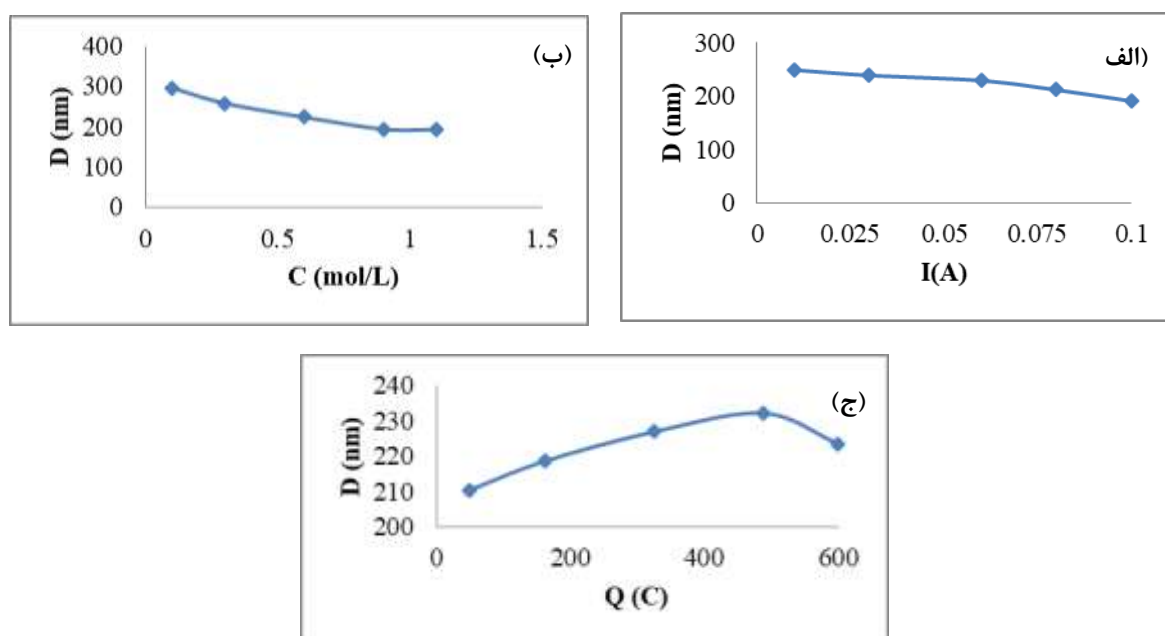
<sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope

<sup>2</sup> Main effect

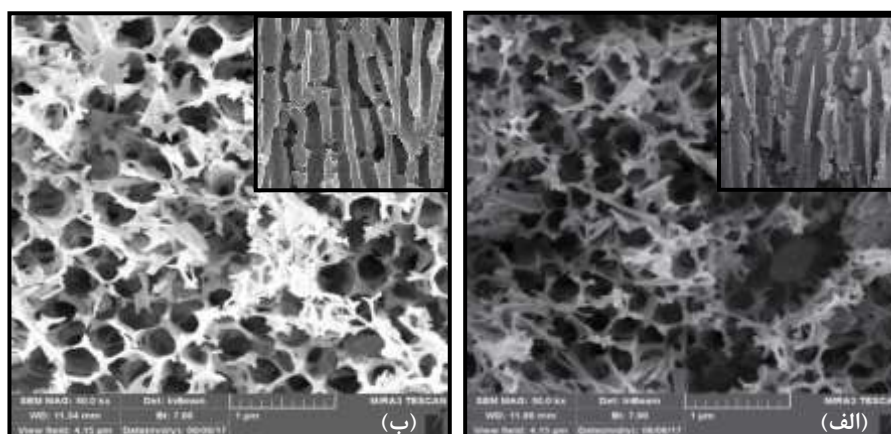


قطر حفرات کوچکتر می‌شود (شکل ۳-الف و ب). افزایش جریان به منزله سهولت حرکت آنیون‌های اسیدی و کاهش جریان اکسیدی در سطح لایه آلومینا است. افزایش زمان آندی کردن (افزایش دانسیته جریان عبوری) به دلیل حلالیت بسیار بالای اسیدفسفریک در مقابل آلومینا با فراهم کردن فرصت لازم برای انحلال شیمیایی در داخل حفرات تا حدی باعث افزایش اندازه قطر حفرات می‌شود (شکل ۳-ج).

شکل ۴ تصاویر سطح و سطح مقطع عرضی آلومینای سنتز شده را تحت جریان ثابت ۰/۰۸ آمپر و در زمان آندی کردن ۳۳ دقیقه (بار عبوری ثابت) و در غلظت‌های اسیدفسفریک ۰/۹ و ۰/۳ مولار نشان می‌دهد. اندازه قطر حفرات آلومینای سنتز شده با کاهش غلظت از ۰/۹ مولار به ۰/۳ مولار از مقدار متوسط ۱۷۳ nm به مقدار ۲۳۳ nm افزایش می‌یابد. برای سایر شرایط آزمایشگاهی تعیین شده در طراحی آزمایش نیز اندازه قطر حفرات تعیین شده و خلاصه نتایج در جدول ۲ گزارش شده است.

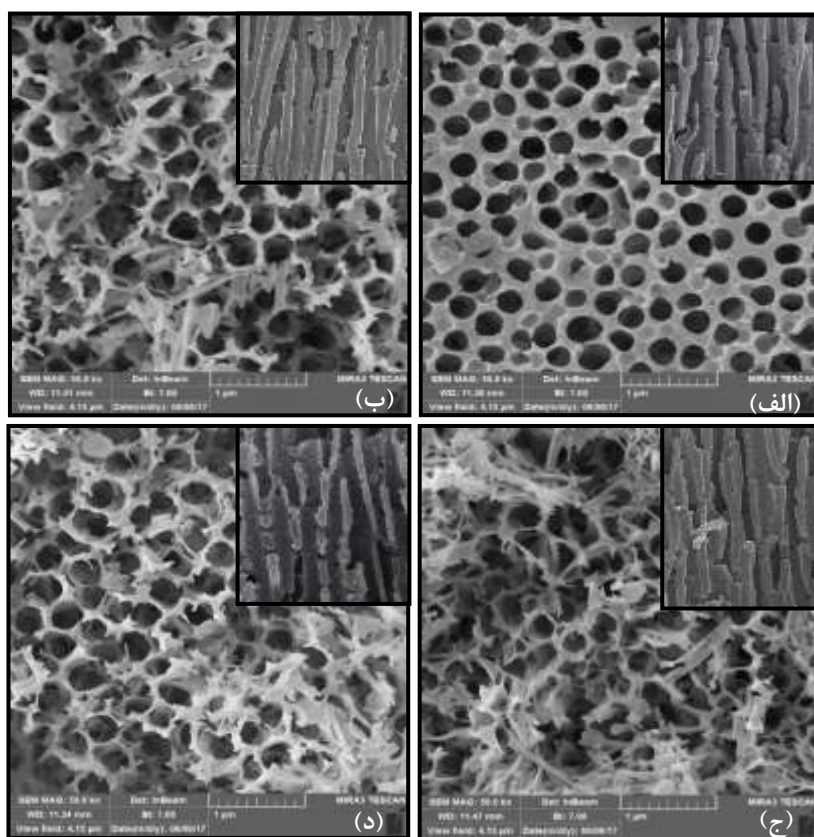


شکل ۳. نمودار اثرات اصلی متغیرهای سنتز بر روی اندازه قطر حفرات آلومینای آندی سنتز شده در الکترولیت اسید فسفریک.



شکل ۴. تصاویر FE-SEM سطح و سطح مقطع آلومینای سنتز شده در جریان ثابت ۰/۰۸ آمپر و زمان آندی کردن ۳۳ دقیقه و غلظت اسیدفسفریک (الف) ۰/۹ مولار و (ب) ۰/۳ مولار.

شکل ۵ تصاویر سطح و سطح مقطع عرضی آلومینای سنتز شده در غلظت اسیدفسفریک ۰/۶ مولار، تحت جریان‌های ثابت ۰/۱، ۰/۰۶ و ۰/۱ آمپر را در زمان‌های مختلف آندی کردن نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهند که با افزایش زمان آندی کردن از ۱۵ دقیقه (شکل ۵-الف) به ۱۸۳ دقیقه (شکل ۵-ب) اندازه حفرات بخاطر افزایش میزان بار عبوری از سطح از حدود ۲۱۰nm به مقدار متوسط حدود ۲۲۴nm افزایش می‌یابد. این افزایش اندازه حفرات با افزایش زمان آندی کردن حتی در غلظت الکترولیت و بار عبوری ثابت از سطح (۳۲۵ As) با وجود کاهش جریان آندی کردن نیز مشاهده می‌شود. با افزایش زمان آندی کردن از ۵۴ دقیقه به ۵۴۲ دقیقه اندازه حفرات از مقدار متوسط حدود ۱۹۱nm به مقدار متوسط حدود ۲۴۹nm افزایش می‌یابد (شکل ۵-ج و د). به عبارتی با افزایش زمان آندی کردن فرصت کافی برای انحلال شیمیایی و افزایش قطر حفرات فراهم می‌شود.



شکل ۵. تصاویر FE-SEM سطح و سطح مقطع عرضی آلومینای سنتز شده غلظت اسیدفسفریک ۰/۶ مولار در (الف) جریان ثابت ۰/۰۶ آمپر و زمان ۱۵ دقیقه، (ب) جریان ثابت ۰/۰۶ آمپر و ۱۸۳ دقیقه، (ج) جریان ثابت ۰/۱ آمپر و زمان ۵۴ دقیقه و (د) جریان ثابت ۰/۱ آمپر و زمان ۵۴۲ دقیقه.

### ۲-۳- استفاده از روش CCD برای بررسی اثر متغیرهای مختلف بر روی اندازه قطر حفرات

استفاده از روش CCD امکان بررسی اثر متغیرها بر روی اندازه قطر حفرات، تعیین متغیرهایی با اثر بالاتر، یافتن اثرات متقابل ممکن بین متغیرها و ارائه روشی برای پیش‌بینی شرایط الکتروشیمیایی مناسب برای سنتز PAA با اندازه حفرات مطلوب را

فراهم می‌کند. قطر حفرات مستقیماً از تصاویر FE-SEM بدست می‌آید. برای هر شرایط بطور متوسط ۲۰ حفره اندازه‌گیری شده است. در جدول ۲ نتایج حاصل از اندازه‌گیری حفرات برای هریک از آزمایشات طراحی شده ارائه شده است. در ابتدا برای یافتن پارامترهای مهم، یک معادله درجه دوم کامل که شامل تمام جملات معادله ۵ است در نظر گرفته شد. سپس به منظور رسیدن به یک مدل واقعی‌تر عبارات غیر مهم ( $p\text{-value} > 0.05$ ) با روش حذف پسرو<sup>۱</sup>، از مدل حذف شدند. مدل خلاصه شده و همچنین مشخصه‌های مهم آماری حاصل، در جدول ۴ ارائه شده است. مدل ارائه شده پیش‌بینی منطقی ( $R^2_{\text{pred}} > 0.911$ ) را نشان می‌دهد.

جدول ۴. مدل خلاصه شده و مشخصه‌های مهم آماری حاصل برای اندازه حفرات PAA سنتز شده در الکترولیت اسید فسفریک.

| Regression equation   | Coefficient       | Value   | P-value     |         |
|---|-------------------|---------|-------------|---------|
| $D \text{ (nm)} = D_0 + b_1 \times C + b_2 \times I \times t + b_3 \times I \times t + b_4 \times C \times C$ | $b_0$             | 318.56  | 4.97253E-14 |         |
|   | $b_1$             | -189.50 | 6.88787E-06 |         |
|   | $b_2$             | -5171.5 | 2.18601E-06 |         |
|   | $b_3$             | 115.97  | 0.00830     |         |
| 0.986   | R                 | $b_4$   | 69.63       | 0.00510 |
| 0.972   | $R^2$             |         |             |         |
| 0.963   | $R^2$ adjusted    |         |             |         |
| 6.502   | Standard Error    |         |             |         |
| 17  | Points            |         |             |         |
| 1058.00   | PRESS*            |         |             |         |
| 0.943   | R2 for Prediction |         |             |         |

\* Prediction error sum of squares.

I جریان آندی کردن بر حسب آمپر (A)، C غلظت الکترولیت بر حسب مولار (M)، t زمان آندی کردن بر حسب ساعت (h)

به منظور درک الگوی تعامل و اثرات متقابل بین متغیرهای آزمایش، مقادیر t و p توسط نرم افزار محاسبه شده است. آزمون t برای تعیین اهمیت ضرایب تخمین زده شده معادله رگرسیون پیشنهادی در جدول ۴ ضروری است. مقادیر بزرگتر t و مقادیر کوچکتر p نشان دهنده اهمیت بیشتر ضریب است. نتایج آنالیز واریانس و همچنین مقادیر p و t برای مدل پیشنهادی برای الکترولیت اسید فسفریک در جداول ۵ ارائه شده است.

هنگامی که پاسخ مورد نظر تحت تاثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد، نمودارهای سه بعدی حاصل از RSM اطلاعات مفیدی را در مورد تعامل بین متغیرها و نحوه تاثیر آنها بر پاسخ ارائه می‌دهد. صفحات رویه‌های پاسخ و همچنین نمودارهای کانتور بدست آمده برای معادله مرتبه دوم مدل پیشنهادی در شکل ۶ نشان داده شده است که نشان دهنده رابطه بین دو متغیر و قطر منافذ PAA است، در حالی که متغیر دیگر در سطح مرکزی قرار دارد. ضرایب نشان داده شده در جدول ۴ نشان دهنده اهمیت ضرایب خطی، مرتبه دوم و شرایط متقابل است. همانطور که قبلاً ذکر شد، سطوح پاسخ به پیش‌بینی شرایط الکتروشیمیایی برای رسیدن به قطر منافذ مطلوب در فیلم‌های PAA کمک می‌کنند.

<sup>1</sup> backward elimination

جدول ۵. نتایج بررسی آنالیز واریانس برای مدل بدست آمده برای فرآیند آندی کردن در الکترولیت اسید فسفریک.

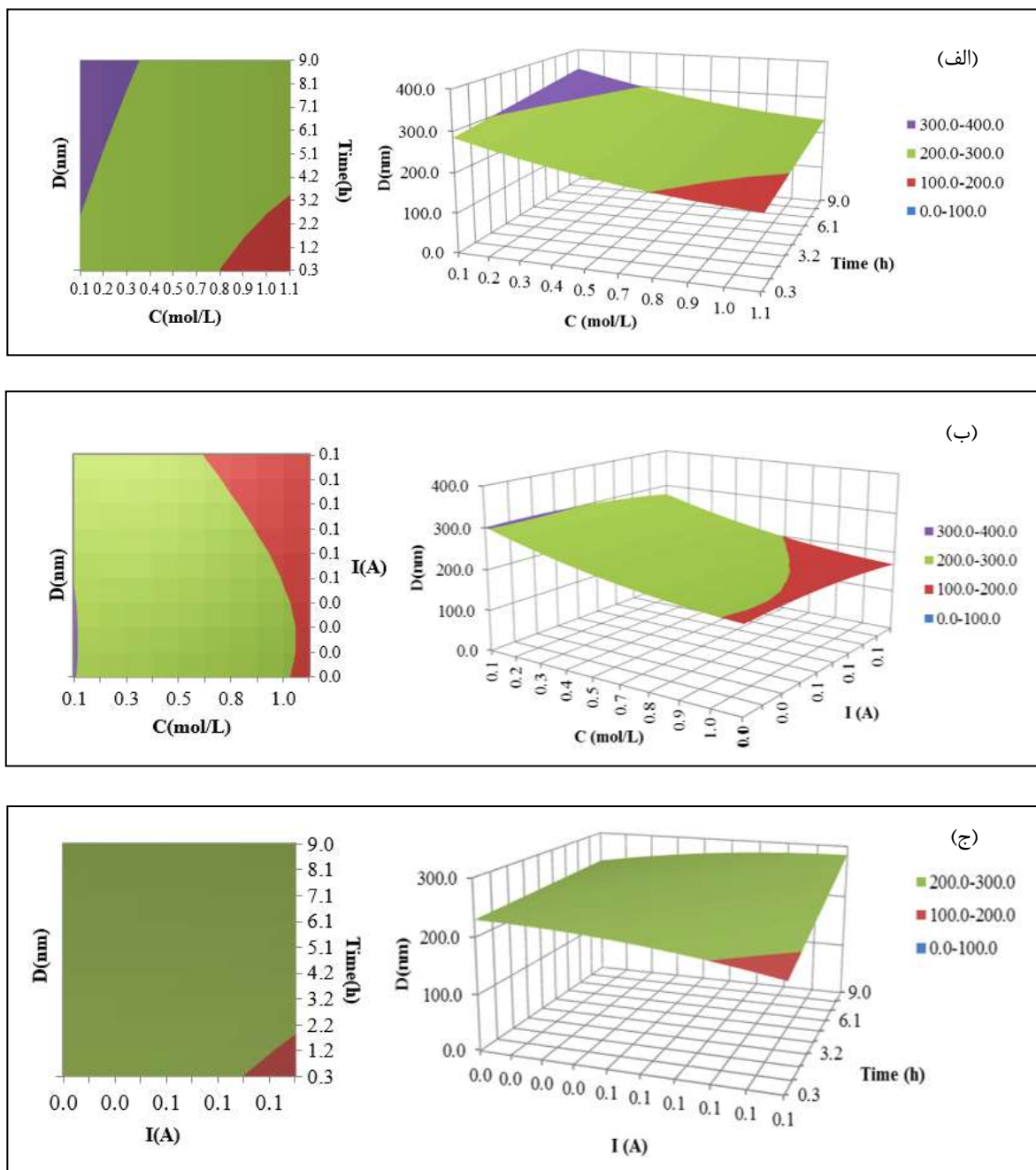
| ANOVA      |         |     |        |        |           |    |
|------------|---------|-----|--------|--------|-----------|----|
| Source     | SS      | SS% | MS     | F      | F Signif  | df |
| Regression | 17881.4 | 97  | 4470.3 | 110.08 | 6.889E-10 | 4  |
| Residual   | 527.93  | 3   | 40.61  |        |           | 13 |
| Total      | 18409.3 | 100 |        |        |           | 17 |

| $D(\text{nm}) = b_0 + b_1 * C(\text{mol/L}) + b_2 * I(A) * I(A) + b_3 * I(A) * t(\text{h}) + b_4 * C(\text{mol/L}) * C(\text{mol/L})$ |         |  |             |
|---|---------|--|-------------|
|   |         |  | P value     |
| Constant  | 317.93  |  | 5.16366E-15 |
| C(mol/L)  | -185.84 |  | 3.33695E-06 |
| I(A)*I(A)   | -5183.8 |  | 9.68849E-07 |
| I(A)*t(h)   | 116.50  |  | 0.00652     |
| C(mol/L)*C(mol/L)   | 66.58   |  | 0.00461     |

شکل (۶- الف) نشان می‌دهد که با کاهش غلظت اسید فسفریک اندازه حفرات افزایش می‌یابد. در واقع با کاهش غلظت اسید فسفریک، آنیون‌های اسیدی کمتری لایه آلومینا (لایه اکسیدی) را اشغال کرده و منجر به افزایش میدان الکتریکی در سطح شده و در نتیجه انحلال شیمیایی افزایش می‌یابد و افزایش انحلال شیمیایی منجر به افزایش فشار جریان اکسیدی در جهت سطح نمونه (دهانه حفرات) و افزایش فشار بر روی دیواره منافذ و افزایش قطر حفرات می‌شود. علاوه بر این، با افزایش زمان آندی کردن فرصت کافی نیز برای انحلال شیمیایی و افزایش قطر حفرات وجود دارد. در نتیجه افزایش زمان آندی کردن و غلظت الکترولیت بطور همزمان باعث ایجاد یک تعادل بین انحلال شیمیایی و مهاجرت یون‌های اسیدی در لایه آلومینا شده و تا حدی باعث ثابت ماندن قطر حفرات می‌شود. درحالی‌که، آندی کردن در زمان طولانی‌تر و غلظت پایین الکترولیت باعث افزایش اندازه حفرات می‌شود.

مهاجرت یون‌های اسیدی به داخل لایه اکسیدی در شدت جریان بالاتر راحت‌تر اتفاق افتاده و در نتیجه امکان اشغال لایه اکسیدی با یون‌های اسیدی بیشتر فراهم شده و این اشغال باعث کاهش جریان اکسیدی در فصل مشترک اکسید- فلز شده و امکان افزایش حجم حفرات فراهم نمی‌شود. در نتیجه با افزایش شدت جریان اندازه قطر حفرات حاصل کوچکتر خواهد بود (شکل ۶- ب)). در شدت جریان بالاتر با افزایش زمان واکنش بخاطر ایجاد فرصت کافی برای انحلال شیمیایی و اکسیداسیون بیشتر در فصل مشترک فلز- اکسید اندازه قطر حفرات افزایش می‌یابد. بنابراین، در افزایش هم‌زمان جریان آندی کردن و زمان واکنش، تاثیر زمان بیشتر بوده و مهلت کافی برای رشد اندازه حفرات فراهم می‌آورد (شکل ۶- ج)). در واقع آنچه که در آندی کردن آلومینیوم تحت جریان ثابت موثرتر است اثر متقابل زمان و جریان یا همان مقدار بار عبوری از سطح است که جداول آنالیز واریانس و ماتریس همبستگی نیز این امر را تأیید می‌کنند. در واقع افزایش بار عبوری از سطح (حاصل ضرب زمان در جریان) باعث افزایش اندازه قطر حفرات می‌شود.



شکل ۶ صفحات رویه‌های پاسخ و نمودارهای کانتور برای الکترولیت اسید فسفریک.

#### ۴- جمع‌بندی

در این تحقیق سنتر قالب‌های نانومتری آلومینا با قطر حفرات مختلف با روش آندی کردن تحت جریان ثابت در الکترولیت اسید فسفریک مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای شدت جریان آندی کردن، غلظت الکترولیت و مدت زمان آندی کردن به عنوان پارامترهای موثر بر اندازه قطر حفرات انتخاب شد و با استفاده از CCD و صفحات پاسخ یک مدل آماری برای ارزیابی تاثیر متغیرهای تعیین شده بر اندازه قطر حفرات ارائه شد. با استفاده از معادله پیشنهادی مدل و همچنین نمودارهای صفحات پاسخ امکان پیش‌بینی شرایط آزمایش مناسب برای رسیدن به قطر حفرات مورد نظر فراهم گردید.

۵- مراجع

- [1] F. Le Coz, L. Arurault, S. Fontorbes, V. Vilar, L. Datas, L. and P. Winterton, *Surface Interface Analysis*, 42 (4)(2010) 227.
- [2] J. Zhang, J. E. Kielbasa, and D. L. Carroll, *Materials Chemistry and Physics*, 122(1)(2010) 295.
- [3] G. D. Sulka, A. Brzozka, L. Zaraska and M. Jaskuła, *Electrochimica Acta*, 55(14)(2010) 4368.
- [4] L. Zaraska, M. Jaskuła, and G. D. Sulka, *Materials Letters*, 171(2016) 315.
- [5] A. Mozalev, H. Baccar and A. Abdelghani, *Procedia Engineering*, 168(2016) 1188.
- [6] G.E.J. Poinern, N. Ali, and D. Fawcett, *Materials*, 4(2011) 487.
- [7] A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallares, J. Ferre-Borrull and L. F. Marsal, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 632(2009) 139.
- [8] L. Zaraska, W. J. Stepniowski, Jaskula, M. and G. D. Sulka, *Applied Surface Science*, 305 (2014) 650.
- [9] M. P. Proenca, C. T. Sousa, D. C. Leitao, J. Ventura, J. B. Sousa and J. P. Araujo, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2008) 5238.
- [10] S. Ono, M. Saito and H. Asoh, *Electrochimica Acta*, 51(2005) 827.
- [11] V. Sadasivan, C. P. Richter, L. Menon, and P. F. Williams, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 51(2)(2005) 649.
- [12] D. Mankotia<sup>1</sup>, Y. C. Sharma, and S. K. Sharma, *International Journal of Recent Research*, 1(2)(2014) 171.
- [13] L. Zaraska, G. D. Sulka and M. Jaskula, *Surface and Coatings Technology*, 205(2010) 2432.
- [14] A. M. Abd-Elnaiem and A. Gaber, *International Journal of Electrochemical Science*, 8(2013) 9741.
- [15] J. Zhang, J. E. Kielbasa and D. L. Carroll, *Materials Chemistry and Physics*, 122(2010) 295.
- [16] T. Kikuchi, D. Nakajima, J. Kawashima, Sh. Natsui and R. O. Suzuki, *Applied Surface Science*, 313(2014) 276.
- [17] A. Belwalkar, E. Grasing, W. V. Geertruyden, Z. Huang and W. Z. Misiolek, *Journal of Membrane Science*, 319(2008) 192.
- [18] A. Haghighi Asl, A. Ahmadpour, N. Fallah, *Journal of Applied Chemistry*, 42 (2017) 253, in *Persian*.
- [19] F. Tadayon, R. Jamshidi, P Jamshidpour, *Journal of Applied Chemistry*, 49 (2019) 53.
- [20] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach and W. A. Goedel, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 5100.
- [21] L. Zaraska, G. D. Sulka and M. Jaskula, *Surface and Coatings Technology*, 204(2010) 1729.