١٤٩٨٥٨ - ٢٠٢٤١٧١

دانشگاه تبریز

دانشکده فنی مهندسی مکانیک

گروه مهندسی مواد

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک

عنوان

سنتز و شناسایی نانولوله‌های با ساختار جهت دار اکسید تیتانیوم به وسیله اکسیداسیون آندی

استاد راهنما:

دکتر شاهین خامنه اصل

استاد مشاور:

دکتر میرقاسم حسینی

پژوهشگر:

ولی‌الله ژاله

۱۳۸۹/۱۰/۱۴

آبان ۱۳۸۹

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

پژوهشگاه علوم و فناوری اطلاعات ایران

IRANDOC

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

۱۴۹۸۵۸

دانشکده فنی مهندسی مکانیک

گروه مهندسی مواد

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک

عنوان

سنتز و شناسایی نانولوله‌های با ساختار جهت دار اکسید تیتانیوم به وسیله اکسیداسیون آندی

استاد راهنما:

دکتر شاهین خامنه اصل

استاد مشاور:

دکتر میرقاسم حسینی

پژوهشگر:

ولی‌الله ژاله

آبان ۱۳۸۹

تقدیم به

به پدر و مادر عزیزم

که راه و رسم پاک زیستن را به من آموختند.

آرامش زندگانیم از مهربانی، صداقت و صبر

بی انتهای آنهاست. و تمام زندگیم را مدیون آنها هستم.

و

خواهران مهربان و برادر عزیزم

که وجودشان مایه دلگرمی و شادمانی زندگی است.

تقدیر و تشکر

با سپاس فراوان از زحمات بی‌دریغ جناب آقای دکتر شاهین خامنه اصل که نقش عمده‌ای در پیشبرد این پایان‌نامه داشته‌اند و اینجانب را در طول دوره تحصیلی و انجام پایان‌نامه یاری نموده‌اند. و تشکر از همکاری صمیمانه، استاد مشاور ارجمند، آقای دکتر میرقاسم حسینی و همچنین جناب آقای دکتر حسین آقاجانی که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل کردند.

نام خانوادگی: ژاله **نام:** ولی‌الله

عنوان پایان‌نامه: سنتز و شناسایی نانوتیوب‌های با ساختار جهت‌دار تیتانیوم به وسیله اکسیداسیون آندی

استاد راهنما: دکترشاهین خامنه اصل **استاد مشاور:** دکتر میر قاسم حسینی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: مهندسی مواد گرایش: سرامیک
دانشکده: فنی مهندسی مکانیک گروه: مهندسی مواد تعداد صفحه: ۹۱

کلید واژه‌ها: اکسیداسیون آندی، اکسید تیتانیوم، نانولوله، سنتز

چکیده

نانو مواد به دلیل خصوصیات جالبی که دارا هستند مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند این در حالیست که نمی‌توان خصوصیات مد نظر را از مواد در اندازه‌های معمول انتظار داشت. نیاز به بالا بردن بهره‌وری در سیستم‌های مختلف، باعث شده است که نانو ساختارهای مختلف از ترکیبات متفاوت سنتز شود. در بین نانوساختارهای سنتز شده از ترکیبات مختلف، نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به دلیل مقاومت شیمیایی بالا، شکاف انرژی مناسب برای کاربردهای مورد نظر و غیر سمی بودن از جایگاه ویژه‌ای برخوزدار هستند. خصوصیات نانولوله‌های سنتز شده تا حد زیادی به طول، قطر دهانه، ضخامت دیواره‌ها و نظم و جهت‌گیری آنها مربوط می‌شود که در روش اکسیداسیون آندی پارامترهای مذکور تا حد زیادی قابل کنترل هستند. در این پژوهش سعی شده است به بررسی عوامل تاثیرگذار در فرایند اکسیداسیون آندی تیتانیوم، از قبیل زمان، ولتاژ اعمالی، ترکیب الکترولیت و جنس کاتد پرداخته شود و از طریق مقایسه نتایج بدست آمده و استفاده از روش تاگوچی بهترین شرایط برای سنتز نانولوله‌ها با خصوصیات مورد نظر مشخص شود. بر اساس نتایج آنالیز XRD و تصاویر SEM گرفته شده از نمونه‌ها، سنتز و رشد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم بر اساس شرایط ذکر شده برای اکسیداسیون آندی در الکترولیت‌های اسید فلوریدریک با درصدهای مختلف، اسید سولفوریک همراه با اسید فلوریدریک و محلول بر مبنای اتیلن گلیکول حاوی آمونیوم فلوراید انجام شد. مشاهده شده است که ولتاژ اعمالی به انحلال اکسید تیتانیوم و شکل‌گیری نانولوله‌ها کمک می‌کند و قطر نانولوله‌ها با تغییر در ولتاژ تغییر می یابد. طول نانولوله‌ها تحت تاثیر نوع الکترولیت و مدت زمان آندایزینگ قرار دارد. همچنین با تغییر در غلظت الکترولیت ضخامت دیواره نانولوله‌ها تغییر می‌یابد. مشخص شد کاتد مورد استفاده با تغییر در سرعت واکنش‌های آندی و کاتدی نظم و جهت‌گیری نانولوله‌ها را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد.

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فصل اول

مقدمه..... ۲

فصل دوم

مروری بر منابع..... ۵

۲-۱- تیتانیوم و اکسیدهای آن..... ٦

۲-۲- انواع ساختارهای نانو..... ۷

۲-۳- نانولوله‌های سنتز شده از ترکیبات مختلف..... ۸

۲-٤- روش های سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم..... ۹

۲-٤-۱- روش استفاده از مدل..... ۱۰

۲-٤-۲- روش هیدروترمال..... ۱٤

۲-٤-۳- روش اکسیداسیون آندی..... ۱۸

۲-٤-۳-۱- مکانیسم تشکیل نانولوله‌ها اکسید تیتانیوم در فرایند اکسیداسیون آندی..... ۲۱

۲-۵- عوامل تاثیرگذار در سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی..... ۲۵

۲-۵-۱- تاثیر دما بر ساختار نانولوله‌های اکسید تیتانیوم..... ۲۵

۲-۵-۲- تاثیر ترکیب الکترولیت بر سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم..... ۲٦

۲-۵-۳- تاثیر ولتاژ اعمالی بر سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم..... ۳۰

۲-٦- ساختار نانولوله‌های تشکیل شده..... ۳۲

۲-۷- کاربرد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم..... ۳٤

۲-۷-۱- کاربرد اکسید تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست..... ۳٤

۲-۷-۲- کاربرد اکسید تیتانیوم در فتوالکترولیز..... ۳۵

۲-۷-۳- کاربرد اکسید تیتانیوم در سلول‌های خورشیدی حساس شده به وسیله رنگ.....۳۷
۲-۷-٤- کاربرد اکسید تیتانیوم در تولید حسگر هیدروژن.....۳۸
۲-۷-٥- کاربرد اکسید تیتانیوم در تولید حسگر خود تمیز شونده.....۳۸
۲-۷-٦- تغییر در خصوصیات تر شوندگی سطح.....۳۸
۲-۸- تکنیک‌ها و ابزارهای مورد استفاده در مطالعه نانولوله‌های اکسیدتیتانیوم.....۳۹

فصل سوم

تجهیزات و روشهای تجربی.....٤١
۳-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها.....٤۳
۳-۲- اکسیداسیون آندی نمونه‌ها.....٤٤
۳-۲-۱- اکسیداسیون آندی در اسید کلریدریک.....٤٥
۳-۲-۲- اکسیداسیون آندی در الکترولیت اسید فلوریدریک.....٤٥
۳-۲-۳- اکسیداسیون آندی درالکترولیت اسید سولفوریک همراه با اسید فلوریدریک.....٤٥
۳-۲-٤- اکسیداسیون آندی درالکترولیت اسید فسفریک همراه با اسید فلوریدریک.....٤٥
۳-۲-٥-اکسیداسیون آندی در الکترولیت اتیلن گلیکول همراه با فلورید آمونیوم.....٤٦
۳-۳- بررسی عوامل تاثیرگذار در سنتز نانولوله‌ها.....٤٦
۳-۳-۱- ولتاژ اعمالی.....٤٦
۳-۳-۲- زمان اکسیداسیون آندی.....٤٦
۳-۳-۳- غلظت الکترولیت.....٤٦
۳-۳-٤- نوع کاتد.....٤٧
۳-٤- استفاده از نمودارهای آمپرومتری به منظور بررسی روند اکسیداسیون آندی در شرایط مختلف.....٤٧
۳-٥- عملیات حرارتی نمونه‌های آندایز شده.....٤٧
۳-٦- شناسایی نانولوله‌های سنتز شده ٤٧
۳-٦-۱- پراش پرتو ایکس.....٤٧

۳-٦-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ٤٨
۳-۷- محاسبه سطح ویژه نانولوله‌های سنتز شده..... ٤٨
۳-۸- استفاده از روش تاگوچی به منظور بدست آوردن شرایط بهینه برای برخی از خصوصیات ظاهری نانولوله‌ها..... ٥٠

فصل چهارم

نتایج و بحث..... ٥٣
٤-۱- بررسی امکان سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در الکترولیت‌های مورد استفاده..... ٥٤
٤-۲- تاثیر پارامترهای مختلف در سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم..... ٦٠
٤-۲-۱- مدت زمان اکسیداسیون آندی..... ٦٠
٤-۲-۲- نوع الکترولیت مورد استفاده..... ٦١
٤-۲-۳- نوع کاتد مورد استفاده..... ٦٣
٤-۲-٤- تاثیر ولتاژ اعمالی..... ٦٩
٤-۲-٥- تاثیر غلظت الکترولیت..... ۷۱
٤-۳- محاسبه سطح ویژه نانولوله‌های سنتز شده در شرایط مختلف..... ۷۳
٤-٤- بررسی ساختار نانولوله‌های سنتز شده..... ۷٤
٤-٥- تحلیل نتایج بدست آمده برای نانولوله‌های سنتز شده به روش تاگوچی..... ۷٥

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و پیشنهادات..... ۷۹
٥-۱- نتیجه‌گیری..... ۸۰
٥-۲- پیشنهادات..... ۸۱
مراجع..... ۸٤
ضمیمه..... ۸٦

فهرست شکل‌ها

عنوان.....صفحه

شکل۲-۱. تصویر طرح‌وار از ساختار کریستالوگرافی دی اکسید تیتانیوم الف) روتایل ب) آناتاز ج) بروکیت.....۷

شکل ۲-۲. انواع ساختارهای نانو: الف) نانو صفحات ب) نانوذرات ج) نانوفیبرها د) نانولوله‌ها ه) نانو میله‌ها.....۸

شکل۲-۳. مراحل سنتز نانوساختار به روش استفاده از مدل ۱۰

شکل۲-٤. نحوه شکل‌گیری نانولوله‌ها در روش استفاده از مدل آلومینیوم آندایز شده: الف) آلومینیوم آندایز شده ب) قرار گرفتن مدل در سل و پر شدن حفره‌ها ج) عملیات حرارتی مدل مربوطه و تبدیل سل به ژل و به وجود آمدن حباب د) نشست اکسید تیتانیوم روی دیواره حفره‌ها و سنتز نانولوله‌ها.....۱۲

شکل۲-۵. الف) مدل آلومینیوم آندایز شده قبل از انجام فرایند ب) نشست اکسید تیتانیوم بر روی دیواره حفره‌های مدل.....۱۲

شکل۲- ٦ . مراحل شکل‌گیری نانولوله‌ها با استفاده از ارگانوژل‌ها. از سمت راست به چپ، شکل‌گیری تارهای اولیه و بهم پیوستن آنها و در نهایت به وجود آمدن مدل اولیه و نشست ذرات اکسیدی روی مدل.....۱۳

شکل۲-۷. نانولوله‌های سنتز شده با استفاده از ارگانوژل‌ها.....۱٤

شکل۲-۸ . مراحل سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال.....۱۵

شکل۲- ۹. شکل‌گیری نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال.....۱٦

شکل ۲-۱۰. الف) پودر تیتانیوم مصرفی ب) نانولوله‌های سنتز شده توسط روش هیدروترمال.....۱۷

شکل۲- ۱۱. ترکیب های ظاهر شده در طی فرایند هیدروترمال همراه با افزایش دما.....۱۸

شکل ۲-۱۲. تصویر طرح‌وار از سیستم اکسیداسیون آندی ۱۹

شکل۲-۱۳. الف) نمایی از دهانه نانولوله‌های سنتز شده به روش اکسیداسیون آندی ب) نمای جانبی ۲۰

شکل ۲-۱٤. تصویر طرح‌وار از نحوه شکل‌گیری نانولوله‌های اکسید تیتانیوم: (الف) تشکیل لایه اکسید در سطح تیتانیوم، (ب) بوجود آمدن حفره در لایه اکسید، (ج) عمیق‌تر شدن حفره‌ها، (ه) بوجود آمدن حفره‌های ثانویه در بین حفره‌های تشکیل شده، (و) تشکیل نانولوله‌ها.....۲۳

شکل ۲-۱۵. منحنی جریان زمان در طول فرایند اکسیداسیون آندی تیتانیوم.....۲٤

شکل ۲-۱٦. الف) ساختار اسفنجی به وجود آمده در دمای ۳ درجه سانتی‌گراد ب) ساختار به وجود آمده در دمای ٤۵ درجه سانتی‌گراد.....۲٦

شکل ۲- ۱۷. الف) نمودار آمپرومتری برای اکسیداسیون آندی تیتانیوم در الکترولیت اسید سولفوریک ۱ مولار همراه با ۰/۱۷ درصد وزنی اسید فلوریدریک ب) نمودار آمپرومتری در الکترولیت هیدروکسید سدیم ۱ مولار همراه با فلورید پتاسیم ۰/۱ مولار.....۲۸

شکل ۲-۱۸. (الف) نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت اسید فلوریدریک ۰/۱ مولار در ولتاژ ۲۰ ولت (ب) نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت ۰/۱ مولار فلورید پتاسیم همراه با هیدروژن سولفات ۰/۱ مولار در ولتاژ ۲۰ ولت (ج) نانولوله های سنتز شده در الکترولیت اتین گلیکول در ولتاژ ۶۰ ولت..... ۳۰
شکل ۲-۱۹. روند افزایش ضخامت و طول نانولوله‌ها با افزایش ولتاژ..... ۳۱
شکل۲-۲۰. افزایش ضخامت نانولوله ها با افزایش ولتاژ در دو الکترولیت اسید فلوریدریک و اتیلن گلیکول..... ۳۲
شکل۲-۲۱. مدل XRD مربوط به تیتانیوم آنداید شده و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف، به ترتیب از پایین به بالا: ^{o}C ۲۰۰ ^{o}C ۳۰۰، ^{o}C ۴۰۰ ، ^{o}C ۵۰۰، ^{o}C ۶۰۰ ، ^{o}C ۷۰۰..... ۳۳
شکل۲-۲۲. به وجود آمدن حفره والکترون در دی اکسید تیتانیوم وقتی که تحت تابش فوتونی قرار می‌گیرد..... ۳۵
شکل ۲-۲۳. تولید هیدروژن به وسیله فتوالکترولیز و مصرف آن به عنوان سوخت تجدیدپذیر..... ۳۶
شکل ۲-۲٤. تصویر طرح‌وار از فرایند انجام شده در سلول‌های خورشیدی حساس شده توسط رنگ..... ۳۷
شکل۳-۱. مراحل انجام پژوهش به منظور سنتز و بررسی نانولوله‌ها..... ٤۲
شکل۳-۲. نمونه مانت شده به منظور اکسیداسیون آندی..... ٤۳
شکل ۳-۳. تصویر طرح‌وار از نانولوله..... ٤۸
شکل٤- ۱. تصویر FE-SEM از تیتانیوم آنداید شده در الکترولیت الف) ۰/۵۵ درصد وزنی اسید کلریدریک ب) اسید فسفریک ۱ مولار همراه با ۰/۵ درصد وزنی اسید فلوریدریک ج) اسید سولفوریک یک مولار همراه با ۰/۱۶درصد وزنی اسید فلوریدریک د) اسید فلوریدریک ۱ درصد وزنی ه) اتیلن گلیکول همراه با ۲ درصد حجمی آب و ۰/۲۵ درصد وزنی آمونیوم فلوراید..... ۵۵
شکل ٤-۲. نمودار آمپرومتری اکسیداسیون آندی تیتانیوم در الکترولیت اسید کلریدریک..... ۵۶
شکل ٤-۳ . نمودار آمپرومتری اکسیداسیون آندی در لکترولیت اسید فلوریدریک ۱ درصد وزنی..... ۵۸
شکل ٤-٤. منحنی آمپرومتری مربوط به تیتانیوم آنداید شده در اتیلن گلیکول..... ۵۹
شکل٤-۵. نمودار آمپرومتری تیتانیوم آنداید شده در الکترولیت اتیلن گلیکول طی ۱۵ ساعت اکسیداسیون آندی..... ۶۱
شکل ٤-۶. الف) طول نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت الف) اسید فلوریدریک ب) اتیلن گلیکول..... ۶۲
شکل ٤-۷. نمودار آمپرومتری مربوط به کاتد های پلاتین و مس در الف)الکترولیت اسید کلریدریک ۱ درصد وزنی ب) الکترولیت اتیلن گلیکول..... ۶٤
شکل٤-۸. نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت ۱ درصد وزنی اسید فلوریدریک الف) با استفاده از کاتد پلاتین ب) با استفاده از کاتد مس نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت اتیلن‌گلیکول ج) با استفاده از کاتد پلاتین د) با استفاده از کاتد مس..... ۶۵
شکل٤-۹. تغییرات غلظت یون فلوئور در طول نانولوله‌ها..... ۶۷
شکل ٤-۱۰. تغییرات دما و طول نانولوله‌ها در طول زمان اکسیداسیون آندی..... ۶۸
شکل٤-۱۱. زمان اکسیداسیون آندی الف) ۵ ساعت ب) ۱۰ ساعت..... ۶۹

شکل ٤-١٢. تیتانیوم آندایز شده در الکترولیت اسید فلوریدریک ۱ درصد وزنی الف) ولتاژ ۱۰ ولت ب) ولتاژ ۱۵ ولت ج) ولتاژ ۲۰ ولت..... ۷۰
شکل ٤-١٣. نانولوله‌های سنتز شده درالکترولیت اسید فلوریدریک الف) ۰/۵ درصد وزنی ب) ۱ درصد وزنی..... ۷۲
شکل٤-١٤. پراش XRD مربوط به نمونه های آندایز شده در قبل و از بعد عملیات حرارتی..... ۷٤

فهرست جداول

جدول ۲-۱. نانولوله‌های سنتز شده از ترکیبات مختلف با روش هیدروترمال یا آندایزینگ..... ۹
جدول ۲-۲. ساختارهای سنتز شده توسط روش هیدروترمال در تحقیقات مختلف..... ۱٦
جدول ۲-۳. الکترولیت‌های به کار برده شده به منظور سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم..... ۲٦
جدول ۳-۱. مشخصات ترکیبی تیتانیوم مورد استفاده..... ٤۳
جدول۳-۲. عوامل مورد بررسی در سطوح مختلف برای سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در الکترولیت ۱ درصد وزنی اسید فلوریدریک..... ٤٤
جدول۳-۳. عوامل مورد بررسی در سطوح مختلف برای سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در الکترولیت ۱ درصد وزنی اسید فلوریدریک..... ۵۱
جدول۳-٤. آزمایش‌های پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار که باید انجام شود..... ۵۱
جدول ٤-۱. تغییرات رنگ تیتانیوم در مدت زمان اکسیداسیون آندی..... ۵٦
جدول٤-۲. تغییرات طول نانولوله‌ها با گذشت زمان در الکترولیت اتیلن گلیکول..... ٦٦
جدول٤-۳. مقایسه قطر نانولوله‌های سنتز شده با قطر محاسبه شده به صورت تئوری..... ۷۱
جدول٤-٤. قطر و ضخامت دیواره نانولوله‌های سنتز شده در دو غلظت مختف..... ۷۲
جدول٤-۵. سطح ویژه نانولوله‌های سنتز شده در شرایط مختلف..... ۷۳
جدول٤-٦. ضخات دیواره نانولوله‌های سنتز شده در شرایط ذکر شده در جدول، اعداد نوشته شده در جدول با توجه به تصاویر SEM است..... ۷۵
جدول٤-۷. اثرات میانگین و برهمکنش‌ها..... ۷٦
جدول٤-۸. تحلیل واریانس..... ۷٦
جدول٤-۹. نتایج مربوط به قطر نانولوله‌های سنتز شده..... ۷۷
جدول٤-۱۰. اثرات میانگین و برهمکنش‌ها..... ۷۷
جدول٤-۱۱. تحلیل واریانس برای قطر نانولوله‌ها..... ۷۸

فصل اول

مقدمه

نانو واحد اندازه‌گیری، برابر با یک میلیاردم متر است و طراحی، ساخت، توسعه و استفاده از محصولاتی که اندازه آن‌ها در بازه ۱ نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر قرار دارند را نانو تکنولوژی می‌گویند. نانو یک مقیاس جدید در فناوری‌ها و یک رویکرد جدید در تمام رشته‌ها است و این توانایی را به بشر می‌دهد تا دخالت خود را در ساختار مواد گسترش دهد و در ابعاد بسیار ریز به طراحی و ساخت دست بزند.

سنتز موفقیت‌آمیز نانولوله‌های کربن در سال ۱۹۹۱، محققین را بر این داشت که بر روی سنتز نانو ساختارهایی از دیگر ترکیبات متمرکز شوند. بدین منظور فلزاتی مانند تیتانیوم، زیرکونیم، تنگستن، آلومینیم و غیره... به منظور سنتز نانو ساختارهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند و در شرایط بهینه سنتز نانو ساختارهای مختلف از این عناصر امکان‌پذیر شده است. از آنجایی که خصوصیات ساختار نانو سنتز شده تا حد زیادی به سطح مخصوص آن بستگی دارد محققین همواره به دنبال افزایش سطح مخصوص در ساختارهای نانو بوده‌اند، از این رو اشکال مختلفی از ساختارهای نانو مانند: نانو وایرها، نانومیله‌ها و نانولوله‌ها به وجود آمدند. در بین عناصر ذکر شده تیتانیوم به دلیل خواص کاربردی و جالب از قبیل ارزان بودن، غیر سمی بودن، مقاومت به خوردگی مناسب، خاصیت فوتوکاتالیستی قوی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است.

نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش‌های متنوعی سنتز می‌شوند. روش‌های سنتزی که بیشتر مد نظر است شامل: روش استفاده از مدل[۱]، سل-ژل[۲]، هیدروترمال[۳]، اکسیداسیون آندی[۴] هستند. روش استفاده از مدل و سل – ژل معمولا همراه با هم برای سنتز نانولوله‌ها اکسید تیتانیوم استفاده می‌شوند. اولین بار هایر[۵] در سال ۱۹۹۶ با استفاده از یک مدل پلیمری که توسط غشایی از آلومینیوم آنداید شده پوشش داده شده بود و با استفاده از فرایند الکتروشیمی موفق به سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم شد. توماکو کاسوگا[۶] در سال ۱۹۹۸ به روش هیدروترمال موفق به سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم شد روش هیدروترمال نسبت به روش‌های قبل از پیچیدگی کمتری برخوردار بود. در بین روش‌های مطرح، اکسیداسیون آندی، نسبت به دیگر روش‌ها از نظر مورفولوژی و ابعاد نانولوله‌های سنتز شده

[1]Template synthesis
[2]Sol- gel
[3]Hydrothermal
[4]Anodic oxidation (anodizing)
[5]Hoyer
[6]Tomoko kasuga

دارای کنترل بهتری است. در سال ۱۹۹۹ زویلینگ[1] و همکارانش موفق به ایجاد نانو حفره‌هایی در سطح فویل تیتانیوم از طریق آندایز کردن در الکترولیت اسید فلوریدریک شدند. در ادامه در سال ۲۰۰۱ گانگ[2] و همکارانش موفق به سنتز نانولوله‌های تیتانیوم در الکترولیت رقیق شده اسید فلوریدریک شدند.

تحقیقات بعدی که در این راستا انجام شد، بیشتر بر روی تغییر ابعاد نانولوله‌های سنتز شده متمرکز بوده است و از طریق تغییر دادن ترکیب الکترولیت و افزایش pH موفق به سنتز نانولوله‌هایی طویل‌تر با خواص مطلوب‌تر شدند.

در فرایند کسیداسیون آندی، تیتانیوم به عنوان آند استفاده می‌شود و در حضور یک کاتد مناسب از طریق کنترل واکنش‌های اکسیداسیون و انحلال، شرایط برای رشد نانولوله‌ها فراهم می‌شود. خواص و کاربرد نانولوله‌های سنتز شده توسط طول، ضخامت دیواره، قطر حفره‌ها، زبری دیواره‌ها و فاصله دو نانوتیوب مجاور مشخص می‌گردد. ترکیب، pH و ویسکوزیته الکترولیت، زمان عملیات اکسیداسیون، نوع کاتد و ولتاژ اعمالی عواملی هستند که ویژگی‌های ذکر شده را تحت تاثیر قرار می‌دهند. نانولوله‌های به وجود آمده با جهت‌گیری مناسب، مسیر مناسبی را برای انتقال الکترون میان صفحات بوجود می‌آورند و به طور قابل ملاحظه‌ای ظرفیت بالایی از انتقال حاملین بار را دارا هستند. در ابتدا اعتقاد بر این بود که نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در الکترولیت با pH پایین یعنی محیط‌های اسیدی به وجود می‌آیند. بنابراین سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در الکترولیت‌های آبی انجام می‌شد که طول نانولوله‌ها در این الکترولیت‌ها به دلیل انحلال شیمیایی بالا از چند صد نانومتر تجاوز نمی‌کرد در تحقیقات بعدی با استفاده از الکترولیت‌های بافر و آلی طول نانولوله‌ها به دهها میکرومتر افزایش داده شد.

اخیرا به منظور بهبود خواص مورد انتظار از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم و افزایش دامنه کاربرد آنها، سعی می‌شود که از ترکیبات و عناصر دیگری جهت افزودن به بدنه نانولوله‌های سنتز شده استفاده شود و از این طریق شکاف انرژی را در اکسید تیتانیوم که در حدود ۳/۲ الکترون ولت است را کاهش داده، و انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند رسانش در انرژی‌های کمتر ممکن شود که به وسیله نور مرئی هم می‌توان این انتقال را انجام داد.

[1] Zewilling
[2] Gong

با افزایش جمعیت جهان و کاهش سوخت‌های فسیلی و منابع انرژی، دانشمندان به دنبال جایگزین کردن این منابع و تامین انرژی مورد نیاز بشر از روش‌های دیگر هستند. امروزه تلاش‌های فراوانی به منظور افزایش بازدهی در سلول‌های خورشیدی انجام شده است، که یکی از ترکیبات مفید در این زمینه نانولوله‌های اکسید تیتانیوم است. کاربرد دیگر نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست برای پالایش محیط زیست است. از دیگر پیامدهای رشد جمعیت و همچنین افزایش صنایع مختلف، آلودگی محیط زیست است. از آنجایی‌که نانولوله‌های اکسید تیتانیوم قادر به ایجاد رادیکال‌های آزاد در سطح خود هستند می توانند ترکیبات مختلف که ترکیبات سمی هم شامل می‌شود تجزیه کنند و به ترکیبات دیگری تبدیل کنند و به عنوان پالایش کننده محیط استفاده شوند. از دیگر کاربردهای نانولوله‌های تیتانیوم می توان به استفاده از آنها در حسگرهای گازی هیدروژن که دارای خصوصیت خود تمیز شوندگی هستند اشاره کرد.

اکسید تیتانیوم در سه ساختار روتایل، آناتاز، بروکیت می‌تواند متبلور شود در این بین از نظر ترمودینامیکی روتایل فاز پایدارتری است ولی از نظر خواص فتوکاتالیستی فاز آناتاز بهتر عمل می‌کند و بازترکیب الکترون و حفره در فاز آناتاز نسبت به روتایل در مدت زمان طولانی‌تری اتفاق می‌افتد.

با توجه به اهمیتی که هر کدام از پارامترهای شکل، جهت‌گیری و همچنین اندازه نانولوله‌های سنتز شده، در کاربردهای آن دارا می‌باشد در این پژوهش شرایط مختلف مانند مدت زمان اکسیداسیون آندی، نوع الکترولیت، ولتاژ و کاتد مورد استفاده به منظور سنتز نانولوله‌های تیتانیوم مورد بررسی قرار می‌گیرد و از طریق مقایسه نتایج بدست آمده با توجه به خواص مورد نظر بهترین شرایط مشخص شود. به این منظور محتوی فصل‌های بعدی به این صورت خواهد بود: در فصل دوم به بررسی روش‌های سنتز نانولوله‌ها خصوصا روش اکسیداسیون آندی، مکانیسم شکل‌گیری نانولوله‌ها و پارامترهای تاثیر گذار در این روش پرداخته می‌شود. فصل سوم روش‌های تجربی و روند تحقیق را شامل می‌شود که به چگونگی آماده‌سازی نمونه‌ها، شرایط انجام اکسیداسیون آندی در الکترولیت‌های مختلف و شناسایی نانولوله‌ها به وسیله آنالیز XRD و تصاویر FE-SEM اشاره می‌شود، فصل چهارم در بر دارنده نتایج بدست آمده است که به بررسی امکان سنتز نانولوله‌ها در الکترولیت‌های مختلف، تاثیر پارامترهای مختلف بر فرایند اکسیداسیون آندی و مورفولوژی نانولوله‌ها می‌پردازد، و در فصل پنجم نتیجه‌گیری نهایی و پیشنهادات بیان می‌شود.

فصل دوم

مروری بر منابع

۲-۱- تیتانیوم و اکسید های آن

تیتانیوم از واژه لاتین تیتانز[1] گرفته شده است و به وسیله ویلیام گرگور[2] در سال ۱۷۹۱ در انگلستان کشف شد. این فلز در دمای ۱۶۶۰ درجه سانتی‌گراد ذوب می شود و از احیای تتراکلرید تیتانیوم توسط منیزیم بدست می‌آید. تیتانیوم دارای دو ساختار کریستالی است، در یکی از آنها اتم ها در ساختار مکعبی مرکزدار و در دیگری اتم‌ها در یک ساختار شش وجهی فشرده یا هگزاگونال قرار دارند که ساختار مکعبی مرکزدار بیشتر در دماهای بالا پایدار است[۱].

عمده‌ترین مصرف تیتانیوم به دو صورت فلزی و دی اکسید تیتانیوم است. مصرف اکسید آن به صورت TiO_2 در صنعت کاربرد گسترده‌ای دارد و تنها در حدود ۵ درصد از تولید سالانه تیتانیوم به صورت فلزی است و مابقی به صورت اکسید است.

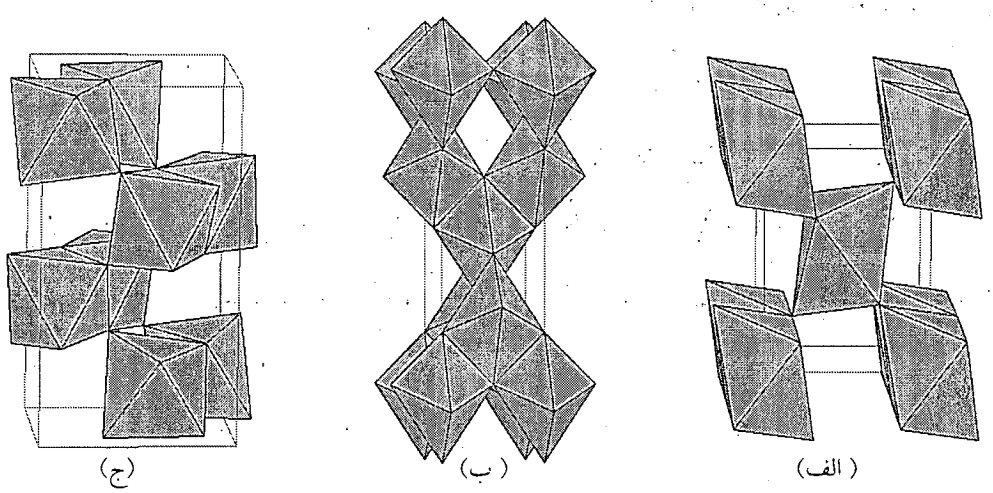
معمولا دی اکسید تیتانیوم از واکنش کربن با تتراکلرید تیتانیوم و اکسیداسیون محصول بدست می‌آید. دی‌اکسید تیتانیوم به صورت عمده در صنایع رنگ‌سازی به عنوان رنگدانه، به دلیل داشتن قابلیت انعکاس اشعه ماورا بنفش در مواد آرایشی، در ساخت قاب کپسول‌ها و همچنین روکش قرص ها و غیره... مصرف می‌شود [۱].

دی‌اکسید تیتانیوم که به نام‌های اکسید تیتانیوم و تیتانیا شناخته می‌شود دارای سه شکل بلوری شامل آناتاز، روتایل، بروکیت است که در شکل ۲-۱ نشان داده شده‌اند.

به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز TiO_2 در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر، فازهای نیمه پایدار این سیستم به شمار می‌روند. از نظر فضایی فازهای روتایل و آناتاز تتراگونال و بروکیت اورترومبیک است. واحدهای پایه بلوری در هر سه فاز، هشت وجهی‌هایی شامل شش اتم اکسیژن در رئوس و یک اتم تیتانیوم در مرکز هستند. تفاوت این سه فاز در در نحوه آرایش این هشت‌وجهی‌ها است [۲]. ساختارهای نشان داده در شکل ۲-۱ مربوط به اکسید تیتانیوم توده‌ای است. به دلیل نسبت سطح به حجم بالای نانوساختارهای اکسید تیتانیوم ممکن است نحوه آرایش سطح کاملا با توده تفاوت داشته باشد. بسته به نوع کاربرد، فاز مورد نظر انتخاب می شود در برخی کاربردها مثل فیلتر کردن معمولی محلول، نیاز به ساختار کریستالی نیست. فاز کریستالی زمانی ضروری است که کاربرد

[1] Titans
[2] William Gregor

خاصی نظیر فتوکاتالیست و یا نیمه رسانایی مد نظر باشد. برای مثال فاز آناتاز بیشتر برای رنگ‌های حساس به نور و کاتالیزورهای نوری استفاده می‌شود و فاز روتایل بیشتر در دی الکتریک‌ها و حسگرهای اکسیژن دما بالا به کار می‌رود. فاز آناتاز دارای شکاف انرژی بالاتری است و زمان باز ترکیب الکترون و حفره در آن نسبت به فاز روتایل بیشتر است در نتیجه بیشتر در فناوری نانو کاربرد دارد [۳].



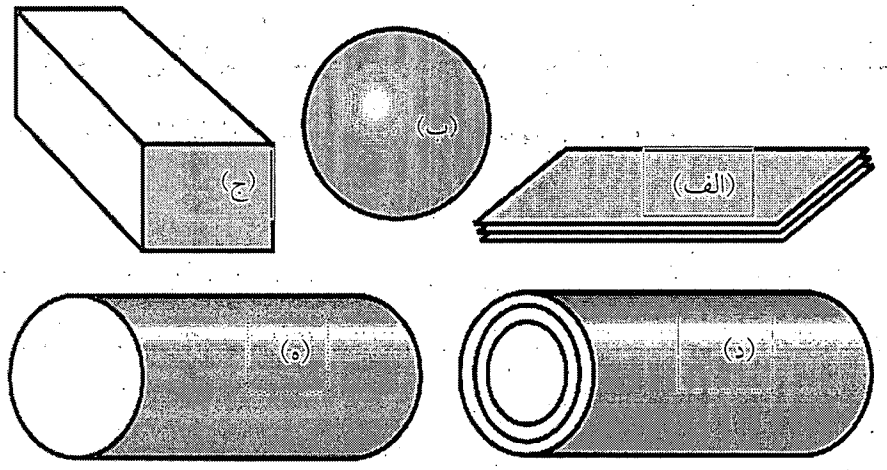
شکل۲-۱. تصویر طرح‌وار از ساختار کریستالوگرافی دی اکسید تیتانیوم الف) روتایل، ب) آناتاز ج) بروکیت [۲]

معمولا در دماهای پایین، TiO_2 به شکل فاز آناتاز متبلور می شود و با بالا رفتن دما فاز نیمه پایدار آناتاز در یک استحاله به فاز پایدار روتایل تغییر حالت می دهد. برای TiO_2 توده‌ای، این استحاله معمولا در دمای بالاتر از ۹۱۵ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد اما وقتی اندازه ذرات تا محدوده نانومتری کاهش می‌یابد، دمای شروع استحاله نسبت به حالت توده‌ای کاهش و محدوده دمایی انجام استحاله گسترش می‌یابد [۳].

۲-۲- انواع ساختارهای نانو

مواد نانومتری به شکل‌های مختلف از جمله نانوذرات، نانوصفحات، نانومیله‌ها، نانوفیبرها، نانولوله‌ها وغیره... ساخته می‌شوند که در شکل ۲-۲ نمایش داده شده‌اند. درشکل۲-۲د نمای ظاهری

نانولوله‌ها نشان داده شده است که به صورت استوانه‌های توخالی وجود دارند. نسبت طول به ضخامت نانولوله‌ها بزرگتر از ۱۰ است و امروزه به ۱۰۰۰ هم رسیده است.



شکل ۲-۲. انواع ساختارهای نانو: الف) نانو صفحات، ب) نانوذرات، ج) نانوفیبرها، د) نانولوله‌ها و ه) نانو میله‌ها [٤]

دیواره نانولوله‌ها اکثرا چند لایه است و تعداد لایه‌های آن بین ۲ و ۱۰ متغیر است. نانولوله‌ها در بعضی مواقع از خمش نانو صفحاتی که در شکل۲-۲الف نشان داده شده است سنتز می‌شوند. نانو صفحات به صورت تک لایه وچند لایه وجود دارند. ضخامت نانو صفحات کمتر از ۱۰ نانومتر و طول و پهنای آنها بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر است [٤].

ساختار بعدی که می‌توان به آن اشاره کرد نانوفیبرها هستند که در شکل ۲-۲ج نشان داه شده است. طول نانوفیبرها می‌تواند به چندین میکرون برسد و ابعاد سطح مقطع آن بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است.

نانو میله‌ها و یا نانوسیم‌ها به صورت استوانه‌های توپر هستند که در شکل ۲-۲ه نشان داده شده‌اند نانوسیم‌ها معمولا از نانومیله‌ها بلندتر هستند. نانو سیم‌ها اغلب از آنیلینگ نانولوله‌ها به وجود می‌آیند.

۲-۳- نانولوله‌های سنتز شده از ترکیبات مختلف

به دلیل ویژگی‌های جالبی که نانولوله‌ها چه از نظر ظاهری و چه از نظر کاربرد دارا هستند، نسبت به دیگر ساختارهای نانو مورد توجه بیشتر قرار گرفته‌اند و همواره سعی شده از ترکیبات مختلف به