تهیه نانولوله‌های اکسید تیتانیم به‌روش آندایز کردن تیتانیم

اسماعیل صلاحی، حمید اصفهانی

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر اسماعیل صلاحی نویسنده مسئول این مقاله، عضو هیات علمی پژوهشکده سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی می‌باشند.

e-salahi@merc.ac.ir

چکیده: با گسترده شدن کاربرد مواد پیشرفته، تولید نانوفیبرها و نانولوله‌ها امروز اهمیت بسیاری پیدا کرده‌اند. ایجاد نانولوله‌های اکسید تیتانیم در بستر تیتانیم یکی از روش‌های نوین در تولید نانوفیبرهاست. به‌کمک روش آندایز کردن نانولوله‌های اکسید تیتانیم به‌عنوان الگوی متخلخل برای رشد و سنتز دیگر نانوفیبرها استفاده می‌شود. در این پژوهش به بررسی اثر عامل زمان آندایز کردن، بر ساختار و میزان نانولوله‌ها در ولتاژ پایین پرداخته شده است. ریزساختار سطح نمونه آندایز شده در زمان‌های گوناگون توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، فاز تشکیل شده در سطح توسط الگوی پراش پرتو ایکس بررسی شدند. سایر عامل‌ها مانند ترکیب محلول الکترولیت، دما و فاصله الکترودها ثابت نگه داشته شد. بررسی نتایج نشان داد که با افزایش زمان آندایز کردن در سطح ولتاژ ۱۰ ولت شرایط تشکیل نانو لوله‌های اکسید تیتانیم فراهم شده است.

کلمات کلیدی: آندایز، اکسید تیتانیم، تیتانیم، نانولوله، ولتاژ پایین.

۱- مقدمه

در دهه اخیر، مواد نانوساختار، به‌خاطر خواص فیزیکی مطلوب و کاربردهای ویژه، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌اند. کنترل اندازه و شکل نانومواد، از اهمیت زیادی برخوردار است. نانولوله‌های تیتانیا در مقایسه با شکل‌های دیگر آن، برای کاربردهایی مانند فتوکاتالیست برای تصفیه آب و هوا، فتوالکترولیز آب، تولید هیدروژن، سلول‌های خورشیدی فتوولتاییک و فتوالکتروشیمیایی، الکترونیک، اپتیک، مهندسی بافت و فیلتراسیون مولکولی، استفاده می‌شود [۱]. برای نخستین بار سطوح متخلخلی از فیلم تیتانیا که به‌صورت الکتروشیمیایی در الکترولیت دارای فلوئور توسط آندایز کردن[1] تیتانیم تشکیل شده بود، گزارش شد [۲]. روش‌های گوناگونی مانند استفاده از آلومینای متخلخل [۳ و۴]، آندایز کردن مستقیم ورق تیتانیم با استفاده از محلول آبی HF [۵] و روش هیدروترمال قلیایی [۶ و ۷] برای تهیه تیتانیای نانوساختار یک بعدی گزارش شده است. در همه موارد، ترکیبات بر پایه فلورین مثل HF، KF، NaF و NH_4F به‌عنوان الکترولیت برای تهیه نانولوله‌های تیتانیا مورد استفاده قرار می‌گیرند. در میان این روش‌ها، آندایز کردن، یک روش قابل کنترل و تکرار پذیر است [۸]. در روش آندایز، زمان لازم برای تبدیل کامل تخلخل به نانولوله، بستگی به ولتاژ آندایز کردن دارد. در مراحل اولیه فرایند، تخلخل‌های کوچکی تشکیل می‌شود که با گذشت زمان اندازه و عمق آن‌ها افزایش می‌یابد. پس از مدتی انحلال تخلخل‌ها اتفاق افتاده و آن‌ها را عمیق‌تر می‌سازد و در نهایت ساختار تخلخل به ساختار نانولوله‌ای تبدیل می‌شود. به‌طور کلی رشد نانولوله‌های تیتانیا تحت تاثیر رقابت بین تشکیل TiO_2 و تشکیل/ انحلال $[TiF6]^{2-}$ در طول فرایند آندایز کردن قرار می‌گیرد که توسط واکنش‌های زیر نشان داده شده است [۲]:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$$

$$TiO_2 + 6F^- + 4H \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O$$

$$Ti^{4+} + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-}$$

[1] Anodizing

[Downloaded from jicers.ir on 2025-07-16]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1393.10.2.3.7]

نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که در ولتاژهای پایین، شرایط تشکیل نانولوله‌های تیتانا دشوار است و نیاز به غلظت بالای الکترولیت است[۹]. در پژوهش حاضر به بررسی اثر زمان بر تشکیل نانولوله‌های تیتانیا در ولتاژ پایین (۱۰ ولت) پرداخته شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

فویل تیتانیم با ضخامت نیم میلی‌متر پس از برشکاری، با آب و صابون به منظور چربی‌زدایی شسته شو شدند. عمل پولیش انجام شد. عمل اسید شویی تیتانیم نیز انجام شد. محلول مورد استفاده جهت اسید شویی، مشابه و یکسان با محلول اچ کردن تیتانیم خالص تجاری انتخاب شد. ترکیب این محلول در جدول ۱ آورده شده است. فرایند اسید شویی به‌مدت ۱ دقیقه و در دمای اتاق و در زیر هود انجام شد. پس از اسید شویی، کلیه نمونه‌ها با الکل شستشو و خشک شدند.

جدول ۱- اجزا تشکیل دهنده محلول اسید شویی

نام شیمیایی	فرمول شیمیایی	درصد حجمی
آب مقطر	H_2O	٪۹۶
اسید فلوئیدریک	HF	٪۱/۵
اسید نیتریک	HNO_3	٪۲/۵

در این پژوهش از محلول مشابه اسید شویی یعنی شامل ۹۶ درصد حجمی آب مقطر، ۲/۵ درصد حجمی اسید نیتریک و ۱/۵ درصد حجمی اسید فلوئوریک به‌عنوان الکترولیت استفاده شد. محلول الکترولیت پس از تولید در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری شد. در هر بار اجرای فرایند آندایز کردن، دمای الکترولیت ثابت و برابر دمای اتاق و از محلول تازه استفاده شد. اجزای سلول آندایز شامل کاتد (گرافیت)، آند (ورق تیتانیم ۱ سانتیمتر در ۱ سانتیمتر)، منبع ولتاژ مستقیم، همزن مغناطیسی برای هم زدن محلول الکترولیت طی فرایند، ظرف پلاستیکی نگه‌داری الکترولیت، سیم‌ها و گیره‌های رابط و جریان‌سنج، دماسنج و pH متر برای کنترل تغییرات pH الکترولیت نیز استفاده شد.

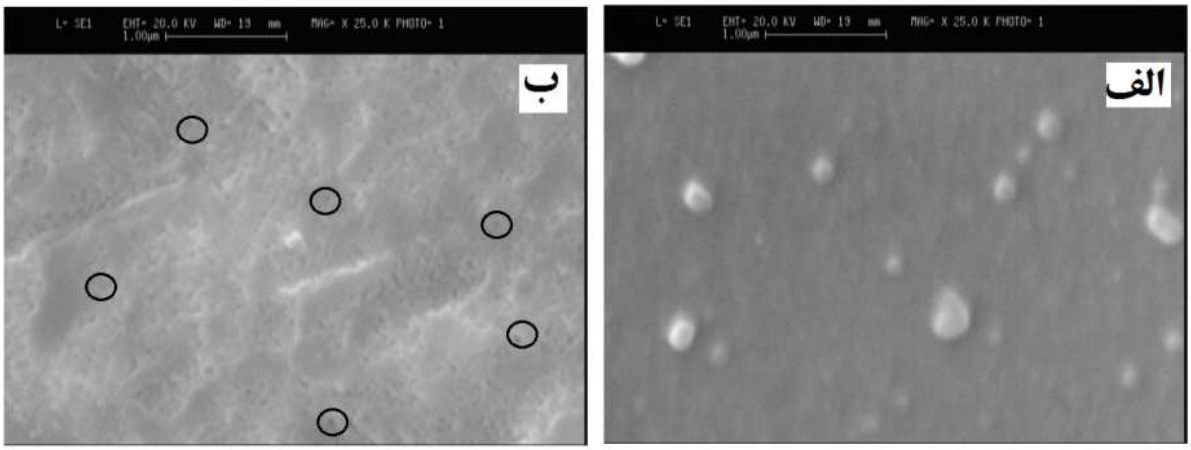
در این پژوهش، زمان به‌عنوان عامل اثر گذار (۳۰ و ۶۰ دقیقه) انتخاب شد. ولتاژ ثابت و برابر ۱۰ ولت، فاصله الکترودها برابر یک سانتی‌متر، دمای فرایند حدود ۲۵ درجه سانتی‌گراد و ترکیب محلول شامل ۱/۵ درصد حجمی اسیدفلوئوریک انتخاب شد. به منظور تبلور کردن ساختار اکسید تیتانیم تشکیل شده روی زیر لایه، نمونه‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۹۰ دقیقه در محیط هوا عملیات حرارتی شدند. سرعت گرمادهی ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه بود. بای بررسی فازهای تشکیل شده روی ورق تیتانیم در اثر آندایز کردن، از دستگاه پراش سنج مدل (Philips-PW2273- Ni Filtered CuKα) استفاده شد. ریزساختار نمونه‌ها با تصویر برداری به‌کمک میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) مدلOxford - Stereo Scan S360 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح نمونه‌های آندایز شده در ولتاژ ۱۰ ولت در زمان‌های ۳۰ و ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. باید توجه کرد که دهانه نانولوله تیتانیای شکل گرفته در تصاویر میکروسکوپ الکترونی، به‌صورت حفره دیده خواهد شد. زمان و ولتاژ آندایز کردن، دو عامل بسیار مهم در ریز ساختار نانولوله‌های تیتانیایی و کیفیت آن‌هاست. این دو عامل وابسته به هم هستند. با افزایش ولتاژ آندایز کردن، تعداد لوله‌های جوانه زده شده افزایش خواهد یافت. با افزایش زمان، قطر لوله‌ها افزایش خواهد یافت. همانطور که اشاره شد در این پژوهش فرایند آندایز کردن در ولتاژ پایین و ثابت صورت گرفته است و دیده می‌شود که در سطح ولتاژ ۱۰ ولت امکان تشکیل نانولوله کم است و تنها عامل زمان است که می‌تواند موجب افزایش شرایط تشکیل جفت الکترون حفره و انحلال نانوتخلخل‌های باز در سطح تیتانیم شود [۱۰]. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که در سطح نمونه آندایز شده در زمان ۶۰ دقیقه حفرات ریزی تشکیل شده است. با توجه به تصاویر می‌توان مشاهده کرد که

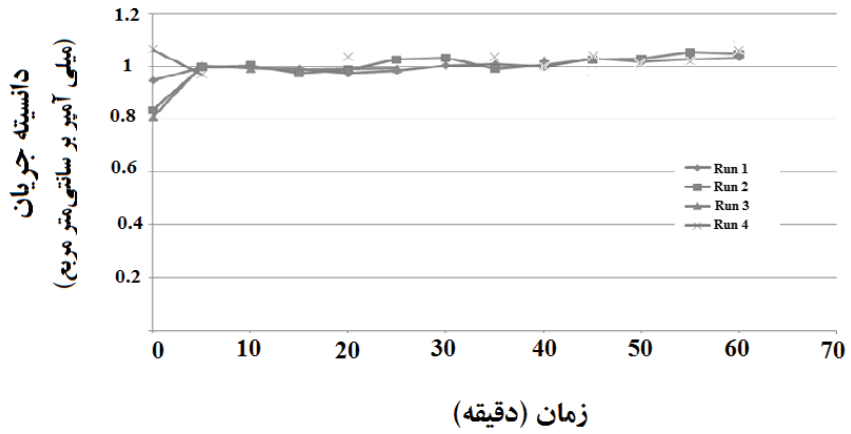
[Downloaded from jicers.ir on 2025-07-16]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1393.10.2.3.7]

قطر این حفرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر است. این نانوحفرات بیانگر وقوع مرحله اول آندایز کردن و تشکیل نانولوله‌های تیتانیایی است. برای بررسی تکمیلی و اثبات ادعا، تغییرات جریان روی سطح آند و پراش سنجی پرتو ایکس از این سطوح انجام شد.



شکل ۱- تصویر SEM از سطح نمونه های آندایز شده در ولتاژ ۱۰ ولت در زمان (الف) ۳۰ و (ب) ۶۰ دقیقه

یکی از عامل‌های اثرگذار بر فرایند آندایز کردن، چگالی جریان است. سطح تماس کلیه نمونه‌ها با محلول الکترولیت برابر ۱ سانتی‌متر بود. به‌کمک آمپرمتر تغییرات جریان برحسب زمان ثبت شد. تغییرات چگالی جریان برای آندایز کردن در ۳۰ و ۶۰ دقیقه برای ۴ بار تکرار فرایند در شکل ۲ رسم شده است. نوسان چگالی جریان در طول آندایز کردن به‌دلیل تغییر شرایط وقوع واکنش اکسید شدن تیتانیم، از جمله تامین جفت الکترون-حفره است. نتایج نشان داد که تغییرات چگالی جریان برای آندایز کردن در ۵ دقیقه‌ی اول با نوسانات شدیدتری همراه بوده است. با گذشت زمان، میزان نوسان جریان کاهش یافته است به‌طوری‌که در زمان‌های بالای ۳۰ دقیقه، چگالی جریان ثابت و یکسانی روی سطح آند پدید آمد. بدین معنا که با افزایش زمان آندایز، شرایط گذر از تشکیل حفره و انحلال تخلخل‌ها و امکان تشکیل همگن نانولوله‌های تیتانیایی فراهم شده است.

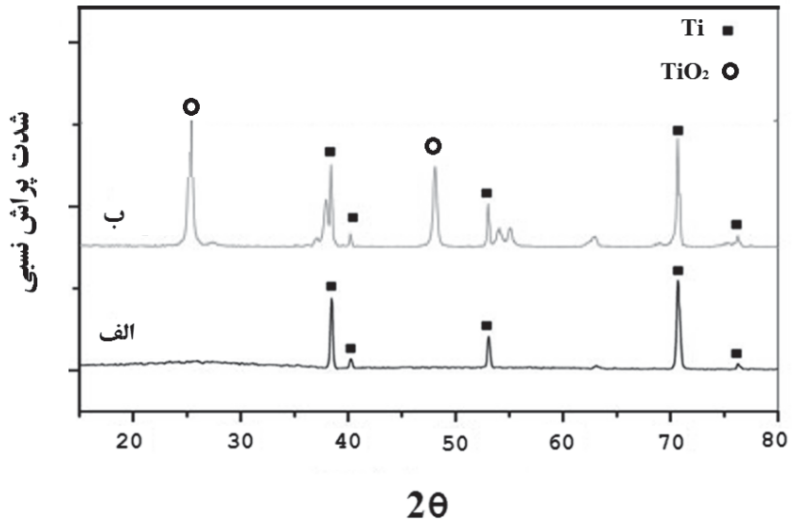


شکل ۲-تغییرات چگالی جریان

سطح تیتانیم خالص پیش از فرایند آندایز کردن، براق و به‌رنگ نقره‌ای بود. پس از فرایند آندایز، رنگ نمونه تغییر و به‌صورت رنگین کمانی ظاهر شد. تغییرات رنگ به‌وجود آمده ناشی از تغییرات فازی و بلوری است. بدین منظور الگوی پراش پرتو ایکس از سطح نمونه ۳۰ و ۶۰ دقیقه آندایز و عملیات حرارتی شده تهیه شد (شکل ۳). نتیجه الگوی پراش از سطح نمونه ۳۰ دقیقه آندایز شده نشان داد که تنها فاز تیتانیم وجود دارد. پس فرایند تشکیل نانولوله‌های اکسید تیتانیم روی نداده است یا اگر فرایند پیش رفته، به دو دلیل در الگوی پراش ظاهر نشده‌اند؛ اول به‌دلیل کم بودن این فاز دوم به‌دلیل ضخامت کم لایه اکسیدی (طول نانولوله‌ها). در حالت اول میزان فاز اکسید تیتانیم به‌قدری کم بوده که در الگوی پراش شرکت نکرده است و در حالت دوم با توجه به اینکه صفحات بلوری در عمق حداقل ۲ میکرومتر در تشکیل الگوی پراش شرکت می‌کنند، صفحات اکسید تیتانیم در پراش

[Downloaded from jicers.ir on 2025-07-16]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1393.10.2.3.7]

شرکت نکرده‌اند. الگوی پراش نمونه آندایز شده در ۶۰ دقیقه دارای پیک‌های متفاوت و اضافی نسبت به نمونه ۳۰ دقیقه است. پیک‌های اضافی مربوط به صفحات بلوری اکسید تیتانیم است. پیک مشخصه فاز آناتاز TiO_2 (زاویه پراش حدود ۲۵ درجه) کاملاً مشخص است. از آنجاکه تمام نمونه‌ها در دمای $550^{\circ}C$ عملیات حرارتی شده‌اند، تبلور فاز آناتاز در این شرایط قابل توجیه است. در منابع گوناگون دمای شروع تبدیل فاز آناتاز به روتایل، $600^{\circ}C$ اشاره شده که بالاتر از دمای عملیات حرارتی نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش است [۱۱]. پس عدم حضور فاز روتایل نیز قابل توجیه است.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس از سطح نمونه آندایز و عملیات حرارتی شده (الف) ۳۰ دقیقه و (ب) ۶۰ دقیقه

۴- نتیجه‌گیری

فرایند آندایز در ولتاژ ۱۰ ولت در شرایط دما، ترکیب الکترولیت، فاصله الکترود ثابت انجام شد. اثر زمان بر شرایط تشکیل نانولوله‌های تیتانیا بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که با افزایش زمان آندایز نانوحفراتی در سطح تیتانیم شکل گرفته است. مطالعات تکمیلی نشان داد که در زمان‌های بیشتر از ۳۰ دقیقه شرایط گذار از تشکیل حفره و انحلال تخلخل‌ها و امکان تشکیل همگن نانولوله‌های تیتانیایی فراهم شده است. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که در نمونه ۶۰ دقیقه آندایز شده فاز اکسید تیتانیم وجود دارد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که در ولتاژ پایین (۱۰ ولت) با افزایش زمان آندایز از ۳۰ به ۶۰ دقیقه شرایط تشکیل نانولوله‌های تیتانیا فراهم می‌شود.

مراجع

[1] Soon Hyung Kang, Hyun SikKim, Jae-YupKim1 and Yung-Eun Sung1, "An investigation on electron behavior employing vertically-aligned TiO_2 nanotube electrodes for dye-sensitized solar cells", Nanotechnology 20, 2009, 355-361.

[2] Yahya Alivov, Mahesh Pandikunta, Sergey Nikishin and Z Y Fan, "The anodization voltage influence on the properties of TiO_2 nanotubes grown by electrochemical oxidation", Nanotechnology 20, 2009, 225-231

[3] M. M. Rahman, Jia-Zhao Wang, David Wexler, Yu-Yuan Zhang, Xin-Jun Li, Shu-Lei Chou and Hua-Kun Liu, "Silver-coated TiO_2 nanostructured anode materials for lithium ion batteries", J Solid State Electrochem, 14, 2010, 571–578

[4] Qingwei Chen and Dongsheng Xu, "Large-Scale, Noncurling, and Free-Standing Crystallized TiO_2 Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells", J. Phys. Chem. C 113, 2009, 6310–6314

[5] Varghese OK, Gong D, Paulose M, Ong KG, Dickey EC, Grimes CA, " Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure" Adv Mater, 15, 2003, 624-627

[6] Xiaofeng Yu, Yongxiang Li, Wojtek Wlodarski ,Sasikaran Kandasamy and Kourosh Kalantar-zadeh, " Fabrication of nanostructured TiO2 by anodization: A comparison between electrolytes and substrates", Sensors and Actuators B 130, 2008, 25–31

[7] Christian Jaeggi, Philippe Kern, Johann Michler, Thomas Zehnder and Hans Siegenthaler, " Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices", Surface & Coatings Technology, 200, 2005, 1913 – 1919

[8] Macak J M, Tsuchiya H, Taveira L, Aldabergerova S and Schmuki, " Smooth anodic TiO2 nanotubes."

[Downloaded from jicers.ir on 2025-07-16]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1393.10.2.3.7]

Angew Chem Int Ed Engl, 45, 2005, 7463-5
[9] Lidong Sun, Sam Zhang, Xiao Wei Sun and Xiaodong He, "Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays ", Journal of Electroanalytical Chemistry, 637, 2009, 6–12
[10] Tang Yu-xin, Tao Jie, Zhang Yan-yan, Wu Tao, Tao Hai-jun, Zhu Ya-rong, "Preparation of TiO_2 nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature", Trans.Nonferrous Met. Soc.China, 19, 2009, 192-198.
[11] Srimala Seekantan, Roshasnorlyza Hazan, Khairul Arifah Saharudin, Lai Chin Wei & Ishak Mat, "Formation of High Aspect Ratio TiO_2 Nanotube Arrays by Anodization of Ti Foil in Organic Solution", Sains Malaysiana 40(3), 2011, 227–230

[Downloaded from jicers.ir on 2025-07-16]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1393.10.2.3.7]