تولید نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش آندایز و ایجاد نانو صفحات نقره عمود بر سطح با ضخامت‌های متفاوت بر روی آن‌ها به روش الکتروانباشت تپ AC

سعید به‌آئین [۱]، مرضیه آسوده [۲]، راضیه خاکی [۳]

چکیده

برای تولید آرایه ی منظم نانولوله های دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) از روش آندایز الکتروشیمیایی استفاده شده است. در این تحقیق با استفاده از فویل تیتانیوم به ضخامت ۰/۲۵ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۷٪ و محلول بر پایه‌ی اتیلن گلیکول حاوی آمونیوم فلوراید، آب بی یون و در دمای اتاق، با اعمال ولتاژ ۶۰ ولت آندایز الکتروشیمیایی انجام شده است. پس از تولید نانولوله‌ها با استفاده از محلول شامل نیترات نقره و اسید بوریک به نسبت مناسب ، با روش الکتروانباشت نانوصفحات نقره را روی نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم تشکیل می‌دهیم، الکترو انباشت به دو روش امکان‌پذیر است الکترو انباشت DC و AC تپی. .ما در این تحقیق از روش الکتروانباشت AC تپی استفاده می‌کنیم که به دو گونه متقارن و نامتقارن تقسیم می‌شود. نانو صفحات نقره با ضخامت‌هایی متفاوت به دلیل متفاوت بودن فاصله آند وکاتد در الکتروانباشت بر روی نانوپوروس ها تشکیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم، آندایز الکتروشیمیایی، نانو صفحات نقره، الکتروانباشت

مقدمه

آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی است که برای افزایش ضخامت لایه ی اکسیدی که به صورت طبیعی روی سطح فلزات تشکیل می شود، مورد استفاده قرار می-گیرد. این فرآیند چون با اعمال جریان الکتریکی طی یک اختلاف پتانسیل ثابت و یا متغیر صورت می گیرد آندایز نامیده می‌شود. روشی ارزان برای تولید نانولوله-های تیتانیوم می‌باشد. در ساختارهای نانولوله‌ای ضخامت، طول و قطر پارامترهای مهمی می‌باشند [۱,۲]، که در کارهای قبلی مورد بررسی و ساخت قرار گرفته‌اند [۵-۳].

الکتروانباشت فرآیندی است که شامل دو الکترود آند و کاتد و الکترولیت محتوی نمک فلزی که قرار است روی کاتد لایه نشانی شود، می‌باشد. در این واکنش نمونه به قطب منفی منبع تغذیه و پلاتین یا گرافیت به عنوان آند به قطب مثبت منبع تغذیه نیز وصل می شود و سپس با اعمال ولتاژ با تپ های مشخص انباشت اتم های فلز مورد نظر روی سطح کاتد انجام می شود. انباشت الکتروشیمیایی با منبع جریان خارجی به دو روش انجام

۱- دانشگاه آزاد تهران شمال s.behaein@gmail.com
۲-هیئت علمی دانشگاه آزاد تهران شمال
۳- دانشگاه شیراز

می شود که عبارتند از : انباشت با ولتاژ مستقیم و انباشت با ولتاژ متناوب تپی.

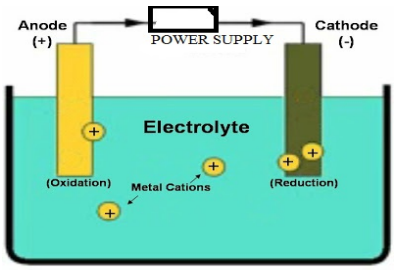
روش انباشت الکتروشیمیایی با ولتاژ متناوب تپی مشابه ولتاژ مستقیم است با این تفاوت که بین هر دوره‌ی تناوب یک زمان خاموشی وجود دارد که طی این زمان ولتاژ اعمالی صفر است. مزایای این روش را به شرح زیر می‌توان خلاصه کرد:

۱) وجود ولتاژ خاموشی موجب می‌شود تا عمل نهشت به آرامی انجام شود و در نتیجه ساختار بلوری بهبود یابد و باعث می‌شود تا هیدروژن احیا شده در فصل مشترک فلز و الکترولیت در محل رشد از حفره‌ها خارج شوند و نهشت با کیفیت بهتری صورت پذیرد.

۲) روش تپی از تخریب لایه‌ی سدی جلوگیری می‌کند، چون وجود ولتاژ خاموشی موجب می‌شود تا لایه‌ی سدی (مرز مشترک بین تیتانیوم و انتهای نانولوله ها) در طی این زمان گرمای خود را به بیرون منتقل کند.

در این روش، عوامل بسیاری از جمله: نوع تپ، ولتاژ اکسایش- کاهش، زمان خاموشی، زمان اکسایش- کاهش، متقارن یا نامتقارن بودن ولتاژ و متقارن یا نامتقارن بودن زمان اکسایش- کاهش در کیفیت ساختار نانوسیم‌ها دخیل است [۸-۶].

در شکل ۱ به صورت شماتیک فرآیند الکتروانباشت نشان داده شده است.



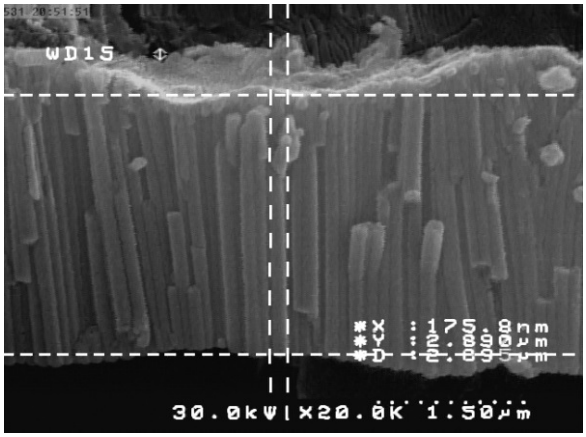
شکل ۱. شماتیکی از انباشت الکتروشیمیایی

در آندایز الکتروشیمیایی تیتانیوم سطح نمونه با اعمال پتانسیل یا میدان الکتریکی تولید شده توسط دو الکترود موجود در الکترولیت، اکسید می‌شود و منجر به تولید نانوتیوپ‌ها روی نمونه می‌شود. اما در انباشت الکترو شیمیایی یون‌های فلزی موجود در الکترولیت با توجه به پتانسیل اعمالی به سمت نمونه رفته و با گرفتن الکترون در همانجا نهشت می کنند و باعث ایجاد یک لایه ی فلزی روی سطح می شود.

مواد و روش تحقیق

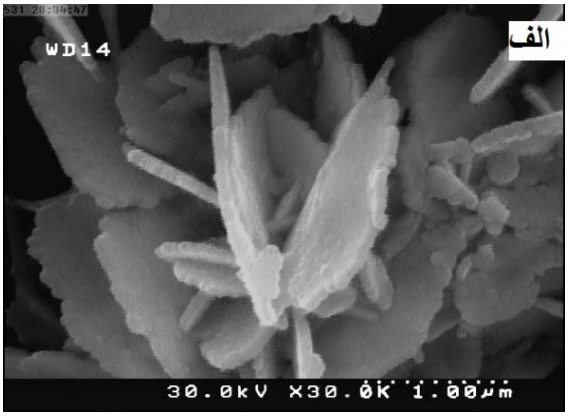
در این تحقیق از فویل تیتانیوم با خلوص ۹۹/۹۷٪ و ضخامت ۰/۲۵ میلی‌متر استفاده شده است. برای از بین بردن چربی و آلودگی‌های سطحی میکروسکوپیک و ماکروسکوپیک تیتانیوم، نمونه را در سه مرحله به ترتیب با آلتراسونیک چربی‌زدایی می‌کنیم. تیتانیوم را به ترتیب در استون، اتانول و آب بی‌یون با استفاده از امواج فراصوت آلتراسونیک هر کدام را به مدت ۱۵ دقیقه چربی‌زدایی می‌کنیم. سپس نمونه را در الکترولیت قرار می دهیم و فرآیند آندایز الکتروشیمیایی را تحت ولتاژ ۶۰ ولت آغاز می‌کنیم. در این آزمایش تیتانیوم به عنوان آند و گرافیت به عنوان کاتد عمل می‌کنند. محلول الکترولیت شامل ۰/۳ در صد وزنی آمونیوم فلوراید و ۲ در صد حجمی آب در اتیلن گلیکول می‌باشد. مدت انجام این آزمایش ۲۰۰۰ ثانیه می‌باشد. طول نانولوله های تولید شده تقریبا ۲/۸ میکرومتر و میانگین قطر داخلی آن‌ها در حدود ۳۵ نانومتر می‌باشد.

شکل ۲ تصویر SEM نانولوله‌های تولید شده را نشان می‌دهد. پس از این مرحله الکترو انباشت را به وسیله یک سامانه دو الکترود دیگر آغاز می‌کنیم که نمونه آماده شده از مرحله قبل به عنوان کاتد و یک صفحه گرافیتی به عنوان آند و محلول نیترات نقره و اسید بوریک به عنوان الکترولیت در این مرحله مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲. تصویر SEM نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم تولید شده با ولتاژ ۶۰ ولت و در دمای اتاق

با اعمال تپ‌های متناوب و با پیدا کردن ولتاژ اکسایش، زمان اکسایش، ولتاژ کاهش، زمان کاهش مناسب که در جدول ۱ آمده است. نانو صفحات نقره شروع به تولید شدن بر روی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم می‌کنند. برای الکترونباشت نقره فاصله‌ی بین کاتد و آند نیز متغیر می‌باشد که منجر به تولید صفحات با ضخامت‌های متفاوت بر روی نانولوله‌ها می‌شود که شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به این نانو صفحات با ضخامت متفاوت را نشان می‌دهد.



شکل ۳. نانوصفحات نقره تولید شده با ضخامت‌های متفاوت الف) ۱۰۰ نانومتر و ب) ۵۰ نانومتر تولید شده شده بر روی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم

جدول ۱. ولتاژ اکسایش، زمان اکسایش، ولتاژ کاهش، زمان کاهش مناسب جهت انباشت الکتروشیمیایی صفحات نقره بر روی نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم

Ag	charge (c)	Oxidation voltage (V)	Oxidation time (ms)	Reduction voltage (V)	Reduction time (ms)	Off-Time (ms)
TiO_2 (60 Volt)	۰,۱	۱۲	۵	۱۲	۵	۵۰

نتیجه‌گیری

پس از تولید نانولوله‌های دی اکسید تیتانیم به روش آندایز نانو صفحات نقره به روش الکترو انباشت بر روی سطح نانولوله‌ها ایجاد شدند. تصاویر SEM نشان می‌دهد ضخامت صفحات نقره با توجه به افزایش فاصله بین آند و کاتد از ۴ میلی‌متر به ۲۲ میلی‌متر از ۵۰ nm به ۱۰۰ nm افزایش می‌یابد.

مراجع

[1] Roy P., Berger S., Schmuki P., "TiO2 nanotubes: synthesis and applications", *Journal of Angew Chem Int Ed Engl*, *50*, Mar **2211,** 2904-39.

[2] Sul Y. T., Johansson C. B., Jeong Y., Albrektsson T., "The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes", *Med Eng Phys*. **Jun 2001,** 323-44.

[3] Moradi M, Khaki R, Behaein S, Mohammadpour F, "TiO_2 nanotubes fabricated by anodization method using two kind of electrolytes", 5th international conference on nanostructures kish island Iran, **2014.**

[4] Moradi M, Bordbar G.H, Tawana IB, Behaein S, Fabrication of multilayer nanowires (Ag/ Co/ Zn) by electro-chemical deposition in the anodic aluminium oxide template (AAO), 18th Iranian Physical Chemistry Conference, **2016.**

[۵] خاکی راضیه، مرادی محمود، محمدپور فاطمه، به‌آئین سعید، بررسی اثر ولتاژ روی قطر نانولوله‌های TiO_2 تولید شده به روش آندایز، کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه بیرجند ایران، **۱۳۹۲**.

[6] Shingubara S.,"Influence of substrate microstructure on longitudinal correlation length of porous system of anodic alumina: Small-angle scattering study" *Nanopart*. Res.sep **2013.**

[7] Blum W., Trans. Am. Electrochem. Soc. **1921**, 40307.

[8] Blondel A., Meier J. P., Doudin B., Ansermet J-P., "Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers" Appl. Phys. Let. **1994**, 3019-3021.