Archive of SID

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح
پژوهشگاه مواد و انرژی
۲۹ و ۳۰ مهرماه ۱۳۹۳

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

بررسی اثر ترکیب الکترولیت روی مورفولوژی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سنتز شده بوسیله آندایزینگ

معصومه نوذری نژاد[۱]، محمود کاظم‌زاد[۲]، علیرضا کلاهی[۲]، محمد فرویزی[۲]

[۱]. کارشناس ارشد (پژوهشگاه مواد و انرژی)
[۲]. استادیار (پژوهشگاه مواد و انرژی)

چکیده

مقاله حاضر مبتنی بر تشکیل نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در حضور الکترولیت‌های مختلف است. نانو لوله‌های تیتانیوم اکسید با استفاده از دی متیل سولفوکسید، سدیم سولفات، اتیلن گلیکول، استیک اسید و نیترات آهن بعنوان مواد پایه الکترولیت سنتز شدند. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ترکیب شیمیایی الکترولیت روی مورفولوژی نانو لوله‌های تشکیل شده نقش حائز اهمیتی دارد. اثر ترکیب شیمیایی حمام الکترولیت روی اندازه و توزیع نانو لوله‌ها بررسی شد. قطر داخلی نانولوله‌های تشکیل شده در محدوده ۶۰-۳۰ نانومتر و قطر خارجی آن‌ها در محدوده ۱۴۰-۸۰ نانومتر قرار دارد.

واژه‌های کلیدی: اکسید تیتانیوم، نانولوله، آندایزینگ، اکسیداسیون، الکترولیت.

[۱]. masumenozari@live.com

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

از زمانی که Grimes et al. برای اولین بار نانولوله‌های TiO_2 را سنتز کردند، این نانولوله‌ها کاربردهای زیادی پیدا کردند که می‌توان به سنسورهای گازی، سلول‌های خورشیدی، کاربردهای فوتوولتائیکی و فوتوکاتالیستی اشاره کرد. خواصی مانند یکنواختی بالای مورفولوژی، رشد جهت دار، مساحت سطح بزرگ و اندازه حفرات قابل کنترل، نانوساختار TiO_2 را یک ماده منحصر بفرد در کاربردهای سنسورهای گازی و بیو سنسورها کرده است [۱-٤].

روش‌های مختلفی برای تولید نانولوله‌های TiO_2 وجود دارد که می‌توان به لیتوگرافی الکتروشیمیایی، اچ فوتوالکتروشیمیایی، سل-ژل، واکنش‌های الکترودی، هیدروترمال، رسوبدهی و اکسیداسیون آندی اشاره کرد. از بین این روش‌ها اکسیداسیون آندی روشی مؤثر برای تولید نانولوله‌های TiO_2 است، زیرا روشی ساده با قابلیت ایجاد نظم بالا وکنترل اندازه حفرات است .

در آندایزینگ تیتانیوم، ترکیب شیمیایی الکترولیت، نقش تعیین کننده‌ای در مورفولوژی سطح و خواص فیلم آندی دارد. الکترولیت‌های آبی و غیر آبی مختلفی مانند HF/H_2O، $HF/H_2SO_4/H_2O$، $KF/NaF/H_2O$ برای تهیه‌ی نانولوله‌های TiO_2 استفاده می‌شود. واکنش کلی در اکسیداسیون آندی تیتانیوم بصورت زیر است:

$$H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+ \quad (1)$$

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 \quad (2)$$

در مراحل اولیه آندایزینگ، بعلت میدان الکتریکی بالای عبوری از لایه اکسیدی نازک انحلال میدانی بر انحلال شیمیایی غلبه دارد. بعلت تجمع اکسید ابتدا حفرات کوچکی تشکیل می‌شود و سپس تخلخل‌های بزرگتری تشکیل می‌شود و چگالی حفرات افزایش می‌یابد.

تنها راه بهینه کردن سطح تیتانیوم، تشکیل نانولوله‌های اکسید تیتانیوم با استفاده از آندایزینگ تحت شرایط خاص الکتروشیمیایی است. در اکثر الکترولیت‌ها، با اعمال پتانسیل آندی در محدوده ۲۰-۱۰ ولت می‌توان به نانولوله‌هایی با قطر ۲۰۰-۱۵ نانومتر دست پیدا کرد [٦-٥]. ضخامت نانولوله‌ها تحت تأثیر pH الکترولیت است. در pH بالای یک، ضخامت به یک میکرومتر می‌رسد، درحالی‌که در محلول‌های خنثی، ضخامت به بیشتر از دو میکرومتر می‌رسد. اخیرا با استفاده از الکترولیت‌های اتیلن گلیکول حاوی HF می‌توان به ضخامت‌های بیشتر از ۲۵۰ میکرومتر رسید [۷].

در این مقاله نانولوله‌های اکسید تیتانیوم با استفاده از فرایند اکسیداسیون آندی در شرایط مختلف الکتروشیمیایی تشکیل شد. پارامتر الکتروشیمیایی متغیر حائز اهمیت در این طرح، نوع الکترولیت مورد استفاده است. در این مقاله برای تهیه نانولوله‌ها از شش نوع الکترولیت با ترکیب‌های مختلف استفاده شده است و سپس با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی و متغیرهای هندسی نانو ساختارها مانند قطر حفرات، دانسیته تخلخل‌ها و ... مقایسه گردیدند تا بهینه‌ترین شرایط برای تهیه نانوساختارها انتخاب گردد.

www.SID.ir

Archive of SID

مواد و روش تحقیق

نمونه‌ها به شکل دایره‌ای با قطر ۱۰ میلی‌متر از فویل تیتانیوم خالص با ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر بریده شدند. قبل از آندایزینگ بایستی عملیات آماده‌سازی روی نمونه‌ها اعمال شود. برای آماده‌سازی، نمونه‌ها ابتدا چربی‌زدایی شدند. برای چربی زدایی، نمونه‌ها بمدت چند دقیقه در استون تحت اولتراسونیک قرار گرفتند و سپس با آب مقطر شستشو داده شدند و در مرحله بعدی بمدت چند دقیقه در اتانول تحت اولتراسونیک قرار گرفتند و با آب مقطر شستشو داده شدند. پس از آماده‌سازی، نمونه‌ها تحت عملیات آندایزینگ قرار گرفتند. آندایزینگ نمونه‌ها درحمام الکترولیت با ترکیب شیمیایی مختلف انجام شد. شرایط آندایزینگ مانند ولتاژ آندایزینگ، مدت زمان آندایزینگ برای الکترولیت با ترکیب شیمیایی مختلف، متفاوت است. ترکیب شیمیایی الکترولیت و شرایط آندایزینگ اعمالی در این طرح در جدول ۱ بصورت خلاصه آورده شده است. لازم به ذکر است که در تمام فرایندهای آندایزینگ مذکور، الکترود مقابل (کاتد) گرافیت انتخاب شده است و دمای انجام آندایزینگ دمای محیط بود. آنالیز سطح و مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

نتایج و بحث

سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم با ابعاد بهینه شده برای کنترل خواص مکانیکی، الکتریکی و سایر خواص آن حائز اهمیت است. یکی از پارامترهایی که در حین فرایند آندایزینگ می‌تواند تغییر کند، ترکیب شیمیایی حمام الکترولیت است. با تغییر ترکیب شیمیایی الکترولیت، قطر حفرات و طول نانولوله‌های تشکیل شده تغییر می‌کند. مورفولوژی نمونه‌های آندایز شده در الکترولیت‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است.

شکل (a) مربوط به آندایزینگ در الکترولیت غیرآبی DMSO+٪۴HF است که سطح ترک‌دار غیر همگن همراه با نانولوله‌های استوانه‌ای مشاهده می‌شود. علت تشکیل ترک مربوط به تنش‌های سطحی است. قطر داخلی حفرات تشکیل شده ۶۳ نانومتر و قطر خارجی آن‌ها ۱۳۸ نانومتر است.

شکل (b) مربوط به آندایزینگ فویل تیتانیوم در الکترولیت Na_2SO_4+٪۰.۵wt NaF است که نشانگر آن است حفرات بصورت ناهمگن در سطح پراکنده شده‌اند.

شکل (c) مربوط به الکترولیت Ethylene glycol+٪۰.۵NH_4F است. قطر داخلی حفرات تشکیل شده ۳۱ نانومتر و قطر خارجی آن‌ها ۸۱ نانومتر است. نانولوله‌های استوانه‌ای تشکیل شده در در الکترولیت اتیلن گلیکول/آب بصورت واضح مشاهده می‌شوند.

شکل (d) مربوط به آندایزینگ در الکترولیت Ethylene glycol+HF+H_2O_2 است. قطر داخلی حفرات تشکیل شده ۵۱ نانومتر و قطر خارجی آن‌ها ۱۰۰ نانومتر است. در حین آندایزینگ در سطح ترک تشکیل می‌شود و مورفولوژی سطح یکنواخت نیست.

www.SID.ir

Archive of SID

شکل‌های (e) و (f) بترتیب مربوط به آندایزینگ در الکترولیت‌های $Fe(NO_3)_3$ +۰.۵٪HF و CH_3- COOH + ۰.۵wt% HF است. مورفولوژی بدست آمده واضح نیست و نانولوله‌های اکسید تیتانیوم مشاهده نمی‌گردد که این پدیده در مورد نیترات آهن بخاطر خاصیت آب‌بندی این ترکیب می‌تواند باشد.

نتیجه‌گیری

۱) نانولوله‌های اکسید تیتانیوم با آرایه‌ی هگزاگونال شش وجهی در مدت زمان کوتاهی نیز می‌توانند تشکیل شوند.

۲) با استفاده از الکترولیت‌های مختلف می‌توان نانولوله‌هایی با پارامترهای هندسی مانند قطر داخلی، خارجی و ... متفاوت تشکیل داد.

۳) مورفولوژی بدست آمده از الکترولیت DSMO نسبت به سایر الکترولیت‌ها یکنواخت‌تر است و نظم بیشتری در آن مشاهده می‌شود.

۴) با استفاده از الکترولیت نیترات آهن و استیک اسید مورفولوژی خوبی از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم مشاهده نمی‌شود.

مراجع

۱. J.M.Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, Small ۳, (۲۰۰۷) ۳۰۳.

۲. S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, Nano Letters ۷, (۲۰۰٦) ۱۲۸٦.

۳. J.M. Macak, H. Tsuchiya, S. Bauer, P. Schmuki, P.J. Barczuk, M. Z. Nowakowska, M. Chojak and P.J. Kulesza, Electrochemistry Communications ۷, (۲۰۰۵) ۱٤۱۷.

٤. J.M. Macak, F. Schmidt-Stein, and P. Schmuki, Electrochemistry Communications ۹, (۲۰۰۷) ۱۷۸۳.

٥. S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, Electrochemistry Communcations ۸ (۲۰۰۶) ۱۳۲۱.

٦. J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Angewandte Chemie ۴۴ (۲۰۰۵) ۲۱۰۰.

۷. S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, P. Schmuki, Physica Status Solidi ۱ (۲۰۰۷) R۶۵.

۸. C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G.K. Mor, and C. A. Grimes, The Journal of Physical Chemistry ۱۰۹ (۲۰۰۵) ۱۵۷۵۴.

۹. J. Kunze, L. M¨uller, J. M. Macaka, P. Greil , P. Schmuki, F. A. M¨uller, Electrochimica Acta ۵۳ (۲۰۰۸) ۶۹۹۵.

۱۰. S. P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G. E. Thompson, J. M. Macak, and P. Schmuki, Advanced Materials ۲۰ (۲۰۰۸) ۴۱۳۵.

www.SID.ir

Archive of SID

۱۱. A. Mazare, M. Dilea, D. Ionita, I. Titorencu, V. Trusca, E. Vasile, Bio electrochemistry ۸۷ (۲۰۱۲) ۱۲۴.

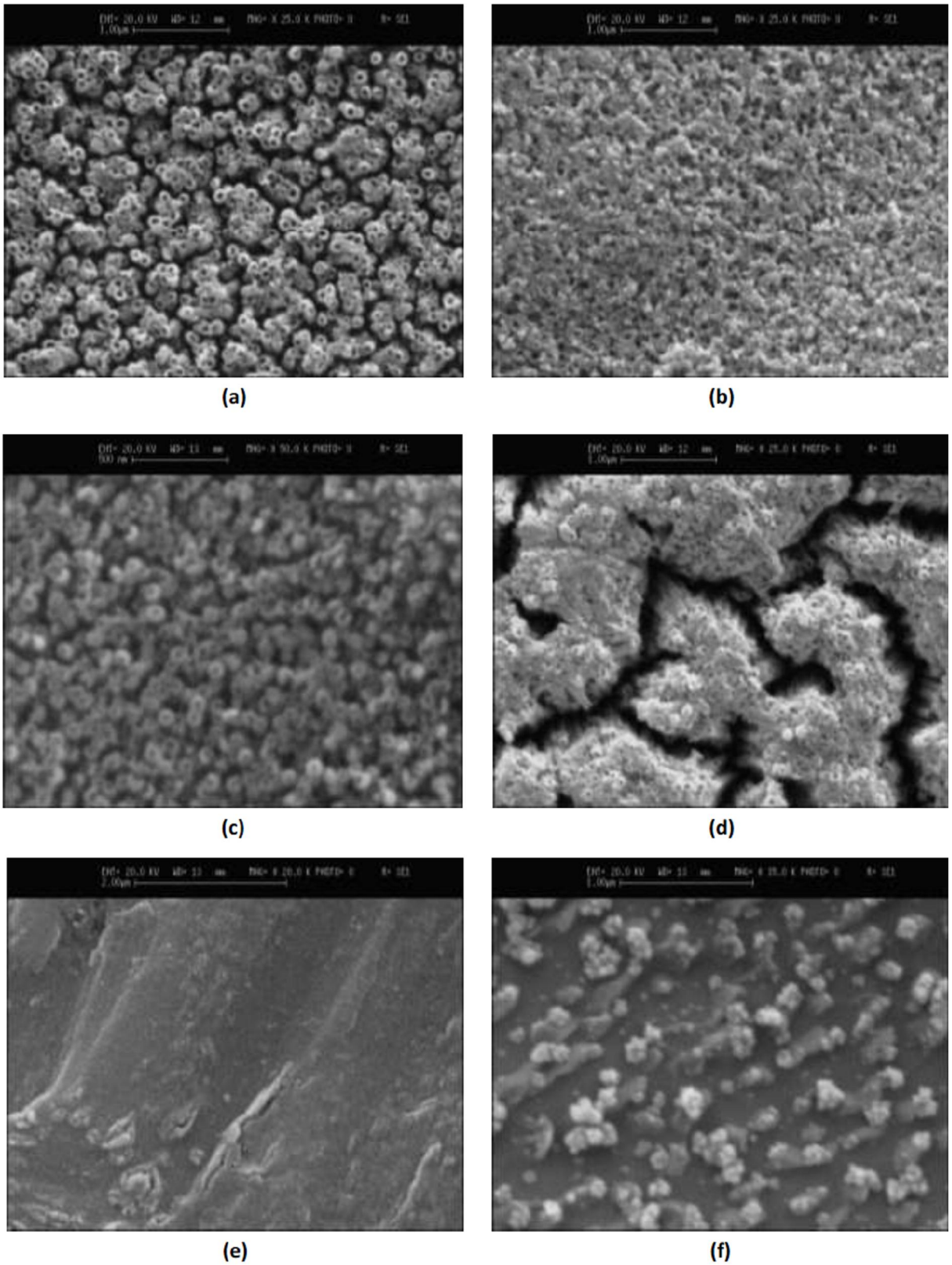
۱۲. L. Sun, J.Li, C.L.Wang, S.F.Li, H.B.Chen, C.J.Lin, solar energy materials and solar cells ۹۳ (۲۰۰۹) ۱۸۷۵.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی الکترولیت‌های مورد استفاده در فرایند آندایزینگ [۱۲-۸].

ترکیب شیمیایی الکترولیت	ولتاژ آندایزینگ	زمان آندایزینگ
DMSO+٪۴HF	۴۰ ولت	۷۰ ساعت
Na_2SO_4+٪۰.۵wt NaF	۲۰ ولت	۳ ساعت
Ethylene glycol+٪۰.۵NH_4F	۲۰ ولت	۳ ساعت
Ethylene glycol+HF+H_2O_2	۶۰ ولت	۲ ساعت
٪۰.۵HF+ $Fe(NO_3)_3$	۱۰ ولت	۳۰ دقیقه
CH_3-COOH + ۰.۵wt% HF	۱۰ ولت	یک ساعت

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های آندایز شده مربوط به الکترولیت‌های (a): DMSO+٪۴HF ، (b): Na_2SO_4+٪۰.۵wt NaF ، (c) Ethylene glycol+٪۰.۵NH_4F ، (d) Ethylene glycol+HF+H_2O_2 ، (e) CH_3-COOH + ۰.۵wt% HF ، (f) ٪۰.۵HF+ $Fe(NO_3)_3$.

www.SID.ir