

# تأثیر ابعاد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش اکسیداسیون آنودی بر روی قابلیت شناسایی گاز هیدروژن توسط این نانوساختار

بابک علوی، شاهین خامنه اصل و ماندانا ضمیران

گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

( دریافت مقاله : ۹۰/۱۱/۲ - پذیرش مقاله : ۹۰/۱۲/۱۰ )

## چکیده

مقاومت الکتریکی لایه های نازک نیمه هادی های اکسید فلزی تابعی از ترکیب گاز محیط فراگیرنده آنها است. نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به گاز هیدروژن حساس هستند و در برابر این گاز، کاهش چشمگیری در مقدار مقاومت الکتریکی این نانولوله‌ها مشاهده می‌شود. در این تحقیق، نانولوله‌های اکسید تیتانیوم، به روش اکسیداسیون آنودی در دونوع الکترولیت آبی و آلی بر روی سطح ورق تیتانیوم ایجاد شدند. نتایج بدست آمده از بررسی شناسایی گاز هیدروژن نشان داد که نانولوله‌های اکسید تیتانیوم با دیواره‌ی نازک‌تر و طول کوتاه‌تر برای شناسایی گاز هیدروژن مناسب هستند. در تحقیق حاضر از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و الگوهای تفرق اشعه ایکس (XRD) برای بررسی مورفولوژی سطح و ساختمان بلوری نانولوله‌ها استفاده شد.

واژه های کلیدی: نانولوله، اکسید تیتانیوم، اکسیداسیون آنودی، حسگر گاز، هیدروژن.

## Effect of the dimensions of titanium oxide nanotubes, synthesized via anodic oxidation, on hydrogen gas detection by this nanostructure

**B. Alavi, Sh. Khameneh Asl and M. Zamiran**

*Department of Materials Engineering, University of Tabriz*

(Received 21 January 2012, accepted 28 February 2012)

### Abstract

The electrical resistance of metal oxide semiconductor thin films varies with the composition of their surrounding gas. Titanium oxide nanotubes are sensitive to hydrogen gas and their electrical resistance are drastically decreased in hydrogen gas exposure. In this study, titanium oxide nanotubes were synthesized on a titanium foil by anodic oxidation method. Two types of electrolytes, containing aqueous and organic electrolytes, were used to obtain nanotube arrays with different geometries. The results demonstrated that the nanotube arrays with narrower wall thickness and shorter length were more suitable choices for hydrogen gas detection and sensing by this nanoarchitecture. In this work, surface morphology was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM). Also, structural changes were evaluated by X-ray diffraction (XRD) analysis.

**Keywords:** Nanotube, Titanium oxide, Anodic oxidation, Gas sensor, Hydrogen.

**E-mail of corresponding author:** [alavi88@ms.tabrizu.ac.ir](mailto:alavi88@ms.tabrizu.ac.ir)

## مقدمه

سنتز نانولوله‌های کربن در سال ۱۹۹۱ [۱]، باعث شد تا پژوهشگران بر روی سنتز نانوساختارهایی از دیگر ترکیبات متمرکز شوند. به این منظور فلزاتی مانند آلومینیوم، منیزیوم، تیتانیوم، زیرکونیوم، تنگستن،... به منظور سنتز نانوساختارهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته اند و در شرایط بهینه سنتز نانو ساختارهای مختلف از این عناصر امکان پذیر شده است. از آنجایی که خصوصیات کاربردی در ساختارهای نانو تا حد زیادی به سطح مخصوص آنها بستگی دارد، محققین همواره به دنبال افزایش سطح مخصوص در این دسته از مواد بوده اند. از این رو نانوساختارهایی با اشکال مختلف، از قبیل نانوویرها، نانومیلها و نانولوله ها به وجود آمده‌اند. نانولوله های اکسید تیتانیوم به روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند. روش‌هایی که بیشتر مورد به کار برده رفته‌اند عبارتند از: روش استفاده از مدل<sup>۱</sup> [۲]، هیدروترمال<sup>۲</sup> [۳] و اکسیداسیون آندی<sup>۳</sup> [۴،۵]. در سال ۱۹۹۹ زویلینگ<sup>۴</sup> و همکارانش موفق به ایجاد نانوحفره‌هایی در سطح فویل تیتانیوم از طریق اکسیداسیون آندی در الکترولیت اسیدفلوریدریک شدند [۴]. در سال ۲۰۰۱ گانگ<sup>۵</sup> و همکارانش موفق به سنتز نانولوله‌های تیتانیوم در الکترولیت رقیق شده اسید فلوریدریک شدند [۵].

حسگرهای هیدروژن از لحاظ علمی و کاربردی اهمیت دارند. در بین روش‌های مختلفی که برای شناسایی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند، استفاده از نیمه هادی های اکسید فلزی روشی مقرون به صرفه تر محسوب می‌شود. این نوع حسگرها معمولاً در دماهای بالا کارکرد بهینه دارند که این نکته باعث محدودیت استفاده گسترده از این نوع حسگرها شده است. تعداد کمی از نیمه هادی های اکسید فلزی مانند اکسید تنگستن، اکسید روی و اکسید تیتانیوم، قابلیت شناسایی گاز هیدروژن در دمای اتاق را دارند [۶].

اساس شناسایی گاز در این نوع حسگرها به این صورت است که در برابر گاز هیدروژن، مقاومت الکتریکی این اکسیدهای فلزی کاهش می‌یابد. برای شناسایی گاز هیدروژن، نانو لوله‌های اکسید تیتانیوم در بین این اکسیدهای فلزی که ساختارهای مختلفی نیز می‌توانند داشته باشند، از بقیه متمایز هستند. مشاهده شده است که تغییرات مقاومت الکتریکی نانولوله های اکسید تیتانیوم در برابر گاز هیدروژن اتفاق می‌افتد بسیار زیاد است [۷].

در تحقیق حاضر، در گام نخست، نانولوله های اکسید تیتانیوم با ابعاد متفاوت و با استفاده از دو نوع الکترولیت مختلف، بر روی ورق تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی سنتز شده و برای رسیدن به ساختار بلوری مناسب، عملیات حرارتی شدند. در گام دوم، توانایی شناسایی گاز هیدروژن توسط این نانولوله ها مورد آزمایش قرار گرفت.

## مواد و روش آزمایش‌ها

برای انجام عملیات اکسیداسیون آندی، از ورق‌های به شکل مربع بریده شده تیتانیوم با مساحت  $1\text{ cm}^2$ ، با ضخامت  $0.6\text{ mm}$  با خلوص  $99.6\%$  استفاده شد. به منظور برقراری اتصال الکتریکی نمونه‌های آزمایش، از سیم مسی که به صورت مکانیکی به نمونه‌ها متصل شدند، استفاده شد. برای استحکام این اتصال الکتریکی و تسهیل عملیات بعدی نمونه‌ها مانت شدند. برای آماده سازی سطح، با سنباده زنی و پرداخت مکانیکی اولیه و سپس با استفاده از روش پرداخت الکتروشیمیایی<sup>۶</sup>، سطح نمونه‌ها به حالت آینه‌ای رسید. سپس به منظور چربی زدایی و تمیزکاری سطح، نمونه‌ها در محلول حاوی آب مقطر و استون، در معرض امواج اولتراسونیک قرار گرفتند.

برای سنتز نانولوله های اکسید تیتانیوم، ابتدا فرآیند آندایزینگ تیتانیوم در الکترولیت آبی حاوی  $1\%$  وزنی اسید هیدروفلوریک، در اختلاط پتانسیل ثابت  $20\text{ V}$  و مدت زمان  $30$  دقیقه انجام شد. سپس در مرحله دوم نانولوله‌های

1. Template synthesis

2. Hydrothermal

3. Anodic oxidation

4. Zewilling

5. Gong

6. Electropolishing

تفرق‌سنج اشعه ایکس<sup>۲</sup> ساخت شرکت زیمنس، مدل D-۵۰۰۰ برای بررسی فاز بلوری مورد استفاده قرار گرفت و برای بررسی حساسیت نانولوله‌ها به گاز هیدروژن، نقاط اتصال الکتریکی دایره‌ای شکل از جنس طلا و به قطر ۲mm فاصله ۲mm از یکدیگر، به روش کندوپاش<sup>۳</sup> بر روی سطح حاوی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم پوشش داده شدند. برای بررسی تغییرات مقاومت الکتریکی در حضور گاز هیدروژن، سیم‌های مسی با استفاده از چسب نقره به الکترودهای طلائی متصل شدند.

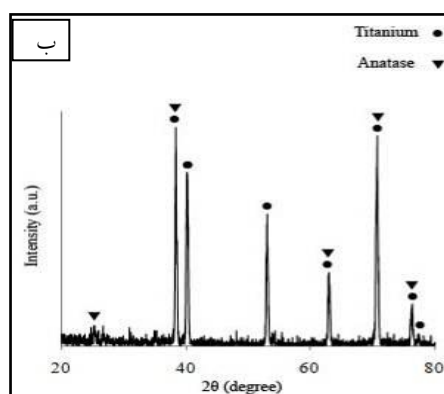
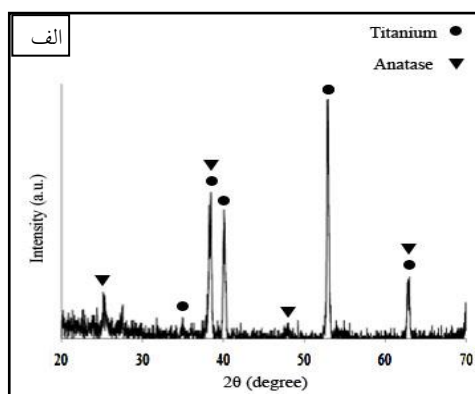
### نتایج و بحث

الگوهای تفرق اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های آندایز شده که در دمای ۴۸۰°C آنیل شده اند در شکل ۱ و ۲ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که در سطح فلز تیتانیوم آندایز

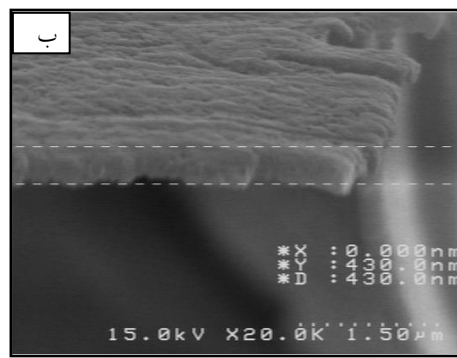
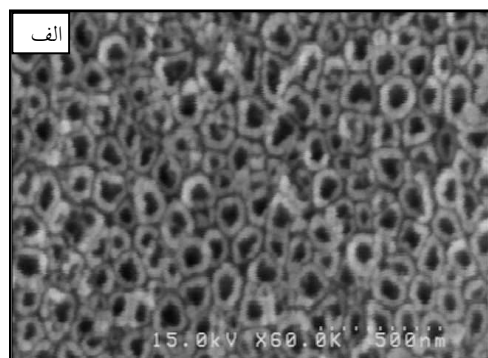
اکسید تیتانیوم در الکترولیت آلی قطبی بر پایه اتیلن گلیکول حاوی ۰/۳٪ وزنی فلورید آمونیوم و ۳٪ حجمی آب، در اختلاف پتانسیل ثابت ۶۰V به مدت ۳ ساعت سنتز شدند. در انجام عملیات اکسیداسیون آندی از یک ورق پلاتین به عنوان کاتد استفاده شد.

پس از سنتز نانولوله‌ها، برای اینکه نانولوله‌ها دارای فاز بلوری آنازاس شوند، نمونه‌ها با نرخ گرمایش ۴°C در دقیقه، تا دمای ۴۸۰°C گرم شدند و پس از مدت ۳ ساعت قرار گرفتن در این دما، در محیط کوره خنک شدند. سپس ذرات پالادیوم به عنوان کاتالیست به یک روش شیمی‌تر به سطح نانولوله‌ها افزوده شد.

برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> گسیل میدانی ساخت شرکت هیتاچی، مدل S-۴۱۶۰ استفاده شد. همچنین دستگاه



شکل ۱. الگوهای XRD مربوط به نانولوله‌های سنتز شده در (الف) الکترولیت آلی و (ب) الکترولیت آبی که به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۸۰°C آنیل شدند.



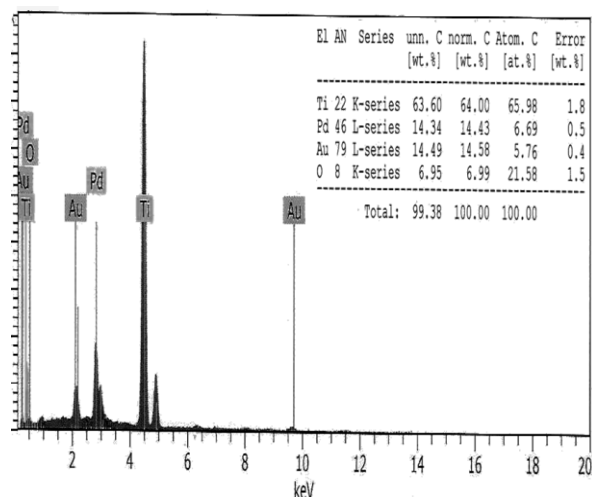
شکل ۲. تصاویر FESEM از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش اکسیداسیون آندی در الکترولیت آبی حاوی ۱٪ وزنی اسید هیدروفلوریک (الف) نمای بالا (ب) نمای جانبی

<sup>۲</sup>. X-ray diffractometer

<sup>۳</sup>. Sputtering

<sup>۱</sup>. Field emission scanning electron microscope

نانولوله های اکسید تیتانیوم نشانده شده است. تقریباً همین مقدار پالادیوم در نمونه سنتز شده در الکترولیت آلی نیز مشاهده شد.



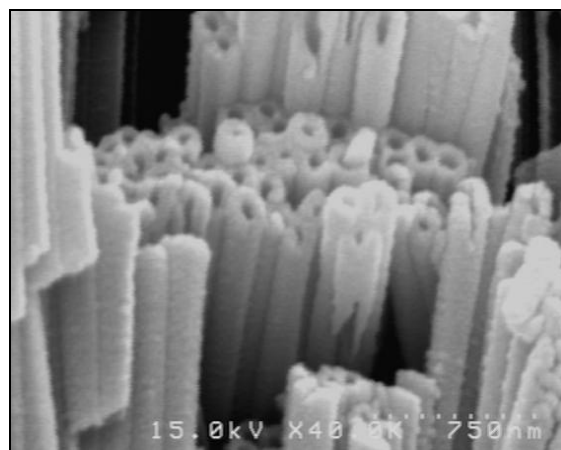
شکل ۴. طیف EDXS مربوط به نانولوله های اکسید تیتانیوم سنتز شده در الکترولیت آبی که ذرات کاتالیست پالادیوم به آن افزوده شده است.

ابتدا تغییرات مقاومت الکتریکی نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت آبی در برابر ۱٪ هیدروژن در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، غلظت مورد نظر از گاز هیدروژن به همراه گاز نیتروژن به محفظه آزمایش وارد شد. مشاهده شد که مقاومت الکتریکی پس از ورود ۱٪ گاز هیدروژن از مقدار نزدیک به  $5/V\text{M}\Omega$  به حدود  $3K\Omega$  اهم، معادل  $3/2$  مرتبه بزرگی، کاهش یافت. سپس با قطع جریان گاز و جریان یافتن هوا به داخل محفظه، مقاومت الکتریکی مقادیر ابتدایی خود را بازیافت و با تکرار دوباره این چرخه رفتاری حدوداً مشابه مشاهده شد.

در مورد نانولوله‌های بلندتر و ضخیم‌تر که در الکترولیت آلی سنتز شدند، در شرایط مشابه با حالت قبلی مشاهده شد که مقادیر مقاومت الکتریکی معادل کمتر از ۱ مرتبه بزرگی کاهش یافت و در همین مقدار اندک نیز بازیافتی بسیار ضعیف مشاهده شد.

اساس عملکرد این نوع حسگر، نیمه‌هادی بودن اکسید تیتانیوم است. اکسید تیتانیوم یک نیمه‌هادی غیرذاتی است. عیوب و نواقص شبکه بلوری، مانند جاهای خالی اکسیژن در حالت

شده، اکسید تیتانیوم با ساختار آنتاز تشکیل شده است. عکس‌های بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی موجود در شکل‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهند که نانولوله های اکسید تیتانیوم بر روی سطح تشکیل شده اند. با استفاده از تصاویر و الگوهای پراش بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۱</sup> از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم آنبیل شده، گزارش شده است [۸] که فاز آنتاز در دیواره نانولوله‌های اکسید تیتانیوم ایجاد می‌شود و فاز بلوری روتایل در صورت وجود در لایه میانی بین نانولوله‌ها حضور خواهد داشت. مشاهده شده است [۹] که فاز آنتاز حساسیت زیادی به گازهای کاهنده مانند هیدروژن و مونواکسید کربن دارد.



شکل ۳. تصویر FESEM از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش اکسیداسیون آندی در الکترولیت آلی قطبی بر پایه اتیلن گلیکول حاوی ۰.۳٪ وزنی فلورید آمونیوم و ۳٪ حجمی آب

چنانچه در شکل‌های ۲ و ۳ نیز مشاهده می‌شود، در شرایط موجود در این آزمایش، نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت آبی، نسبت به نانولوله‌هایی که در الکترولیت آلی سنتز شده اند دارای ضخامت دیواره و طول کمتری هستند. در شکل ۴ طیف بدست آمده از آنالیز انرژی اشعه ایکس متفرق شونده<sup>۲</sup> از سطح نمونه ی سنتز شده در الکترولیت آبی نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، ۱۴٪ وزنی پالادیوم در سطح

<sup>1</sup>. Transmission electron microscope

<sup>2</sup>. Energy dispersive X-ray spectroscopy

در تمام موارد فوق، هر دو شکل ریزساختاری نانولوله‌های سنتز شده مشترک هستند. اما در تغییرات مقاومت الکتریکی این نانولوله‌ها در برابر گاز هیدروژن تفاوت زیادی مشاهده شد. اختلاف مشاهده شده در تغییرات مقاومت الکتریکی نانولوله‌های باریک و کوتاه (شکل ۳-الف و ب) با نانولوله‌های ضخیم و طویل (شکل ۳) نشان می‌دهد که ساختمان نانولوله‌های اکسید تیتانیوم نقش اساسی‌ای در تغییرات مقاومت الکتریکی دارد.

در نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت آبی، مناطق تخلیه باری که در اثر جذب یون‌های اکسیژن در سطح ایجاد می‌شوند، همپوشانی می‌کنند که موجب افزایش مقدار مقاومت الکتریکی سطح می‌شود. با ورود هیدروژن و از میان رفتن این حالات سطحی و همچنین ایجاد حالات سطحی جدید به صورت مناطق انباشت الکترون و تزریق الکترون به نوار هدایت نیمه هادی، مقاومت الکتریکی افت می‌کند. اما در نانولوله‌های ضخیم، وجود و یا عدم وجود حالات سطحی در مقاومت الکتریکی نانولوله‌ها و حساسیت به گاز هیدروژن نقشی ندارد.

### نتیجه‌گیری

۱. افت مقدار مقاومت الکتریکی نانولوله‌های با ضخامت دیواره و طول کمتر، در دمای محیط در برابر گاز ۱٪ هیدروژن بسیار بیشتر از نانولوله‌های ضخیم تر بود.
۲. بازیابی مقدار مقاومت الکتریکی در نانولوله‌های با ضخامت دیواره و طول کمتر به طور مطلوبی مشاهده شد اما در نانولوله‌های دیگر این بازیابی مشاهده نشد.
۳. برای استفاده از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به عنوان حسگر گاز هیدروژن، بهتر است تا حد ممکن نانولوله‌ها ضخامت دیواره و طول کمتر داشته باشند.

غیر استوکیومتریکی و احیا شده اکسید تیتانیوم وجود دارد، و از این رو به عنوان ماده نیمه‌هادی در حسگرهای شیمیایی به کار می‌روند. این جای خالی‌ها به صورت یک دهنده عمل می‌کنند و غلظت الکترون‌های لایه هدایت را افزایش می‌دهند و موجب می‌شوند که این ماده رفتاری مانند نیمه‌هادی نوع n از خود نشان دهد. مقاومت الکتریکی اکسید تیتانیوم در اثر فعل و انفعالات ذرات جذب شده‌ای که غلظت جاهای خالی اکسیژن سطحی و زیرسطحی را تغییر می‌دهند، تحت تاثیر قرار می‌گیرد. در دماهای بالا، ذرات جذب شده می‌توانند به شکل نفوذی وارد شبکه شوند و غلظت جاهای خالی اکسیژن در بالک را تحت تاثیر قرار دهند. بوجود آمدن (و یا از میان رفتن) جاهای خالی اکسیژن با مکانیزم کاهش شیمیایی (و یا اکسایش شیمیایی) برای پودر، تک بلور و لایه نازک‌های اکسید تیتانیوم مشاهده شده است [۱۰].

گزارش شده است که [۱۱] در سطح اکسید تیتانیوم، یون‌های اکسیژن به صورت  $O^{2-}$  و  $O^-$  بر روی سطح اکسید حضور پیدا می‌کنند که موجب ایجاد حالات سطحی و منطقه تخلیه بار در نیمه‌هادی اکسید تیتانیوم نوع n می‌شوند. این یون‌ها در معرض گاز هیدروژن به انحای مختلف اثر یون‌های اکسیژن جذب شده در سطح را کاهش می‌دهند. این تغییرات در حالات سطحی با تزریق الکترون به باند هدایت و از بین رفتن منطقه تخلیه بار همراه است که به حساسیت در برابر این گاز منجر می‌شود.

در این نوع حسگرها، معمولاً از عناصری چون پالادیوم و پلاتین به دلیل تسهیل در فرآیند جذب<sup>۱</sup> هیدروژن استفاده می‌شود تا خواص حسگری بهبود یابد. همچنین گزارش شده است [۱۲] که عیوب سطحی در اکسید تیتانیوم می‌توانند به نوعی مانند کاتالیست رفتار کنند.

اتصال بین طلا و نانولوله‌های اکسید تیتانیوم یک اتصال همسوساز<sup>۲</sup> است. حضور گاز هیدروژن می‌تواند موجب کاهش سد پتانسیل در این اتصال شده در تغییرات مقاومت الکتریکی موثر باشد [۱۳].

<sup>۱</sup>. Adsorption

<sup>۲</sup>. Schottky

### منابع

1. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354(1991)56-58.
2. T. S. Kang, A. P. Smith, B. Taylor and M. Durstock, *Fabrication highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their use in dye-sensitized solar cells*, Nano Letters, 9(2009)601-606.
3. Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun and Q. K. Xue, *Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes*, Chemical Physics Letters, 365(2002)427-431.
4. V. Zwilling, M. Aucouturier and E. Darque-Ceretti, *Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy In chromic media an electrochemical approach*, Electrochimica Acta, 45(1999)921-929.
5. D. Gong, C. A. Grimes and O. K. Varghese, *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic Oxidation*, Material Research, 16(2001)3331-3334.
6. E. Comini, G. Faglia and G. Sberveglieri, *Solid State Gas Sensing*, Springer, New York(2009).
7. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey and C. A. Grimes, *Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure*, Advanced Materials, 15(2003)624-627.
8. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, Craig A. Grimes and Elizabeth C. Dickey, *Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays*, Journal of Materials Research, 18(2003)156-165.
9. P. K. Dutta, A. Ginwalla and B. Hogg, *Interaction of carbon monoxide with anatase surfaces at high temperatures: optimization of a carbon monoxide sensor*, The Journal of Physical Chemistry, B 103(1999)4412-4422.
10. G. Heiland, *Homogeneous semiconducting gas sensors*, Sensors and Actuators 2(1982)343-361.
11. C. C. Wang, S. A. Akbar and M. J. Madou, *11. Ceramic based resistive sensors*, Journal of Electroceramics, 2(1998)273-282.
12. O. K Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G. K. Mor and C.A. Grimes, *Water-photolysis properties of micron-length highly-ordered titania nanotube-arrays*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5(2005)1158-1165.
13. Y. Shimizu, N. Kuwano, T. Hyodo and M. Egashira, *High H<sub>2</sub> sensing performance of anodically oxidized TiO<sub>2</sub> film contacted with Pd*, Sensors and Actuators B, 83(2002)195-201.