

## بهبود مورفولوژی و افزایش نظم آرایه نانولوله‌های اکسید تیتانیم از طریق

### اکسیداسیون آندی دو مرحله‌ای در الکترولیت آلی

نعیمه سادات پیغمبردوست و فرزاد نصیرپوری

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

(دریافت مقاله: ۹۲/۰۲/۲۹ - پذیرش مقاله: ۹۲/۰۵/۰۵)

#### چکیده

تولید آرایه نانولوله‌های اکسید تیتانیم ( $\text{TiO}_2$ ) با نظم بالا به دلیل خواص مطلوب نظیر انتقال الکترون سریع و نسبت سطح به حجم بالا از اهمیت زیادی برخوردار است. در این مطالعه، ابتدا تأثیر پولیش زیرلایه تیتانیم بر روی بهبود نظم لوله‌ها بررسی شده و سپس نانولوله‌های با نظم بالا توسط اکسیداسیون آندی دو مرحله‌ای تولید شده‌اند. در حین آندایز دانسیته جریان با کمک مولتی متر دیجیتال متصل به کامپیوتر ثبت و مراحل مختلف رشد آرایه نانولوله توسط منحنی حاصل مورد تحلیل قرار گرفته است. مورفولوژی نانولوله‌ها در هر مرحله توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفته و مشخص گردید آندایز بر روی زیرلایه تیتانیم پولیش مکانیکی شده نانولوله‌های با سطح فوقانی و توزیع اندازه حفره غیریکنواخت را تولید می‌کند. در مقابل با آندایز زیرلایه تیتانیم الکتروپولیش شده، نانولوله‌های با سطح صاف و توزیع اندازه حفره نسبتاً یکنواخت‌تری ایجاد می‌شوند. بر این اساس با جداسازی لایه نانولوله‌ای حاصل بر روی تیتانیم الکتروپولیش شده و انجام آندایز مرحله دوم بر روی این سطح، نانولوله‌های با نظم بالا و توزیع اندازه حفره یکنواخت حاصل شدند. واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون آندی دو مرحله‌ای، الکترو پولیش، پولیش مکانیکی، الکترولیت آلی، نانولوله‌های با نظم بالا

## Developing of morphology and ordering of $\text{TiO}_2$ nanotube arrays by two-step anodic oxidation in organic electrolyte

N. S. Peighambaroost and F. Nasirpouri

Department of Materials Engineering, University of Sahand

(Received 19 May 2013, accepted 27 July 2013)

#### Abstract

Highly ordered anodic  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays have attracted great attention due to fast electron transport and high surface - to - volume ratio. In this work, firstly, the effect of different surface characteristics on the structure, tube morphology and ordering of titanium oxide nanoporous films were investigated and then highly ordered anodic  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were produced by two-step anodic oxidation. Current transients were recorded during the potentiostatic anodization. Morphology of the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were studied using field emission scanning electron microscopy (FESEM) and atomic force microscopy (AFM). We found that anodic oxidation of titanium after electropolishing produces the most homogeneous  $\text{TiO}_2$  nanotubes with a high ordering degree across the surface. FESEM images show that  $\text{TiO}_2$  nanotube formed on electropolishing surfaces exhibits a smooth surface at the top of the grown film. By contrast,  $\text{TiO}_2$  nanotube formed on mechanical polishing surfaces exhibits a rough top surface and different tube sizes. As a results, The requisites for the fabrication of extremely regular arrays of valve metal oxide nanotubes are the electropolishing of the valve metal and a two-step anodization process.

**Key words:** two-step anodizing, electropolishing, mechanical polishing, organic electrolyte, high ordered nanotubes.

**E-mail of corresponding author:** nasirpouri@sut.ac.ir

## مقدمه

نانولوله‌ها به علت نسبت سطح به حجم بالا و خواص وابسته به اندازه از اهمیت بالایی برخوردار هستند. مطالعات متعدد اخیر نشان می‌دهد که نانولوله‌های اکسید تیتانیم در مقایسه با هر شکل دیگری از آن، خواص بهتری را برای کاربردهایی نظیر فوتوکاتالیزوری، سنسوری، فوتوالکترولیزوری و فوتولتاییک از خود نشان می‌دهند [۱]. نانولوله‌های  $TiO_2$  علاوه بر مساحت سطح داخلی بالا، نظم ساختاری و هندسی بالایی دارند. به طوریکه جهت‌گیری منظم آرایه نانولوله‌ها سبب می‌گردد این آرایه‌ها به عنوان مسیرهای مناسبی برای نفوذ الکترون جهت انتقال بار بین فصل مشترک‌ها بکار روند [۲]. آرایه نانولوله‌های  $TiO_2$  دارای خواص انتقال بار عالی هستند که قادراند در کاربردهای وسیعی نظیر سنسورها [۳]، سلول‌های خورشیدی حساس شده رنگی [۴]، تولید هیدروژن توسط فوتوکاتالیز آب [۵]، احیای فوتوکاتالیزوری  $CO_2$  تحت نور خورشید محیط [۶]، سوپرکازن‌ها [۷] و کاربردهای پزشکی [۸] مورد استفاده قرار گیرند.

نانولوله‌های  $TiO_2$  به روش‌های متعددی نظیر سل-ژل [۹]، هیدروترمال [۱۰]، رسوب‌دهی بر روی تمپلیت‌های آلومینایی با تخلخل نانومتری [۱۱]، رشد نانولوله با استفاده از جوانه‌های اولیه [۱۲]، اکسیداسیون آندی پتانسیل ثابت و ... تولید می‌شوند که از میان آنها روش اکسیداسیون آندی تنها روشی است که سبب تولید آرایه نانولوله‌های بسیار منظم با کنترل دقیق ابعادی می‌گردد [۱۳].

در سال ۲۰۰۸ شین و لی<sup>۱</sup> اولین تولید نانولوله‌های منظم در اثر آندایز دومرحله‌ای را گزارش کردند. آنها شرط تولید نانولوله‌های بسیار منظم را الکتروپولیش سطح تیتانیم و سپس انجام اکسیداسیون آندی دو مرحله‌ای دانستند. مطابق نتایج شین و لی، هنگامی که نانولوله‌های

$TiO_2$  از زیرلایه تیتانیم زیر آغاز می‌شوند و مرحله الکتروپولیش در آنها حذف می‌گردد، توزیع اندازه حفره وسیع و سطح فوقانی زیر در نانولوله‌ها دیده می‌شود. زیرا بدون مرحله الکتروپولیش، سطح تیتانیم زیر باعث اختلاف در توزیع میدان الکتریکی بر روی سطح فلز در طول آندایز می‌گردد. از این رو، حفره‌های مقعر با توزیع قطر گسترده به علت اختلاف در سرعت رشد هر نانولوله اکسیدی ایجاد می‌شوند. آرایه نانولوله‌های  $TiO_2$  حتی در طول انجام آندایز مکرر بر روی زیرلایه تیتانیم نامنظم هستند. سطح صاف حاصل بعد از الکتروپولیش توزیع میدان الکتریکی یکنواخت را بر روی سطح فلز در طول اولین مرحله آندایز تضمین می‌کند؛ این امر منجر به رشد یکنواخت نانولوله‌ها بر روی کل سطح می‌شود. پس از جداسازی لایه نانولوله‌ای، مرحله دوم آندایز در مدت زمان‌های کم تحت شرایط یکسان با مرحله اول آندایز انجام می‌گیرد. حفره‌های مقعر تناوبی حاصل از جداسازی لایه نانولوله‌ای بدست آمده از مرحله اول سبب تمرکز میدان الکتریکی در مرکز حفره‌ها شده و هر حفره مقعر به عنوان یک مرکز جوانه‌زنی برای رشد حفره همگن عمل می‌کند و در نتیجه زمان مورد نیاز جهت بدست آوردن جریان حالت پایدار کاهش می‌یابد [۱۴]. در سال ۲۰۰۹ هان و همکارانش تولید نانولوله‌های با نظم بالا توسط اکسیداسیون آندی چندمرحله‌ای را گزارش کردند [۱۵].

باتوجه نتایج هان، نظم بسیار بالایی در نانولوله‌های تشکیل یافته در مرحله دوم و سوم دیده نمی‌شود. همچنین هان زبری سطح تیتانیم قبل از آندایز را گزارش نکرده است. چنین به نظر می‌رسد که آندایز به صورت مستقیم بر روی فویل تیتانیم پولیش نشده انجام گرفته و دلیل عدم افزایش کافی نظم نیز زیرلایه تیتانیم زیر می‌باشد.

با بکارگیری حلال‌های آلی غیر آبی و صیقل‌کاری الکترولیتی زیرلایه تیتانیم، تولید نانولوله‌های منظم اکسید تیتانیم به مقدار زیادی بهبود یافته است اما نانولوله‌های ایجاد شده تنها با آندایز تک مرحله‌ای هنوز دارای

<sup>1</sup> - Shin & Lee

متشکل از اتیلن گلیکول (MERCK)، ۴٪ وزنی  $H_3PO_4$  (۸۵٪، MERCK) و ۲۵٪ وزنی HF (MERCK) با اعمال ولتاژ ۶۰ ولت به مدت ۲ ساعت و دمای ۳۰ درجه انجام گرفت. اکسیداسیون آندی دو مرحله ای بر روی نمونه‌های الکتروپولیش شده انجام گرفت، به این ترتیب که لایه نانولوله‌ای حاصل از آندایز مرحله اول بر روی زیرلایه تیتانیم الکتروپولیش شده با التراسونیک در آب دیونیزه جدا شده و آندایز مرحله دوم در شرایط مشابه با آندایز مرحله اول و به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. در حین آندایزینگ دانسیته جریان فرایند به کمک مولتی‌متر دیجیتال متصل به کامپیوتر (ESCORT 3146A DVAL DISPLAY MULTIMETER)، ثبت و اندازه‌گیری شد. مورفولوژی سطحی نمونه‌های آندایز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی، FESEM (HITACHI JAPAN S4160 FESEM) مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی زبری سطح تیتانیم در مرحله صیقل کاری و نیز زبری سطح نانولوله اکسید تیتانیم از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نوع Nanosurf Mobile S استفاده شده است. زبری سطح (Ra, Rq) از طریق تحلیل تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی با نرم افزار Nanosurf mobile S نسخه 2.2.1.16 بدست آمده است.

### نتایج و بحث

#### مورفولوژی سطحی تیتانیم قبل از آندایز

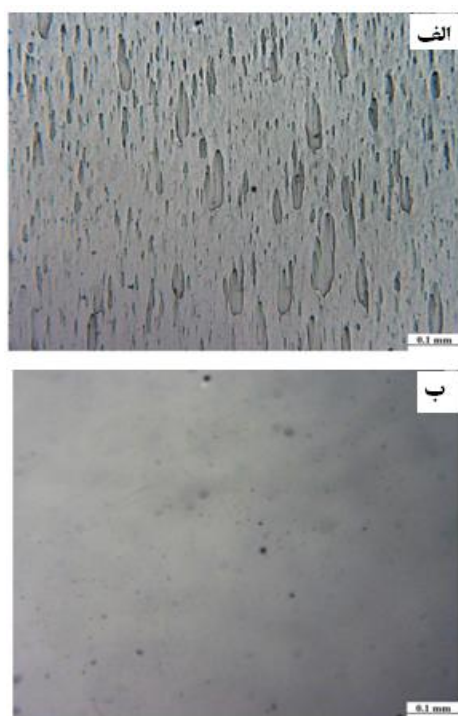
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح تیتانیم در شرایط پولیش مختلف را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱ الف، چاله‌های کم عمق اما عریض بر روی سطح تیتانیم دیده می‌شود که این چاله‌ها بصورت تصادفی بر روی سطح توزیع یافته‌اند. این چاله‌های کم عمق که به نظر می‌رسد در اثر صیقل کاری مکانیکی بر روی نمده توسط ذرات سخت آلومینا به وجود آمده‌اند، بافت سطحی خاصی را بر روی سطح تیتانیم ایجاد می‌کنند. به نظر

توزیع اندازه حفره وسیع و سطح فوقانی زیر هستند. بنابراین شرط لازم برای تولید آرایه‌های با نظم بالا، الکتروپولیش فلز و انجام آندایز دو مرحله‌ای است. بنابراین در این پژوهش ابتدا تأثیر پولیش زیر لایه تیتانیم بر روی نظم نانولوله‌های تشکیل یافته، با انجام دو پولیش مکانیکی و الکترولیتی بر روی سطح تیتانیم بررسی شده و سپس اکسیداسیون آندی دو مرحله‌ای بر روی سطح تیتانیم الکتروپولیش شده در الکترولیت آلی متشکل از اتیلن گلیکول به عنوان جزء اصلی با اعمال ولتاژ ۶۰ ولت و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است.

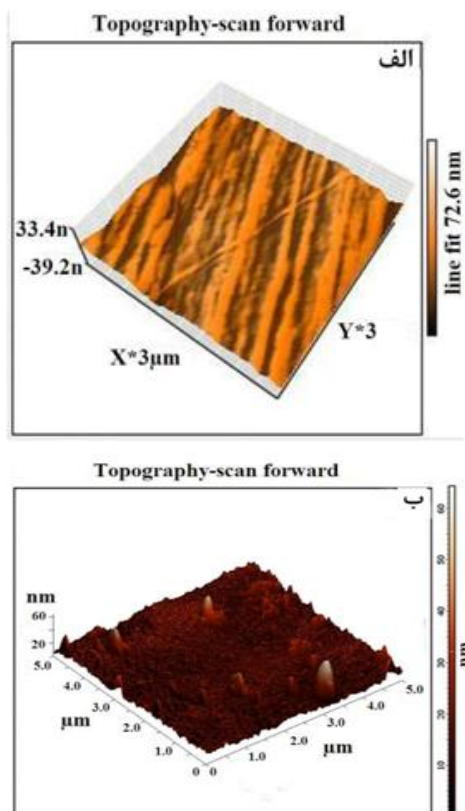
#### مواد و روش تحقیق

نمونه‌های مورد آزمایش از تیتانیم خالص تجاری (گرید ۲، ۹۹٫۵٪) با ابعاد  $1 \times 1,5 \text{ cm}^2$  و ضخامت ۱ میلی‌متر تهیه شده و نمونه‌ها پس از سنباده کاری از مش ۸۰ تا ۱۲۰۰ به صورت التراسونیک چربی‌گیری شدند. چربی‌گیری در حمام التراسونیک در استون (نوع تجاری) و اتانول (۹۶٪، شرکت نور زکریای رازی) به ترتیب به مدت ۱۵ و ۱۰ دقیقه انجام گرفت. پس از آماده‌سازی اولیه، الکتروپولیش تیتانیم در سلول دو الکترودی با اعمال ولتاژ ثابت انجام گرفت در حالی که از نمونه تیتانیم به عنوان آند و از ورق فولاد زنگ‌نزن به عنوان کاتد استفاده شد. الکترولیت مورد استفاده برای الکتروپولیش متشکل از متانول (۹۹٫۵٪، دکتر مجلی)، ۳۸٪ وزنی اتیلن گلیکول (MERCK) و ۱۰٪ وزنی اسید پرکلریک (۷۰-۷۲٪، MERCK) بوده است. الکتروپولیش با جریان ۱/۲ آمپر و به مدت ۱۴۰ ثانیه انجام شده است. برای انجام پولیش مکانیکی نمونه‌ها پس از سنباده کاری، به وسیله پودر آلومینا ( $Al_2O_3$ , MERCK) ۰/۰۵ میکرون و بر روی نمده دستگاہ چرخان صیقل کاری مکانیکی، صیقل کاری شده و سپس در حمام التراسونیک، مشابه نمونه‌های الکتروپولیش چربی‌گیری شدند.

پس از انجام صیقل کاری مکانیکی و الکترولیتی، آندایز تیتانیم در سلول مشابه با الکتروپولیش و در الکترولیت



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح تیتانیم پولیش شده در شرایط مختلف (الف) پولیش مکانیکی شده و (ب) الکتروپولیش شده.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سطح تیتانیم صیقل کاری شده به روش (الف) پولیش مکانیکی و (ب) الکتروپولیش.

می‌رسد جهت گیری این بافت سطحی منطبق بر جهت صیقل کاری بر روی نمذ باشد. شکل ۱ ب کیفیت سطحی تیتانیم را پس از الکتروپولیش در محلول متشکل از متانول، ۳۸٪ وزنی اتیلن گلیکول و ۱۰٪ وزنی اسید پرکلریک با اعمال ولتاژ ۲۰ ولت را نشان می‌دهد. مطابق این تصویر، کیفیت سطحی تیتانیم پس از الکتروپولیش به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته و سطح تیتانیم کاملاً صاف و عاری از خش پس از ۱۴۰ ثانیه صیقل کاری حاصل شده است.

شکل ۲ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ اتمی سطح تیتانیم صیقل کاری شده به صورت مکانیکی و الکترولیتی را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲ الف، مورفولوژی سطحی نمونه‌های صیقل کاری مکانیکی، نشان‌دهنده پستی و بلندی‌های واضح ناشی از اثرات جهت‌گیری شده ذرات ساییده است. اما شکل ۲ ب سطح تیتانیم الکتروپولیش شده را نشان می‌دهد که عاری از هر گونه پستی و بلندی است. جهت مطالعه دقیق‌تر زبری سطح نمونه‌ها، تصاویر AFM با استفاده از نرم‌افزار مربوطه مورد تحلیل قرار گرفته‌اند. با اندازه گیری میزان زبری این دو سطح پولیش شده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی، مشخص گردید که زبری سطحی تیتانیم پولیش مکانیکی شده و الکتروپولیش شده بسیار نزدیک به هم بوده و در حد نانومتر می‌باشد. جدول ۱ متوسط مقادیر زبری سطحی مربوط به این دو سطح را بیان می‌کند.  $R_q$  و  $R_a$  به ترتیب مقدار زبری میانگین سطح و مجذور ریشه میانگین<sup>۱</sup> را بیان می‌کند که توسط نرم افزار گرفته شده است. این مقدار زبری سطح نشان‌دهنده صافی سطحی بالا پس از هر دو روش صیقل کاری است. اما به نظر می‌رسد مطابق شکل ۲ الف، بافت سطحی خاصی بر روی سطح تیتانیم، دقیقاً منطبق بر جهت صیقل کاری مکانیکی وجود دارد. تاثیر این بافت سطحی در بخش رشد نانولوله به وضوح دیده خواهد شد.

<sup>۱</sup> - Root Mean Square (RMS)

جدول ۱. مقادیر متوسط زبری سطوح صیقل کاری شده به صورت الکترولیتی و مکانیکی.

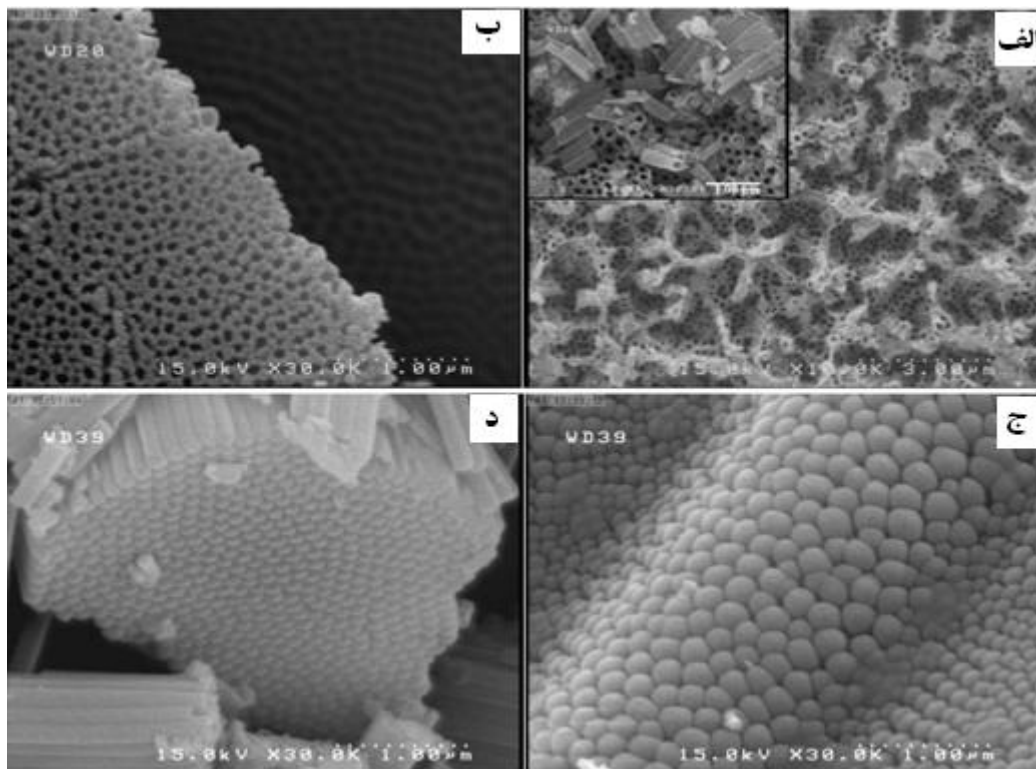
sd	Rq (nm)	sd	Ra (nm)	روش صیقل کاری
±۰,۳۲	۲,۶۲	±۰,۳۴	۲,۵۳	الکتروپولیش
±۰,۲۷	۳,۴۲	±۰,۳۱	۳,۱۲	صیقل کاری مکانیکی

### تأثیر پولیش زیرلایه تیتانیم بر روی آندایز

شکل ۳ تصاویر FESEM از سطح تیتانیم آندایز شده را نشان می‌دهد. آندایز تک مرحله‌ای تیتانیم در محلول آلی اتیلن گلیکول با اعمال ولتاژ ۶۰ ولت، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت انجام گرفته است. شکل ۳ الف نانولوله‌های تشکیل شده در اثر آندایز تک مرحله‌ای بر روی زیرلایه تیتانیم پولیش مکانیکی شده را نشان می‌دهد. همانطور که از تصویر مشخص است تکه‌های کوچک اکسیدی بر روی سطح نانولوله‌ها دیده می‌شود و در برخی نقاط سر لوله‌ها را مسدود کرده است. لوله‌ها به صورت تصادفی آرایش یافته اند و شکل آنها در برخی نقاط کاملاً گرد نیست. تصویر گوشه ۳ الف بزرگنمایی بالاتر از سطح نانولوله‌ها را نشان می‌دهد. در این تصویر، لوله‌های شکسته شده در اثر خراش، بر روی سطح لوله‌ها ریخته شده و مورفولوژی طولی لوله‌ها را آشکار کرده‌اند. از هر دو تصویر کاملاً آشکار است که لوله‌ها سطح یکنواختی نداشته و اختلاف ارتفاع با یکدیگر دارند. به نظر می‌رسد وجود بافت‌های سطحی نشان داده شده در شکل ۱ الف و ۲ الف سبب اختلاف در توزیع میدان الکتریکی بر روی سطح فلز در طول آندایز می‌گردد. چنین اختلاف در توزیع میدان الکتریکی، حفره‌های مقعر با توزیع قطر گسترده و اختلاف در ارتفاع را سبب می‌شود. بنابراین نانولوله‌های تشکیل شده بر روی سطح تیتانیم پولیش مکانیکی شده با وجود زبری پایین سطح قبل از آندایز، از نظم مطلوبی برخوردار نیستند. شکل ۳ ب تصویر نانولوله‌های تشکیل شده در اثر آندایز تک مرحله‌ای بر روی زیرلایه تیتانیم الکتروپولیش شده را

نشان می‌دهد. نانولوله‌های ایجاد شده در این شرایط، سطح هم‌تراز و یکنواختی داشته و اختلاف ارتفاع در آنها دیده نمی‌شود. زیرا سطح صاف تیتانیم پس از الکتروپولیش، توزیع میدان الکتریکی یکنواختی بر روی سطح فلز را در طول اولین مرحله آندایز تضمین می‌کند. این امر منجر به رشد یکنواخت نانولوله‌ها بر روی کل سطح می‌گردد [۱۴]. همچنین لایه اکسیدی سطحی به صورت یکنواخت در لوله‌ها توزیع یافته است. بنابراین علیرغم سطح صاف ماکروسکوپی و زبری سطح پایین هر دو سطح پولیش شده، مشخص می‌گردد بافت سطحی خاص تیتانیم پولیش مکانیکی شده عدم هم‌ترازی را در مرحله رشد آرایه‌های نانولوله به همراه دارد. بنابراین انجام الکتروپولیش و ایجاد سطح صاف عاری از هرگونه خش و چاله در بهبود نظم لوله‌ها تأثیر بسزایی داشته و منجر به افزایش نظم نانولوله‌ها می‌گردد. شکل ۳ ج و د تصویر از سطح پشتی نانولوله‌ها را پس از جداسازی از زیرلایه تیتانیم نشان می‌دهد. همانگونه که از شکل ۳ ج مشخص است، نانولوله‌ها در انتها نیز سطح و توزیع یکنواختی در اندازه نداشته و در قسمت‌هایی به زور فشرده شده‌اند. به نظر می‌رسد گودی‌های مشاهده شده در تصویر ۳ ج منطبق بر شیارهای ایجاد شده در اثر صیقل کاری مکانیکی است. همانگونه که قبلاً نیز ذکر شد، این امر مربوط به عدم توزیع یکنواخت میدان الکتریکی بر روی سطح تیتانیم پولیش مکانیکی شده است. اما چنین فرورفتگی و اختلاف ارتفاع در سطح پشتی برای نانولوله‌های جدا شده از زیرلایه تیتانیم

الکتروپولیش شده همانند نشان داده شده در شکل ۳ د، نانولوله‌های منظم هم در لایه مانع و هم در سطح دیده نمی‌شود. بنابراین صافی سطح زیرلایه برای تشکیل نانولوله‌ها ضروری است.



شکل ۳. تصاویر FESEM از سطح فوقانی نانولوله‌های تشکیل شده توسط آندایز تک مرحله ای بر روی زیرلایه تیتانیم (الف) پولیش مکانیکی شده، (ب) الکتروپولیش شده. سطح پشتی نانولوله‌های تشکیل شده توسط آندایز تک مرحله ای بر روی زیرلایه تیتانیم (ج) پولیش مکانیکی شده و (د) الکتروپولیش شده.

الکتریکی بر روی سطح تیتانیم پولیش مکانیکی شده است. اما چنین فرورفتگی و اختلاف ارتفاع در سطح پشتی برای نانولوله‌های جدا شده از زیرلایه تیتانیم الکتروپولیش شده همانند نشان داده شده در شکل ۳ د، دیده نمی‌شود. بنابراین صافی سطح زیرلایه برای تشکیل نانولوله‌های منظم هم در لایه مانع و هم در سطح نانولوله‌ها ضروری است.

#### مکانیزم بهبود مورفولوژی سطحی

جهت فهم بیشتر تأثیر مورفولوژی سطحی زیرلایه تیتانیم بر روی تشکیل و رشد نانولوله‌های اکسید تیتانیم، منحنی

بنابراین انجام الکتروپولیش و ایجاد سطح صاف عاری از هرگونه خش و چاله در بهبود نظم لوله‌ها تأثیر بسزایی داشته و منجر به افزایش نظم نانولوله‌ها می‌گردد. شکل ۳ ج و د تصویر از سطح پشتی نانولوله‌ها را پس از جداسازی از زیرلایه تیتانیم نشان می‌دهد. همانگونه که از شکل ۳ ج مشخص است، نانولوله‌ها در انتها نیز سطح و توزیع یکنواختی در اندازه نداشته و در قسمت‌هایی به زور فشرده شده‌اند. به نظر می‌رسد گودی‌های مشاهده شده در تصویر ۳ ج منطبق بر شیارهای ایجاد شده در اثر صیقل‌کاری مکانیکی است. همانگونه که قبلاً نیز ذکر شده، این امر مربوط به عدم توزیع یکنواخت میدان

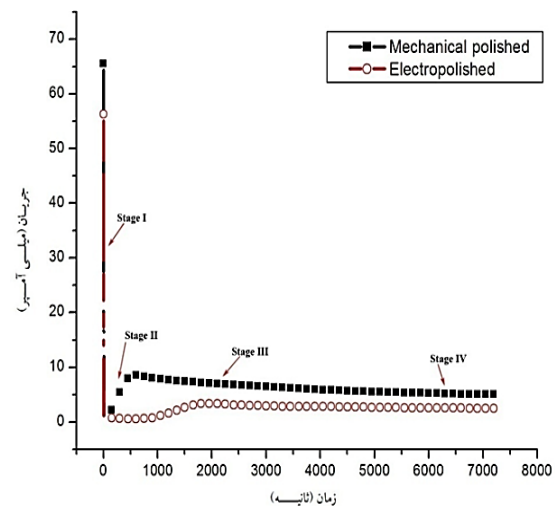
کاهش تدریجی در منحنی جریان در طول مرحله III مشاهده می‌گردد. در طول مرحله III اکسیداسیون و انحلال شیمیایی هر دو در تخلخل‌ها فعال هستند. انحلال شیمیایی باعث حذف هر چه بیشتر سر تخلخل‌ها شده و اکسیداسیون شیمیایی منجر به رشد اکسیدهای اطراف می‌گردد. مرحله پایانی اکسیداسیون آندی (مرحله IV) طول نانولوله‌ها را تعیین می‌کند. با توجه به دو منحنی نشان داده شده در شکل ۴، جریان آندی در نمونه‌های الکتروپولیش شده پایین‌تر از جریان آندی در نمونه‌های پولیش شده به صورت مکانیکی است. به نظر می‌رسد کاهش جریان آندی به توزیع میدان الکتریکی یکنواخت بر روی سطح الکتروپولیش شده مربوط باشد. اما در نمونه پولیش مکانیکی پستی و بلندی‌های سطح سبب می‌شود میدان الکتریکی در برخی نقاط قوی‌تر بوده و لذا این تمرکز میدان سبب افزایش جریان آندی می‌گردد.

نکته قابل توجه دیگر در این منحنی‌ها، ناحیه گذار (مرحله II) وسیع نمونه الکتروپولیش شده و آندایز شده نسبت به نمونه صیقل کاری مکانیکی شده و آندایز شده در شرایط مشابه است. بنابراین با مقایسه منحنی این دو نمونه می‌توان نتیجه گرفت وسعت ناحیه منطقه دو به دانسیته جریان وابسته می‌باشد. با توجه به اینکه جریان آندی نمونه الکتروپولیش شده پایین‌تر از نمونه صیقل کاری مکانیکی شده است، لذا به نظر می‌رسد سرعت اچ و انحلال شیمیایی لایه اکسیدی در نمونه الکتروپولیش شده کمتر بوده، بنابراین با کاهش سرعت حفره‌دار شدن، مدت زمان مرحله دوم نیز افزایش می‌یابد.

#### آندایز دو مرحله‌ای

برای انجام آندایز دو مرحله‌ای، ابتدا باید لایه نانولوله‌ای حاصل از آندایز مرحله اول توسط التراسونیک در آب دیونیزه جدا شود. به همین منظور، پس از جداسازی لایه نانولوله‌ای، سطح تیتانیم براق به همراه الگوی مقعر تناوبی حاصل از تشکیل نانولوله‌های مرحله اول آشکار گردید. آندایز مرحله دوم در شرایط مشابه با مرحله اول و به

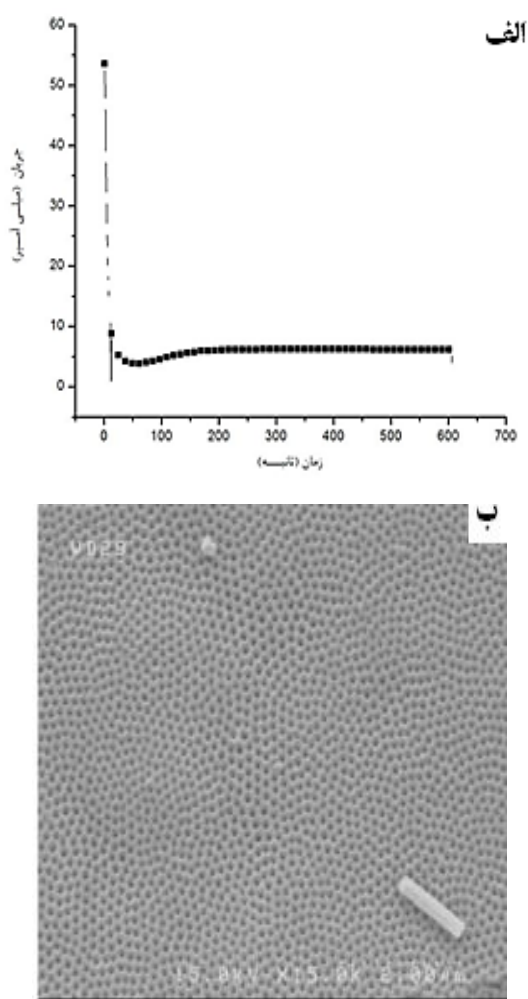
جریان- زمان آندایز هر فویل تیتانیم در طول اکسیداسیون ثبت شده است. شکل ۴ منحنی جریان بر حسب زمان آندایز نمونه‌های تیتانیم الکتروپولیش شده و پولیش مکانیکی شده را نشان می‌دهد.



شکل ۴. نمودار جریان بر حسب زمان آندایز تک مرحله ای زیرلایه پولیش شده با شرایط مختلف و مساحت سطحی  $3 \text{ cm}^2$ .

هر دو نمونه روند نسبتاً مشابهی دارند بطوری‌که هر دو دارای جریان نسبتاً بزرگی در ابتدا هستند. چهار بخش مختلف در این منحنی‌ها مشخص شده که نشان دهنده چهار مرحله مختلف رشد آرایه نانولوله‌ای است [۱۶]. این چهار مرحله عبارتند از: تشکیل اکسید (مرحله I)، تشکیل حفرات (مرحله II)، تشکیل لوله‌ها (مرحله III) و رشد طولی لوله‌ها (مرحله IV). در طول مرحله I آندایز، کاهش سریع در جریان مشاهده می‌شود که این کاهش مربوط به اکسیداسیون فلز تیتانیم و تشکیل لایه ضخیم مانع بین تیتانیم و الکترولیت است. در ادامه انحلال تحت میدان الکتریکی و نیز حضور یون‌های F- سبب تشکیل تخلخل‌ها بر روی سطح می‌گردد. در نتیجه ایجاد تخلخل‌ها در لایه اکسیدی، سبب افزایش تدریجی در جریان در طول مرحله II می‌شود. تشکیل تخلخل‌ها بر روی سطح منجر به ایجاد مکان‌های فعال‌سازی برای تشکیل لوله‌ها شده و با رشد اکسیدهای اطراف لوله‌ها،

های نامنظم شده است. در حالی که مطابق شکل ۶ ب، با الکتروپولیش به همراه انجام آندایز دو مرحله ای، حوزه های شش تایی و کاملاً منظم آرایه های نانولوله اکسید تیتانیم آشکار می‌شوند. این ساختار منظم ساختار مطلوب بسیاری از کاربردهای نانولوله‌های اکسید تیتانیم به ویژه در سلول های خورشیدی است.

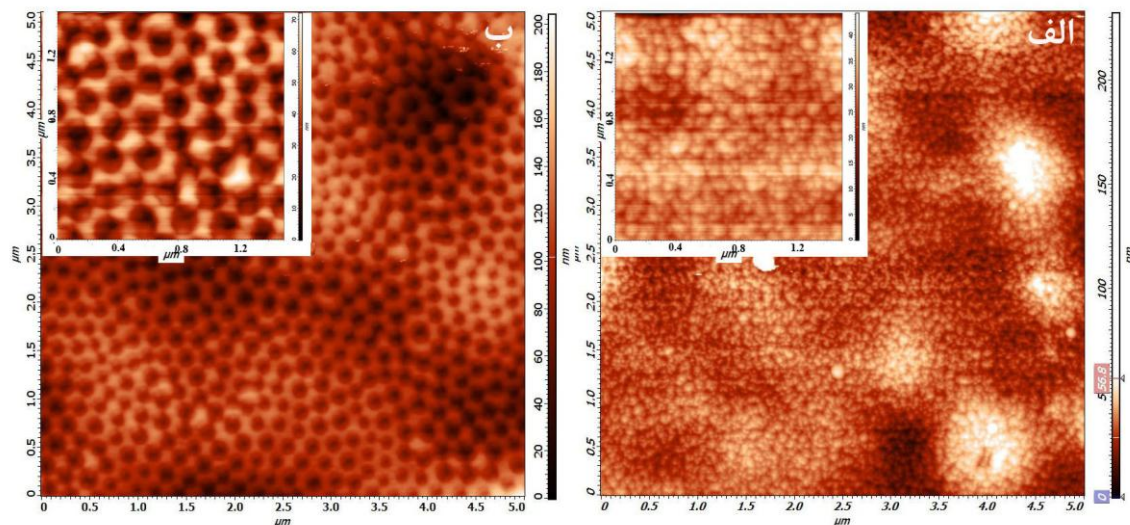


شکل ۵. الف) نمودار جریان بر حسب زمان آندایز مرحله دوم تیتانیم الکتروپولیش شده با اعمال ولتاژ ۶۰ ولت در الکترولیت آلی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و ب) تصویر FESEM از سطح فوقانی نانولوله‌های سنتز شده توسط آندایز دو مرحله ای تیتانیم الکتروپولیش شده (مرحله اول به مدت ۲ ساعت و مرحله دوم ۱۰ دقیقه در الکترولیت آلی، با اعمال ولتاژ ۶۰ ولت و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد).

مدت ۱۰ دقیقه بر روی این سطح انجام شد. شکل ۵ الف نمودار جریان بر حسب زمان آندایز مرحله دوم تیتانیم را پس از ۱۰ دقیقه نشان می‌دهد. همانگونه که از نمودار مشخص است مراحل رشد لوله‌ها به وضوح در ۱۰ دقیقه آندایز دیده می‌شود و این امر نشان‌دهنده تشکیل کامل نانولوله‌ها در مدت زمان ۱۰ دقیقه است. شکل ۵ ب تصویر FESEM نانولوله‌های تشکیل یافته در اثر آندایز دو مرحله‌ای به مدت ۱۰ دقیقه بر روی سطح تیتانیم را نشان می‌دهد. همانگونه که از تصویر مشخص است، نانولوله‌ها علاوه بر سطح فوقانی یکنواخت از نظم بالایی نیز برخوردار هستند، بطوری‌که لوله‌ها به صورت شش‌تایی‌های منظمی در کنار هم قرار گرفته‌اند. آرایش هگزاگونالی کاملاً از شکل مشهود است. با توجه به اینکه حفره‌های مقعر تناوبی حاصل از جداسازی لایه نانولوله‌ای بدست آمده از مرحله اول سبب تمرکز میدان الکتریکی در مرکز حفره‌ها می‌شود و هر حفره مقعر به عنوان یک مرکز جوانه‌زنی برای رشد حفره همگن عمل می‌کند، در نتیجه علاوه بر اینکه زمان مورد نیاز جهت بدست آوردن جریان حالت پایدار کاهش می‌یابد، نانولوله‌های با نظم بالا نیز ایجاد می‌شوند. [۱۴].

جهت مقایسه بهبود نظم، دو نمونه با کمترین و بیشترین نظم انتخاب شده و آنالیز AFM از سطح نمونه با کمترین نظم که شامل نانولوله‌های تشکیل یافته از آندایز تک مرحله ای در دمای ۳۰ درجه بر روی تیتانیم پولیش مکانیکی شده (نمونه مربوط به شکل ۳ الف) و سطح نمونه با بیشترین نظم شامل نانولوله‌های تشکیل یافته از آندایز دو مرحله ای در دمای ۳۰ درجه بر روی سطح الکتروپولیش شده (نمونه مربوط به شکل ۵ ب) انجام گرفته شده است. شکل ۶ تصاویر AFM حاصل از این سطوح و تصاویر گوشه، بزرگنمایی بالاتر را نشان می‌دهند. شکل ۶ الف ناهمواری سطحی و لایه اکسیدی سطح نانولوله‌ها را نشان می‌دهد. این لایه اکسیدی به همراه عدم هم‌ترازی سطح، سبب دست‌یابی به نانولوله





شکل ۶. تصاویر AFM سطح نانولوله‌های اکسید تیتانیم آندایز شده (الف) به صورت تک مرحله‌ای بر روی سطح تیتانیم پولیش مکانیکی شده و (ب) به صورت دو مرحله‌ای بر روی سطح تیتانیم الکتروپولیش شده. تصاویر متصل در گوشه بزرگنمایی بالاتر سطوح می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی تأثیر پولیش زیرلایه تیتانیم بر روی نظم نانولوله‌های اکسید تیتانیم پرداخته شده و سپس نانولوله‌های اکسید تیتانیم با نظم بالا با بکارگیری فرآیند اکسیداسیون آندی دو مرحله‌ای بر روی سطح تیتانیم الکتروپولیش شده در دمای ۳۰ درجه و در الکترولیت آلی حاوی اتیلن گلیکول به عنوان جزء اصلی تولید شده است. نتایج حاصله نشان می‌دهد که:

(۱) اکسیداسیون آندی بر روی زیرلایه تیتانیم الکتروپولیش شده منجر به ایجاد نانولوله‌های با سطح یکنواخت و نظم مناسب و توزیع اندازه حفره نسبتاً یکنواخت به علت توزیع یکنواخت میدان الکتریکی در طول آندایز می‌گردد. در حالی که آندایز بر روی زیرلایه تیتانیم پولیش مکانیکی شده سبب تولید نانولوله‌های با اختلاف ارتفاع و توزیع اندازه حفره نامناسب می‌شود.

(۲) عدم توزیع یکنواخت میدان الکتریکی بر روی سطح تیتانیم پولیش مکانیکی شده سبب تشکیل نانولوله‌های با سطح انتهایی موج‌دار با اندازه غیریکنواخت می‌گردد. در

حالی که سطح پشتی نانولوله‌های تشکیل شده بر روی تیتانیم الکتروپولیش شده صاف با اندازه یکنواخت می‌باشند.

(۲) با انجام آندایز دو مرحله‌ای بر روی سطح تیتانیم الکتروپولیش شده نانولوله‌های بسیار منظم با سطح یکنواخت حاصل می‌شود به طوری که لوله‌ها به صورت شش‌تایی‌های کاملاً منظم در کنار هم قرار می‌گیرند.

(۳) با انجام آندایز دو مرحله‌ای زمان حصول جریان حالت پایدار کاهش می‌یابد.

منابع

1. Zwilling, V., M. Aucouturier, and C.E. Darque, "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach", J. Electrochim. Acta, 1999. 45: p. 921–929.
2. Grimes, C.A. and G.K. Mor, "Introduction, in TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays", 2009, Springer. p. xiii.
3. Varghese, O.K., et al., "Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure", J. Adv. Mater., 2003. 15: p. 624–662.
4. Varghese, O.K., et al., "Water-photolysis properties of micron-length highly-ordered titania nanotube-arrays", J. Nanosci. Nanotechnol., 2005. 5: p. 1158–1165.
5. Varghese, O.K., et al., "Water-photolysis properties of micron-length highly-ordered titania nanotube-arrays", J. Nanosci. Nanotechnol., 2005. 5: p. 1158–1165.
6. Varghese, O.K., et al., "High-rate solar photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and water vapor to hydrocarbon fuels", J. Nano Lett., 2009. 9: p. 731–737.
7. Fabregat, S.F., et al., "High carrier density and capacitance in TiO<sub>2</sub> nanotube arrays induced by electrochemical doping", J. Am. Chem. Soc., 2008. 130: p. 11312–11316.
8. Popat, K.C., et al., "Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells", J. Biomaterials, 2007. 28: p. 3188–3197.
9. Kuznetsova, I.N., et al., "Study on the influence of heat treatment on the crystallographic phases of nanostructured TiO<sub>2</sub> films", J. Mater. Lett., 2005. 59: p. 3820.
10. Tsai, C.C. and H.S. Teng, "Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment", J. Chem. Mater., 2004. 16: p. 4352–4358.
11. Tu, Y.F., et al., "Synthesis and photocatalytic properties of Sn-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays Alloys", J. Compd., 2009. 482: p. 382–387.
12. Tian, Z.R.R., et al., "Large Oriented Arrays and Continuous Films of TiO<sub>2</sub>-Based Nanotubes", J. Am. Chem. Soc., 2003. 125: p. 12384–12385.
13. Gong, D., et al., "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation", J. Mater. Res., 2001. 16: p. 3331–3334.
14. Shin, Y. and S. Lee, "Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes", J. Nano Lett., 2008. 8(10): p. 3171–3173.
15. Han, S.C., et al., "Highly Ordered Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Prepared by a Multi-Step Anodic Oxidation Process", J. Met. Mater. Int., 2009. 15(3): p. 493–499.
16. Cummings, F.R., et al., "Structure induced optical properties of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes", J. Materials Chemistry and Physics, 2010. 124: p. 234–242.