

محمد قربانی^۱، نعیمه ناصری^۱، علیرضا
مشفق^{۱،*}

۱- دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف، تهران
۲- پژوهشکده علوم و فناوری نانو دانشگاه صنعتی
شریف، تهران

مطالعه اثر ولتاژ اکسیداسیون بر ساختار هندسی و خواص فوتو- الکتروشیمیایی آرایه نانولوله‌های تیتانیوم دی اکسید (TNA)

چکیده

در این تحقیق، ساختار هندسی آرایه نانو لوله‌های تیتانیوم دی اکسید (TNAs) به روش اکسیداسیون آندی یک ورق تیتانیوم در آب یون زدایی شده و محلول اتیلن گلیکول در پتانسیل‌های مختلف واکنش مورد مطالعه قرار گرفت. لبه جذب نانولوله‌های تشکیل شده TNA در ولتاژهای اکسیداسیون مختلف با استفاده از روش اپتیکی بازتاب نفوذی در حدود ۳۸۵ nm بدست آمد. میانگین قطر درونی نانولوله‌ها با افزایش ولتاژ اکسیداسیون از ۶۷ nm در ۳۰ V به ۱۲۵ nm در ۶۰ V افزایش یافته است. علاوه بر این، فوتوجریان ناشی از قرار گرفتن نمونه‌های TNA در معرض لامپ UV در بایاس ۱ V از $۷۳/۶ \mu A/cm^2$ برای ولتاژ اعمالی ۳۰ V به $۸۸/۴ \mu A/cm^2$ برای ولتاژ اعمالی ۶۰ V افزایش یافت. همچنین، مقدار ماکزیمم بازده فوتون تابیده شده به جریان (IPCE) برای نمونه بهینه (نمونه ساخته شده تحت ولتاژ اکسیداسیون ۶۰ V) در طول موج ۳۷۵ nm حدود ۲۸٪ بدست آمده است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون آندی، سطح موثر، جریان پاسخ، نانولوله TiO_2

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر نانو ساختارهای تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) بدلیل خواص منحصر به فرد آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TNAs) تا کنون با روش‌های مختلفی از جمله سل-ژل [۱]، تکنیک‌های هیدروترمال [۲]، قالب سازی [۳] و اکسیداسیون الکتروشیمیایی [۴-۶] ساخته شده است. مساحت بالای سطح (A) نسبت به حجم (V) این نانولوله‌ها، آنها را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای واکنش تجزیه آب و تولید هیدروژن [۷]، فرایند فوتوکاتالیستی و تولید دارو از تجزیه بافت‌های آلی [۸]، سنسورهای زیستی [۹]، سنسورهای شیمیایی [۱۰] و دستگاه‌های فوتونیک [۱۱] مورد توجه قرار داده است. در این مقاله، چگونگی ساخت و خواص فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌های TNA تهیه شده به روش اکسیداسیون آندی یک ورق تیتانیوم بررسی خواهند شد. همچنین، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی سطح نمونه‌های ساخته شده به ترتیب به وسیله میکروسکوپ الکترون روبشی تابش میدانی و اسپکتروسکوپی فوتوالکترون‌های اشعه ایکس مطالعه خواهد شد.

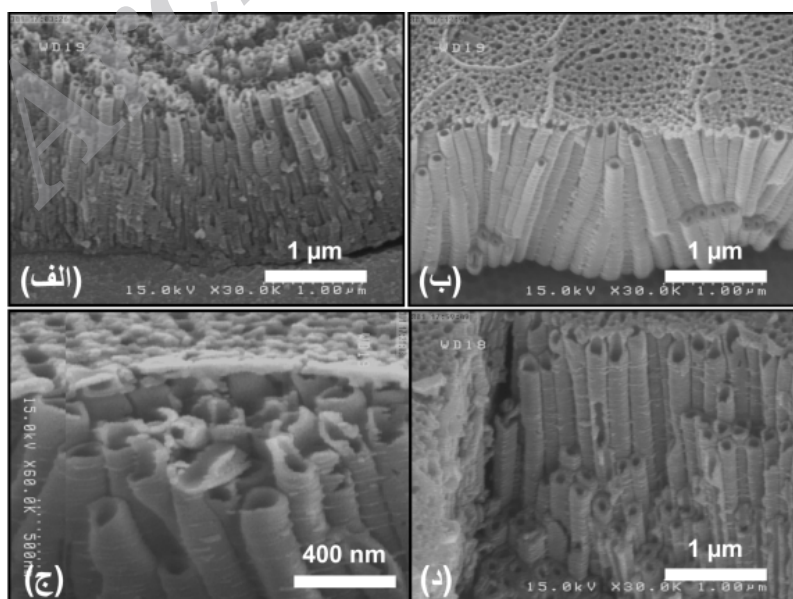
۲- روش تجربی

در این مطالعه، نمونه‌های متعدد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TNAs) با استفاده از روش اکسیداسیون آندی ساخته شده‌اند. برای انجام این آزمایش از ورق تیتانیوم (Ti) با ضخامت ۵ mm و خلوص ۹۹/۵٪، آمونیوم فلوراید (NH_4F ، ۹۸٪ مرک)، اتیلن گلیکول ($C_2H_6O_2$ ، ۹۹/۵٪ مرک) و فسفریک اسید (H_3PO_4 ، ۹۹٪ مرک) استفاده شده است. برای ساخت نمونه‌ها، ابتدا ورق تیتانیوم به ابعاد ۳۰×۶ میلی‌متر برش داده شده‌اند. سپس با استفاده از دستگاه آلتراسونیک به ترتیب در آب یون زدایی شده (DI)، اتانول و استون هر بار به مدت ۱۰ دقیقه چربی زدایی گردیدند و سپس در هوا خشک

شدند. فرایند اکسیداسیون آندی در ولتاژهای اعمالی ۳۰ تا ۶۰ ولت و درون الکترولیت EG:DI به نسبت ۱۰:۹۰ شامل M ۱ آمونیوم فلوراید انجام شده است. برای پایین آوردن pH تا ۵/۶ از مقدار کمی اسید فسفریک ۱ M استفاده شد. در عمل اکسیداسیون، دو الکتروود ورق مس و نمونه Ti به ترتیب به عنوان کاتد و آند بکار گرفته شدند. بعد از مرحله اکسیداسیون و ساخت، نمونه‌ها در دمای ۵۰۰°C به مدت ۸۰ دقیقه در هوا پخته گردیدند. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی سطح لایه‌ها به ترتیب به وسیله میکروسکوپ الکترون روبشی تابش میدانی (SEM-FE)، (4160-s-Hitachi) و اسپکتروسکوپی فوتوالکترون‌های اشعه ایکس (XPS) مشخصه یابی شده‌اند. تمام انرژی‌های پیوندی با ثابت کردن تراز C(1s) در ۲۸۴/۶ eV کالیبره شده‌اند. اندازه‌گیری میزان بازتاب نفوذی نمونه‌های TNT از محدوده ۲۵۰ nm تا ۷۵۰ nm به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر (2048tech-Spect Ava) و لامپ (DHS - Avalight) انجام گردید. آزمایش‌های فوتوالکتروشیمیایی (PEC) با دستگاه (PGSTAT302 Autolab) و تحت تابش لامپ (G6T5 Philips) UV با طول موج بزرگتر از ۲۵۴ نانومتر در محلول آبی سدیم سولفید (Na₂SO₃) ۰/۵ مولار، انجام شدند. در این آزمایشات Pt و AgCl/Ag به ترتیب به عنوان الکترودهای مقابل و مرجع استفاده گردیدند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمای فوقانی سطح و سطح مقطع نمونه‌های TNA که با استفاده از فرایند اکسیداسیون تحت ولتاژهای اعمالی متفاوت در مدت زمان ۲ h ساخته شده‌اند، نشان می‌دهد. چنانچه این شکل نشان می‌دهد، با افزایش ولتاژ اعمالی در فرایند اکسیداسیون آندی قطر درونی نانولوله‌های تیتانیا از ۶۷ به ۱۲۵ نانومتر و طول آنها از حدود ۱/۶ به حدود ۴/۲ میکرومتر، افزایش می‌یابد (جدول ۱). افزایش ولتاژ اعمالی، باعث افزایش آهنگ تشکیل لایه اکسیدی TiO₂ و همچنین افزایش نرخ حل شدن تحت میدان حفره‌های اولیه در الکترولیت شده و در نتیجه باعث افزایش قطر درونی آنها می‌شود. همچنین پس از شکل گیری نانولوله‌ها، نرخ خوردگی الکتروشیمیایی انتهای نانولوله‌ها افزایش یافته و باتوجه به اینکه لایه اکسیدی زمان لازم برای رسیدن به ضخامت ماکزیمم را دارد، اکسیداسیون و حل شدن شیمیایی در انتهای نانولوله‌ها با نرخ بیشتری ادامه می‌یابد، و باعث افزایش طول نانولوله‌ها می‌شود [۱۲]. بنابراین، افزایش ولتاژ اکسیداسیون باعث افزایش سطح نمونه‌های ساخته شده می‌گردد.

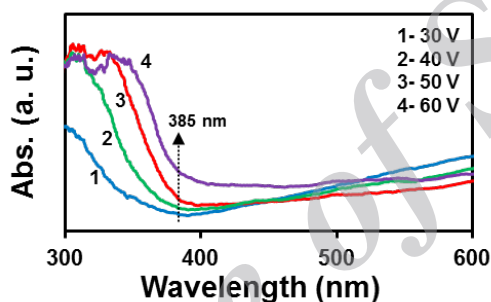


شکل ۱: تصاویر SEM از نانولوله‌های TiO₂ رشد داده شده بوسیله اکسیداسیون آندی در مدت زمان ۲ h و در ولتاژهای آندی متفاوت: الف) ۳۰ V، ب) ۴۰ V، ج) ۵۰ V، د) ۶۰ V.

جدول ۱- تغییرات مشخصات هندسی نانولوله‌های TiO_2 با تغییر ولتاژ اکسیداسیون آندی.

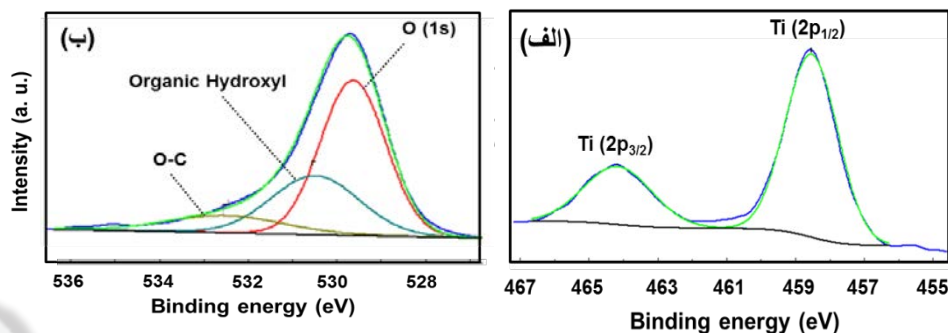
ولتاژ اعمالی (V)	قطر درونی (nm)	طول (μm)
۳۰	67 ± 5	۱/۶
۴۰	83 ± 7	۲/۱
۵۰	106 ± 7	۳/۴
۶۰	125 ± 11	۴/۲

شکل ۲ طیف جذب حاصل از آنالیز بازتاب نفوذی (DRS) را برای ساختار نانولوله‌ای دی اکسید تیتانیوم نشان می‌دهد. همانطور که این شکل نشان می‌دهد مقدار لبه جذب تمام نمونه‌های ساخته شده حدود ۳۸۵ نانومتر است، که به خوبی با انرژی گاف توده TiO_2 سازگاری دارد [۱۲]. همچنین، با افزایش ولتاژ مقدار جذب در طول موج‌های کمتر از لبه جذب بیشتر می‌شود که علت آن افزایش سطح موثر در معرض نور لایه‌های ساخته شده با افزایش ولتاژ اکسیداسیون است. بنابراین، ولتاژ اکسیداسیون ۶۰ V دارای بیشترین جذب اپتیکی است.

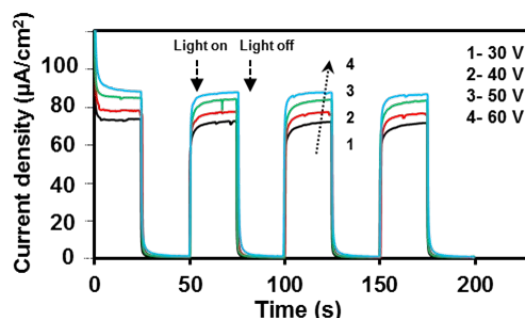


شکل ۲- طیف جذب بر حسب طول موج برای نمونه‌های TiO_2 ساخته شده در ولتاژهای آندی متفاوت.

شکل ۳ (الف) طیف XPS لایه نانوساختار TiO_2 (که در ولتاژ اعمالی اکسیداسیون ۶۰ ولت ساخته شده‌اند) را در محدوده انرژی پیوندی قله‌های $(2p)Ti$ و $(1s)O$ نشان می‌دهد. تراز $2p$ اتم Ti بر اثر جفت شدگی اسپین-مدار به دو جزء $(2p_{1/2})Ti$ و $(2p_{3/2})Ti$ در طیف تقسیم می‌شود [۱۲]. با محاسبه نسبت سطح قله‌های $(1s)O$ و $(2p)Ti$ می‌توان نسبت اکسیژن به تیتانیوم را در آنالیز XPS به طور کمی تعیین نمود. این مقدار یعنی $(Ti:O)$ برای نمونه مذکور برابر با ۳/۳ تعیین گردید. همانطور که مشخص است مقدار $Ti:O$ بیشتر از مقدار استوکیومتری TiO_2 یعنی ۲ می‌باشد. علت این افزایش منظور نکردن قله اکسیژن مربوط به H_2O با انرژی پیوندی $532/5 eV$ [۱۲] و یا در نظر نگرفتن قله‌های مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آلی و پیوندهای کربن به ترتیب با انرژی پیوندی $530/4 eV$ و $532/4 eV$ می‌باشد. با در نظر گرفتن قله مربوط به گروه‌های هیدروکسیلی آلی که در شکل نمایش داده شده است، مقدار $Ti:O$ به ۲/۰ کاهش می‌یابد.



شکل ۳- طیف پنجره XPS در محدوده انرژی پیوندی قله‌های $(2p)Ti$ (الف) و $(1s)O$ (ب) برای نمونه TiO_2 ساخته شده در ولتاژ اعمالی ۶۰ ولت.



شکل ۴- حساسیت نوری نمونه‌های TNA سنتز شده در ولتاژهای آندی متفاوت و تحت تابش نور UV.

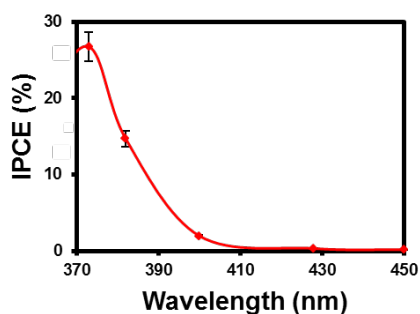
شکل ۴ منحنی‌های کروئوآمپرومتری تحت تابش نور UV را برای نمونه‌های سنتز شده در ولتاژهای اکسیداسیون مختلف، نشان می‌دهد. این آزمایش تحت ولتاژ بایاس ۱ ولت انجام گردید. فوتوجریان‌های بیشینه تولید شده تحت تابش نور UV برای نمونه‌های نانوساختار TNA سنتز شده در ولتاژهای آندی مختلف با افزایش ولتاژ، از ۷۳/۶، به ۸۷/۴ میکروآمپر بر سانتی متر مربع افزایش یافته است. یکی از دلایل این افزایش، افزایش سطح موثر نمونه‌های سنتز شده تحت ولتاژهای آندی بالاتر است. همچنین، بعد از قطع و وصل کردن منبع نور UV، فوتوجریان‌های تولید شده برای تمامی ولتاژهای آندی پایدار و تکرار پذیر بوده و افتی در آنها مشاهده نمی‌شود. برای بررسی ارتباط میان حساسیت نوری با خواص سطحی لایه‌های ساخته شده، ضریب زبری، که به عنوان نسبت مساحت سطح فیزیکی بر واحد سطح تصویر شده تعریف می‌شود، مورد مطالعه قرار گرفته است. این ضریب نقش پراهمیتی در کاربردهای دیگر همچون حسگر گازی و کاتالیست دارد. ضریب زبری هندسی برای نانولوله‌های تولید شده توسط رابطه زیر بدست می‌آید [۱۳].

$$G = \left[\frac{4\pi(D+W)L}{\sqrt{3}(D+2W)^2} \right] + 1 \quad (1)$$

که در آن D قطر درونی، W ضخامت دیواره و L طول نانولوله‌ها است. جدول ۲ مقادیر G محاسبه شده بر حسب ولتاژهای اکسیداسیون متفاوت را نشان می‌دهد. همانطور که این جدول نشان می‌دهد، مقدار G با افزایش ولتاژ اعمالی افزایش می‌یابد، که علت آن افزایش بیشتر طول نانولوله‌ها نسبت به افزایش ضخامت و قطر درونی آنها می‌باشد. همچنین، چگالی فوتوجریان تولید شده با افزایش مقدار G افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش سطح مشترک موثر الکتروود/الکترولیت در ولتاژهای بالاتر می‌باشد. بنابراین، بر اساس بررسی‌های صورت گرفته ولتاژ اعمالی ۶۰ V بهترین ولتاژ اکسیداسیون اعمالی است.

به منظور بررسی بیشتر ولتاژ اکسیداسیون اعمالی بهینه یعنی ۶۰ ولت، حساسیت نوری آن در طول موج‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار بازده فوتون تابیده شده به جریان یا IPCE این نمونه که با استفاده از رابطه ۲ بدست آمده است، در شکل ۵ نشان داده شده است.

جدول ۲- مقدار تغییرات ضریب زبری هندسی G و چگالی جریان نمونه‌های ساخته شده در ولتاژهای اکسیداسیون مختلف.



ولتاژ اعمالی (V)	G	J_{ph} ($\mu A/cm^2$)
۳۰	72 ± 5	$54/2$
۴۰	77 ± 5	$60/7$
۵۰	81 ± 4	$74/7$
۶۰	86 ± 3	$87/0$

شکل ۵ - طیف IPCE نمونه ساخته شده تحت ولتاژ اعمالی ۶۰ V.



$$IPCE = \frac{1240 \times J_{ph} (A/cm^2)}{\lambda (nm) \times P (W/cm^2)} \quad (2)$$

که در آن λ طول موج فوتون تابیده شده است. همچنین، P شدت نور تابیده شده و J_{ph} چگالی جریان در هر طول موج می‌باشند. همانطور که در این نشان داده شده است، مقدار IPCE در طول موج حدود ۳۹۰ nm شروع به افزایش چشمگیری می‌کند که به خوبی با لبه گاف TiO_2 و نتیجه طیف‌های اپتیکی سازگاری دارد. علاوه بر این، مقدار ماکزیمم IPCE (حدود ۲۸٪) در طول موج ۳۷۵ نانومتر (۳/۳ eV) بدست آمده است، که با انرژی گاف توده TiO_2 سازگاری دارد.

۴. نتیجه گیری

در این کار، نانو لوله‌های تیتانیا به روش اکسیداسیون آندی از یک ورق تیتانیوم در اندازه‌های مختلف قطر درونی و طول ساخته شد. همچنین، طیف اپتیکی نشان داد که مقدار لبه جذب نمونه‌های ساخته شده تحت ولتاژهای اعمالی مختلف ثابت باقی می‌ماند. علاوه بر این، جریان ناشی از قرار گرفتن نمونه‌های TNA در معرض لامپ UV در بایاس ۱ ولت مورد مطالعه قرار گرفت که بر طبق آن نمونه ساخته شده تحت ولتاژ اکسیداسیون ۶۰ V بیشترین فوتوجریان تولیدی را حاصل کرد. همچنین، مقدار ماکزیمم بازده فوتون تابیده شده به جریان (IPCE) برای نمونه بهینه (نمونه ساخته شده تحت ولتاژ اکسیداسیون ۶۰ V) در طول موج ۳۷۵ nm بدست آمد.

مراجع

1. Jung JH, Kobayashi H, van Bommel KJC, Shinkai S, Shimizu T (2002) Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO_2 structures using an organogel template. *Chem Mater* 14:1447-1448.
2. Yao BD, Chan YF, Zhang XY, Zhang WF, Yang ZY, Wang N (2003) Formation mechanism of TiO_2 nanotubes. *Appl Phys Lett* 82:281-283.
3. J. Choi, R. B. Wehrspohn and U. Gösele; "Anodization of nanoimprinted titanium: A comparison with formation of porous alumina"; *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2645-2652.
4. Y. Alivov, M. Pandikunta, S. Nikishin and Z. Y. Fan; "The anodization voltage influence on the properties of TiO_2 nanotubes grown by electrochemical oxidation"; *Nanotechnology* 20 (2009) 225602.
5. Y. Tian, C. Hu and X. He, C. Cao, G. Huang and K. Zhang; "Titania nanotube arrays for light sensor and UV photometer"; *Sensors and Actuators B* 144 207-203 (2010)
6. H. Yin, H. Liu and W. Z. Shen; "The large diameter and fast growth of self-organized TiO_2 nanotube arrays achieved via electrochemical anodization"; *Nanotechnology* 21 (2010) 035601-0356018.
7. S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan and K. S. Raja; "Design of a highly efficient photoelectrolytic cell for hydrogen generation by water splitting: Application of TiO_2-xC_x nanotubes as a photoanode and Pt/ TiO_2 nanotubes as a cathode"; *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 8677-8685.
8. F. Schmidt-Stein, R. Hahn, J. F. Gnichwitz and Y. Y. Song, N. K. Shrestha, A. Hirsch and P. Schmuki; "X-ray induced photocatalysis on TiO_2 and TiO_2 nanotubes: Degradation of organics and drug release"; *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2077-2080.
9. D. Cha, M. Lee, H. Shin, M. J. Kim and J. Kim; "Functionalization of a single TiO_2 nanotube for bio sensor applications"; *Microscopy and Microanalysis* 15 (2009) 1180-1181.
10. B. Q. Zheng, B. Zhou, J. Bai, L. Lee, Z. Jim and J. Zhang, J. Lee, Y. Liu, W. Cai and X. Zhu; "Self-Organized TiO_2 Nanotube Array Sensor for the Determination of Chemical Oxygen Demand"; *Advanced Materials* 20 (2008) 1044-1049.
11. M. Enachi, M. Stevens-Kalceff, I. Tiginyanu and V. Ursaki; "Cathodoluminescence of TiO_2 nanotubes prepared by low-temperature anodization of Ti foils"; *Materials Letters* 64 (2010) 2155-2158.
12. C. A. Grimes, G. K. Mor; "TiO₂ Nanotube Arrays"; (2010) Springer, New York.
13. Isimjan, T. T., Rohani, S., Ray, A. K.; "Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO_2 nanotubes fabricated by using Ti as cathode" *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012), 103-108.