استفاده از الکترولیت‌های سازگار با محیط‌زیست در ساخت نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم به روش سنتز الکتروشیمیایی آندایز

محمدپور، فاطمه[۱] ؛ذوالقدر ، امین‌رضا[۲،*] ؛علیپورزاده ، محمد [۱]؛ ساکی ، محمد[۱] ؛

[۱]بخش فیزیک ، دانشگاه فرهنگیان ، تهران

[۲] بخش شیمی ، دانشگاه شیراز ، شیراز

چکیده

یکی از روش‌های مشهور در ساخت نانولوله های دی‌اکسیدتیتانیوم، روش آندایز است که در آن با استفاده از محلول‌های حاوی یون خورنده فلوئورید و اتصال اختلاف پتانسیل ثابت به آند و کاتد، نانوساختارها تولید می‌شوند. این روش به دلیل استفاده از یون‌های خورنده خطرناک است. لذا در این مقاله به بررسی جایگزینی محلول های سازگار با محیط‌زیست به عنوان الکترولیت در فرآیند آندایز پرداخته‌شده‌است. الکترولیت مورد استفاده در این مقاله، نوعی محلول یونی با نام اختصاری $BMIM\text{-}BF_4$ است. تحلیل تصاویر SEM این ساختارها و مقایسه‌ی نمودار چگالی جریان–ولتاژ در دو الکترولیت NH_4F و $BMIM\text{-}BF_4$ نشان می‌دهد که سرعت رشد نانولوله‌ها در محلول یونی بیشتر است. لذا می‌توان از این‌گونه محلول‌ها به عنوان جایگزین‌های مناسب به‌جای الکترولیت‌های حاوی یون فلوئورید استفاده کرد.

Using Green electrolytes for TiO_2 Nanotubes fabrication by Anodization method

Mohammadpour, Fatemeh[1]; Zolghadr, AminReza[2,*]; Alipourzadeh , Mohammad[1] ; Saki , Mohammad [1]

[1] Department of Physics, Farhangian University, Tehran
[2] Department of Chemistry, Shiraz University, Shiraz

Abstract

A famous way to fabricate TiO_2 nanotubes is anodizaton method. At this method, the nanostructures are fabricated in a corrosive solution containing fluoride ions after applying an external potential. This method is dangerous because of the use of corrosive ions. Therefore, this paper investigates the replacement of environmentally friendly solutions as electrolytes in the anodization process. The used electrolyte in this paper is an ionic liquid solution which called $BMIM\text{-}BF_4$. Analysis of SEM images of these structures and also comparison of current density-voltage curves in two electrolytes of NH_4F and $BMIM\text{-}BF_4$ show that growth rate of nanotubes in ionic solution is faster. Therefore, these solutions can be used as suitable alternatives as electrolytes containing fluoride ion.

PACS No 81, 81.05

مقدمه

از میان نیمه‌رساناهای با گاف پهن مورد استفاده در صنعت ، اکسید تیتانیوم به دلیل ویژگی‌هایی نظیر پایداری شیمیایی و مکانیکی و همچنین تولید با قیمت مناسب از جایگاه ویژه‌ای برخورداراست [۱] و این امر کاربردهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم در بخش‌هایی نظیر سلول‌های‌خورشیدی [۲] را به طور چشم‌گیری افزایش داده‌است . از سال ۱۹۹۹ روش‌های مختلفی نظیر اکسیداسیون آنودی و یا روش‌های گرمایی در مجاورت اکسیدهای فلزی، برای سنتز خودسازمان‌یافته‌ی این‌گونه ساختارها گزارش‌شده‌است [۴و۵]. در سال ۲۰۰۱ ، گنگ[1] و همکاران برای تولید نانولوله‌های خودسازمان‌یافته‌ی دی‌اکسیدتیتانیوم از یک روش الکتروشیمیایی در مجاورت محلول هیدروژن فلوئورید استفاده کردند. این روش که به آندایز مشهور است، به دلیل سادگی و سهولت در طراحی و

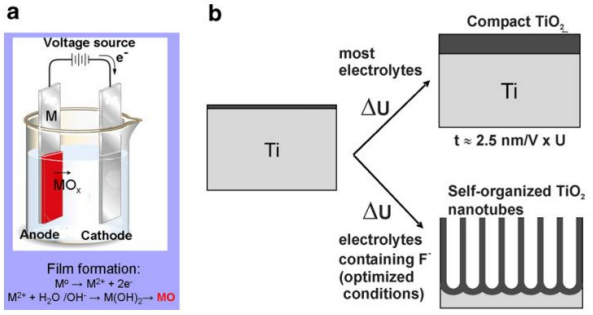
1- Gong

اجرا از محبوبیت بیشتری میان دانشمندان برخوردار شد. همچنین در این روش امکان کنترل ویژگی‌های فیزیکی نانولوله‌های تولید شده نظیر قطر، ضخامت و طول نانولوله‌ها به صورت شخصی و به وسیله تغییر شرایط الکتروشیمیایی (نظیر ولتاژ و یا مقدار آب موجود) نیز میسر است [۶] .در این روش، عموما رشد نانولوله های دی‌اکسید تیتانیوم در الکترولیت‌های آلی دارای یون فلوئورید، نظیر NH_4F ویا HF صورت می‌گیرد[۷]. این امر به دلیل حضور یون‌های خورنده فلوئورید در ساختار این الکترولیت‌ها و همچنین اسیدی بودن ، خطرات فراوانی را دربردارد. وجود این مضرات عاملی شد تا دانشمندان به دنبال یافتن جایگزین‌های مناسب‌تری برای این الکترولیت‌ها باشند. اگرچه به‌گفته‌ی ولتون ، کشف و کاربرد های شیمیایی محلول‌های یونی به سال‌های ابتدایی قرن بیستم باز می‌گردد [۸] اما گزارشات علمی حاکی از آن است که کاربرد این نوع از محلول‌ها در فرآیند آندایز جهت سنتز نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم در سال ۲۰۰۸ توسط گروه اشموکی و همکاران برای اولین بار معرفی و مورد استفاده قرار گرفته است[۹]. در این مقاله ، با جایگزین کردن الکترولیت‌های اسیدی دارای یون فلوئورید با محلول‌های یونی سازگار با محیط‌زیست[۲] ، به مقایسه‌ی عملکرد دو ماده در روش آندایز پرداخته شده است.

مواد و روش کار

روش آندایز

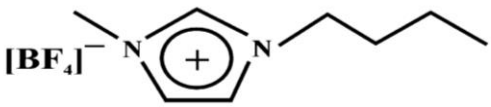
در این روش ، با قراردادن ورقه‌ی‌تیتانیوم با خلوص بسیار بالا(٪۹۹< درصد خلوص) به عنوان آند، و پلاتین با خلوص بالا به عنوان کاتد، درون محلول الکترولیت، و اتصال دو سر الکترودها به یک اختلاف پتانسیل متغیر با زمان ، فرآیند تشکیل لایه اکسید شده روی تیتانیوم آغاز می‌شود . درواقع در این فرآیند، هیدروژن در کاتد و اکسیژن در سطح آند آزاد شده و منجر به رشد لایه‌ی اکسیدی می‌گردد. حال اگر الکترولیت مورد استفاده در فرآیند آندایز یک الکترولیت خنثی یا با خاصیت اسیدی کم باشد ، لایه اکسیدشده به صورت سدّی[۳] تولید میشود . درحالی‌که با به‌کارگیری الکترولیت‌های اسیدی و دارای یون خورنده، میتوان بافت لایه‌ی اکسید شده را به صورت متخلخل درآورد.



تصویر ۱ : نمای شماتیک فرآیند آندایز دی اکسید تیتانیوم با استفاده از الکترولیت حاوی یون فلوئورید و یا فاقد آن

روش انجام آزمایش

در این تحقیق، ابتدا ورقه تیتانیوم با خلوص ۹۹,۶ درصد به وسیله حمام اولتراسونیک و با محلول‌های استون ، اتانول و آب بی یون[۴] شستشو داده و خشک شد. در این فرآیند، از پلاتین به عنوان کاتد و از تیتانیوم به عنوان الکترود کار استفاده شد. الکترولیت مورد استفاده در این فرآیند، یک الکترولیت یونی سازگار با محیط زیست با نام کامل 1 butyl - 3 -methylimidazolium tetrafluoroborate و با نشان اختصاری($BMIM\text{-}BF_4$) بوده است که نمای شماتیک ساختار آن در شکل ۲ قابل‌مشاهده است. از این محلول در حضور ۰,۸ میلی لیتر آب، به عنوان الکترولیت در فرآیند آندایز استفاده شد. اختلاف پتانسیل ثابت ۶۰ ولت به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به الکترودهای تیتانیوم و پلاتین اعمال شد. پس از پایان فرآیند آندایز، سطح دی‌اکسیدتیتانیوم ایجادشده به مدت ۱۰ ثانیه با محلول آب بی‌یون شستشوداده شده و با هوای گرم خشک گردید .



شکل ۲: نمای شماتیک ساختار مایع یونی($BMIM\text{-}BF_4$)

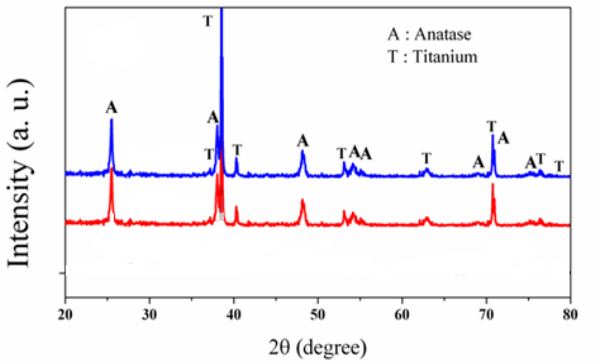
[2]– Ionic liquids

[3] – compact layer

[4] - DI water

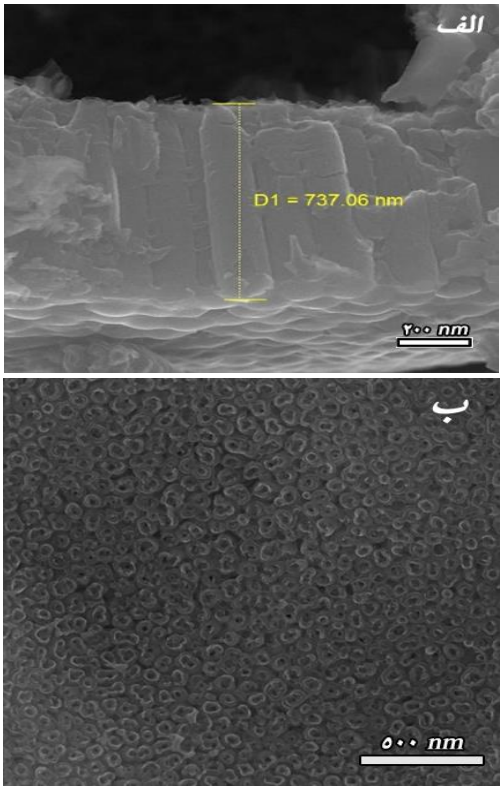
نتایج و بحث در آن‌ها

پس از پایان مراحل ساخت دی‌اکسیدتیتانیوم، به منظور حصول اطمینان از صحت ساختارایجادشده، تصویربرداری پراش پرتو ایکس انجام شد. شکل ۳ نمودار XRD ساختار تولید شده را پس از بازپخت نشان می‌دهد. همانطور که در این نمودار دیده می شود ساختارهای تولیدشده در دو روش مذکور، پس از بازپخت، ساختار کریستالی دی‌اکسید تیتانیوم با فاز کریستالی آناتاس را نشان می دهند.

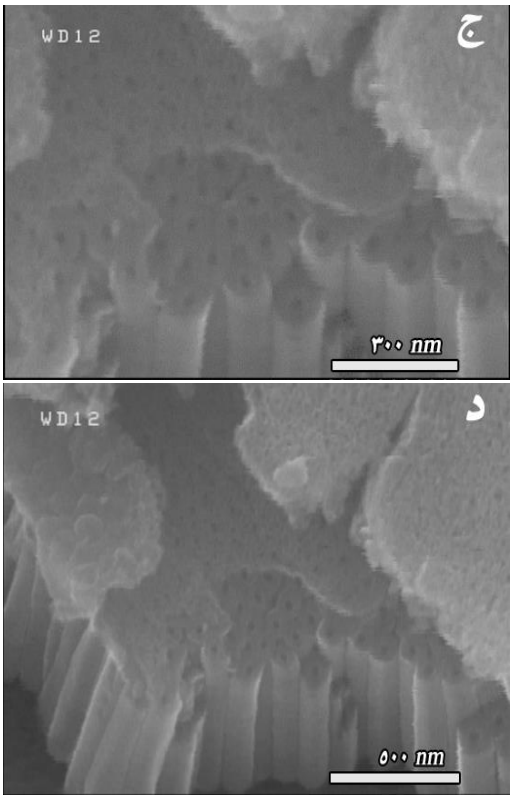


شکل۳ : تصویری از پراش پرتو ایکس نمونه دی‌اکسید تیتانیوم تولید شده در فرآیند آندایز با الکترولیت یونی

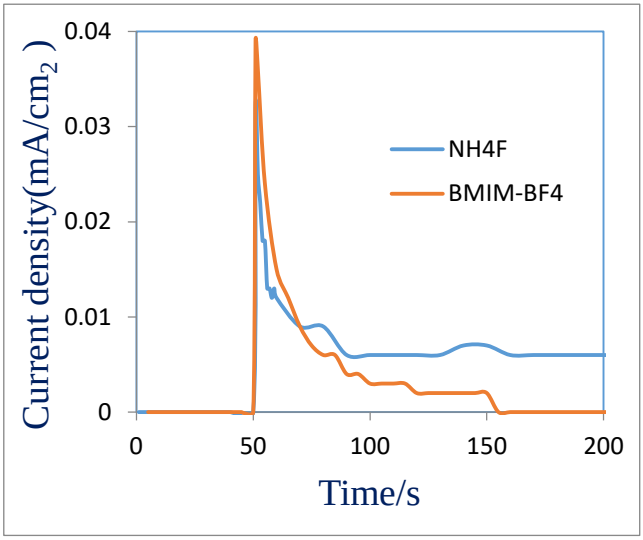
تصاویر حاصل از عکس برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)(شکل‌های ٤ و ٥) نشان میدهد که در فرآیند آندایز به وسیله‌ی الکترولیت‌های اسیدی در مقایسه با الکترولیت‌های یونی سازگار با محیط در غلظت یکسان ۰,۰۰۰۵ مولار، طول نانولوله‌های ایجاد شده به دلیل خورندگی بالاتر در محلول‌هایی نظیر HF و یا NH_4F ، بلند تر است.



شکل٤ : الف و ب) تصویر SEM نانوساختارهای ایجاد شده پس از فرآیند آندایز ٥ دقیقه ای با ولتاژ ٦٠ ولت در حضور الکترولیت $BMIM\text{-}BF_4$.



شکل ٥ : ج و د) تصویر SEM نانوساختارهای ایجاد شده پس از فرآیند آندایز ٥ دقیقه ای با ولتاژ ٦٠ ولت و در حضور الکترولیت NH_4F



نمودار ۱ : مقایسه چگالی جریان بر حسب زمـان در ولتـاژ ۶۰ ولـت برای دو الکترولیت آمونیوم فلوئورید و BMIM-BF4

میدانیم که در فرآیند آندایز، هنگام اتصال الکترود ها به منبع تغذیه، به دلیل اینکه هنوز یون ها در سمت الکترود دیگر حضور ندارند، چگالی جریان مقداری نزدیک به صفر را نشان می‌دهد؛ اما بعد از گذشت مدت زمانی از فرآیند، با آزادسازی مقدار کافی یون از الکترودشمارنده، و همچنین ترکیب اتم‌های تیتانیوم با فلوئور موجود در الکترولیت، چگالی جریان به محض رسیدن یون‌ها به سطح تیتانیوم به صورت ناگهانی افزایش‌می‌یابد. با برقراری جریان، که نشانگر آغاز فرآیند اکسایشی-کاهشی آندایز است، نمودار چگالی جریان پس از اندکی، سیر نزولی به خود میگیرد. این سیر نزولی تا زمانی که اکسایش و انحلال به تعادل نرسند ادامه خواهدیافت[۱۰]. با ایجاد تعادل در این فرآیند، که به معنی پایان فرآیند اکسایشی-کاهشی است، نمودار چگالی جریان به یک خط صاف موازی محور زمان متمایل می‌شود. در این آزمایش نیز همانگونه که در نمودار چگالی جریان بر حسب زمان قابل مشاهده است، در ولتاژ یکسان ۶۰ ولت، الکترولیت سازگار با محیط ($BMIM\text{-}BF_4$) چگالی جریان بیشتری را نشان میدهد. در واقع هم بیشینه چگالی و هم سطح زیر نمودار در الکترولیت BMIM-BF_4 مقدار بیشتری دارد .جریان بالاتر نشان دهنده ی انحلال شیمیایی بیشتر دی‌اکسیدتیتانیوم است ، در حالیکه در جریان کمتر این اتفاق رخ نمی‌دهد[۱۱]. اگرچه تقریبا پس از گذشت ۱۵۰ ثانیه جریان عبوری از نمونه در محلول یونی صفر شده و رشد نانولوله‌ها متوقف می‌شود. در واقع عمده رشد نانولوله‌ها در این محلول در دقایق اولیه بوده و سرعت رشد بسیار بالاست. در حالیکه در محلول شامل آمونیوم فلوراید برای رشد نانولوله‌ها به زمان خیلی بیشتری نیاز داریم، اگرچه امکان رشد نانولوله های بلندتر وجود دارد.

نتیجه گیری

اگرچه آندایز یک روش ساده و ارزان در ساخت نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم است ولی از مضرات این روش، استفاده از محلول های حاوی یون خورنده فلوئورید بعنوان الکترولیت است. به این منظور می‌توان محلول های سازگار با محیط زیست مانند محلول های یونی را با این مواد خورنده (آمونیوم فلوراید) جایگزین کرد. اگرچه نانولوله های تولید شده در این روش نمی‌توانند طول‌های خیلی بلندی داشته‌باشند ولی در مقایسه سرعت رشد بسیار بالاتری دارند.

مرجع‌ها

[1] P. Schmuki , I. Paramasivama, J.M. Macaka, T. Selvamb, Electrochemical synthesis of self-organized TiO_2 nanotubular structures using an ionic liquid (BMIM-BF4) , *Electrochimica Acta* **54** (2008) 643–648

[2] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737

[3] K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner, A.J. Frank, *Nano Lett.* **7** (2007) 69.

[4] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M.Aucouturier, *Surf. Interface Anal.* **27** (1999) 629.

[5] Jitputti, J.; Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. Jpn. J. *Appl Phys.* 2008, **47**, 751.

[6] H Bian, N.T. Nguyen, J.Eun Yoo, S Hejazi, S Mohajernia, J Müller, E Spiecker, H Tsuchiya, O Tomanec, B E. Sanabria-Arenas, R.Zboril , Yang Yang Li , P. Schmuki , ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (21), pp 18220–18226

[7] S. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, P. Schmuki, *Phys. Stat. Sol.* (RRL) 1 (2007) R65.

[8] T.Welton, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2071.

[9] Heberton Wender . Adriano F. Feil, Leonardo B. Diaz, Camila S. Ribeiro, Guilherme J. Machado. Pedro Migowski, Daniel E. Weibel, Jairton Dupont, and Sergio R. Teixeira ; Self-Organized TiO2 Nanotube Arrays: Synthesis by Anodization in anIonic Liquid and Assessment of Photocatalytic Properties ; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011**,** **3**, 1359–1365

[10] Minagar S et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. Acta Biomater(2012)

[۱۱]خاکی ، راضیه ؛ مرادی ، محمود ؛ محمـدپور، فاطمـه ؛ بـه آیـین ، سـعید ؛ بررسی اثر ولتاژ روی قطر نانولوله های دی اکسید تیتانیوم تولید شـده بـه روش آندایز،مقاله ارائه شده در کنفرانس فیزیک ایران،۱۳۹۳