



### آندایزینگ زیر کونیوم و ساخت و شناسایی نانولوله های زیر کونیا و بررسی تاثیر دمای الکترولیت در فرایند آندایزینگ بر ابعاد و رفتار خوردگی نانولوله ها در محیط های خورنده

میر قاسم حسینی<sup>۱</sup>، وحید دانشوری اسفهلان<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> استاد، شیمی فیزیک، دانشگاه تبریز

<sup>۲</sup> کارشناس ارشد، شیمی فیزیک، دانشگاه تبریز

\* Email: vahiddaneshvari@yahoo.com

#### چکیده

در این کار پژوهشی نانولوله های زیر کونیا بر روی ورق زیر کونیوم با استفاده از روش آندایزینگ در محلول الکترولیت آل-آبی و در دماهای مختلف ساخته شد. جهت شناسایی نانولوله ها از تکنیک های FE-SEM و EDAX استفاده شد. نتایج حاصل از تصاویر FE-SEM نشان داد که نانولوله های حاصل دارای قطر داخلی ۲۰-۴۵ نانومتر می باشد. رفتار خوردگی نانولوله های زیر کونیا در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با استفاده از روش های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعات نشان داد که با افزایش دمای محلول آندایزینگ، ابعاد نانولوله ها افزایش می یابد. همچنین نانولوله های ساخته شده در دمای پایین دارای بیشترین مقاومت به خوردگی می باشد.

**کلید واژه:** زیر کونیا؛ آندایزینگ؛ خوردگی؛ امپدانس؛ پلاریزاسیون.

#### مقدمه

زیر کونیا در مواد زیستی، کاتالیست ها، حفاظت خوردگی و پیل های سوختی به کار برده می شود. در سال های اخیر فعالیت فوتوکاتالیکی زیر کونیا نیز گزارش شده است. جهت افزایش بازده تجهیزات فوتوکاتالیکی، استفاده از زیر کونیای متخلخل مناسب تر است. که به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن می باشد. که سطح بزرگی را برای انجام واکنش کاتالیستی فراهم می کند. از جمله مهمترین کاربردهای دیگر ساختار های متخلخل زیر کونیا، پتانسیل به کار گیری آن ها در سنسورهای شیمیایی، جذب سطحی، جداسازی، اپتیک، الکترونیک، مغناطیس و کاشت های پزشکی می باشد [۱-۳]. آندایزینگ یک روش متداول جهت ساخت نانو ساختارهای اکسیدی متخلخل روی سطح فلزات مشبک مانند آلومینیوم، تیتانیوم، تانتال، نیوبوم، زیر کونیوم، تنگستن و هافنیم می باشد. آندایزینگ در یک سل الکتروشیمیایی دو الکترودی در یک ولتاژ ثابت، با یک صفحه پلاتین به عنوان کاتد و با استفاده از یک همزن مغناطیسی که محلول را با شدت به هم می زند انجام می گیرد. همزن زدن، محلول باعث کاهش ضخامت لایه دوگانه در فصل مشترک فلز/الکترولیت شده و باعث می شود تا دانسیته جریان موضعی (محلی) و دما در سرتاسر سطح الکترود کاملاً یکنواخت باشد. چون اکسید فلز در هر الکترولیتی تا حدی حل می شود،



# کنفرانس علوم و فناوری نانو

The Conference on Nanosciences and Nanotechnology

یکم آبان ۱۳۹۳

دانشگاه پیام نور کرمان

لازم است از الکترولیتهایی استفاده شود که در آن الکترولیتها، سرعت تشکیل لایه اکسیدی بیشتر از سرعت انحلال آن باشد. ترکیب الکترولیت نیز مهم بوده و نوع ترکیب الکترولیت است که بیان می دارد آیا فیلم اکسیدی متخلخل تشکیل شود یا فیلم اکسیدی یکنواخت (بدون تخلخل) بر روی سطح فلز ایجاد گردد. در فرایند آندایزینگ با افزایش ولتاژ اعمالی، هیچ جریان اضافی تولید نمی شود تا اینکه ولتاژ به حد آستانه برسد؛ در این صورت، شدت میدان الکتریکی در داخل لایه اکسیدی به حد کافی است که یونهای اکسیژن را مجبور می کند تا به اطراف نفوذ کنند و در نتیجه یک جریان یونی ایجاد می گردد. یونهای اکسیژن حاصل با فلز واکنش داده و ضخامت و دانسیته لایه اکسیدی را افزایش می دهند. این فرایند، اساس آندایزینگ است. ساخت نانوله های زیرکونیوم بر روی زیرکونیوم در الکترولیت حاوی فلورید و کلرید انجام شده اما مکانیسم آن به طور کامل شناخته نشده است [۴-۵]. در این پروژه نانوله های زیرکونیوم اکسید از طریق آندایزینگ زیرکونیوم در حلال -آبی ساخته شده و اثر دمای محلول الکترولیت در فرایند آندایزینگ بر مورفولوژی، ابعاد و مقاومت به خوردگی نانوله های زیرکونیوم در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با استفاده از روش های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون بررسی می شود.

## روش تجربی یا محاسباتی

همه ی محلولها از آب مقطر دو بار تقطیر شده و مواد شیمیایی مرک تهیه شدند. جهت آندایزینگ از زیرکونیوم خالص با خلوص ۹۹/۸٪ استفاده شد. ابتدا، الکترودهای زیرکونیوم با سطح  $1 \text{ cm}^2$  به مدت ۵ دقیقه به صورت التراسونیک در استون و اتانول چربی گیری شده و با آب مقطر شسته و خشک شدند. سپس در محلول  $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (نسبت حجمی ۲:۴:۱) به مدت ۳ ثانیه اچ شدند. عمل آندایزینگ زیرکونیوم با استفاده از دستگاه منبع تغذیه DC به روش پتانسیواستات، در محلولی شامل الکترولیت گلیسرول حاوی مقادیر کمی از نمک آمونیوم فلورید (۱ درصد وزنی) و آب (۳ درصد وزنی) با اعمال پتانسیل ۵۰ ولتی در دماهای ۲۳، ۳۵ و ۳۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت انجام شد. در طی عمل آندایزینگ از یک صفحه گرافیتی به عنوان کاتد و از الکتروده زیرکونیوم آماده شده با مساحت سطح برابر با یک سانتیمتر مربع به عنوان آند استفاده شد. بعد از آندایزینگ، نمونه ها با مقادیر زیاد آب مقطر شسته شدند. بررسی مورفولوژی سطح نانوله های زیرکونیوم اکسید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت هیتاچی (مدل S4160) انجام شد. تستهای خوردگی الکتروشیمیایی شامل طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون در محلول اسید سولفوریک ۰/۵M توسط یک دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات پیشرفته (مدل EG&G PARSTAT 2263) مجهز به نرم افزار Powersuite انجام گرفت. در این آزمایشات از یک توری پلاتینی با سطح هندسی  $20 \text{ cm}^2$  به عنوان الکتروده کمکی استفاده شد. درحالیکه تمامی پتانسیلها نسبت به الکتروده مرجع کالومل (SCE) اندازه گیری می شد. پیش از اندازه گیریهای امپدانس و پلاریزاسیون، نمونه ها جهت بدست آوردن پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار غوطه ور شدند. اندازه گیریهای امپدانس در محدوده فرکانس ۱۰۰ KHz - ۱۰ mHz انجام گرفته و داده های EIS بدست آمده با استفاده از نرم افزار ZSim ( ) آنالیز شدند. منحنی های پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل  $0.25 \text{ V} \pm$  نسبت به OCP و با سرعت اسکن  $0.2 \text{ mV/s}$  ثبت شدند.



# کنفرانس علوم و فناوری نانو

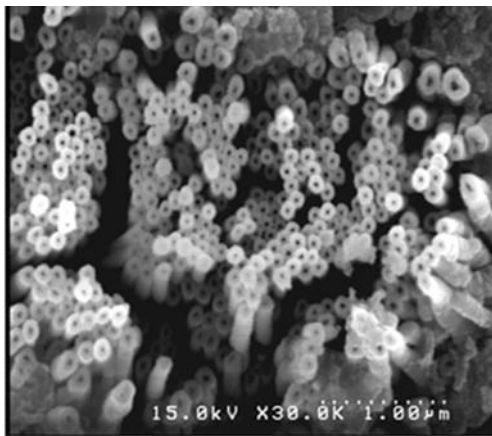
The Conference on Nanosciences and Nanotechnology

یکم آبان ۱۳۹۳

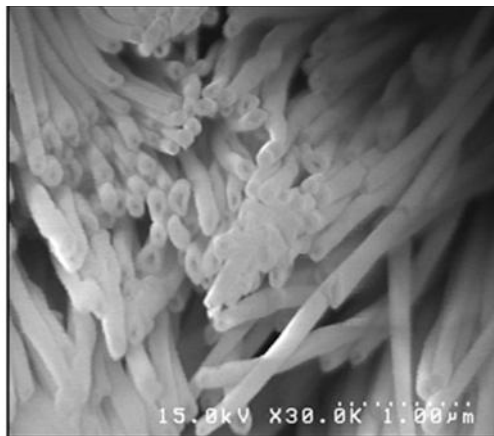
## نتایج و بحث

شکل های ۱، ۲ و ۳ تصاویر FE-SEM نانولوله های زیر کونیوم اکسید ساخته شده در دماهای به ترتیب  $5^{\circ}\text{C}$ ،  $23^{\circ}\text{C}$  و  $35^{\circ}\text{C}$  را نشان می دهد که در الکترولیت حاوی مخلوط گلیسرول و DMF (نسبت وزنی ۱ : ۱) شامل  $1\text{ wt. \% NH}_4\text{F}$  و  $3\text{ wt. \% H}_2\text{O}$  در  $50\text{V}$  به مدت  $3\text{h}$  اندازه گیری شده اند.

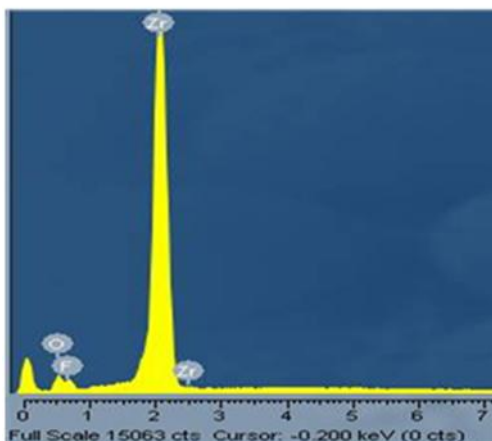
مشاهده می شود که در هر سه دما، نانولوله هایی با اندازه ی منافذ نسبتاً منظم و دیواره های صاف حاصل می شود. متوسط قطر داخلی نانولوله های به دست آمده در دمای  $5^{\circ}\text{C}$  حدود  $20\text{nm}$ ،  $23^{\circ}\text{C}$  حدود  $40\text{nm}$  و در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  حدود  $45\text{nm}$  و متوسط قطر خارجی نانولوله های به دست آمده در دمای  $5^{\circ}\text{C}$  حدود  $125\text{nm}$ ،  $23^{\circ}\text{C}$  حدود  $150\text{nm}$  و در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  حدود  $210\text{nm}$  می باشد. که نشانگر تاثیر پذیری زیاد قطر نانولوله ها در الکترولیت غیر آبی از دمای الکترولیت است. دلیل چنین رفتاری به این صورت بیان می شود که در دمای پایین از تحرک یون فلورید در الکترولیت و اسکوز گلیسرول بیشتر ممانعت می گردد و در نتیجه نانولوله هایی با قطر کوچکتر حاصل می شود [۶]. طیف EDAX لایه ی نانولوله ای زیر کونیوم اکسید تشکیل یافته در دمای اتاق با اعمال ولتاژ  $50\text{V}$  در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنان که مشاهده می گردد، در لایه ی نانولوله ای شدت پیک O نسبت به F بیشتر می باشد. وجود پیک F می تواند ناشی از نفوذ F از الکترولیت به داخل فیلم اکسیدی یا از بین رفتن کامل ماتریکس فلوریدی می باشد [۷-۸].



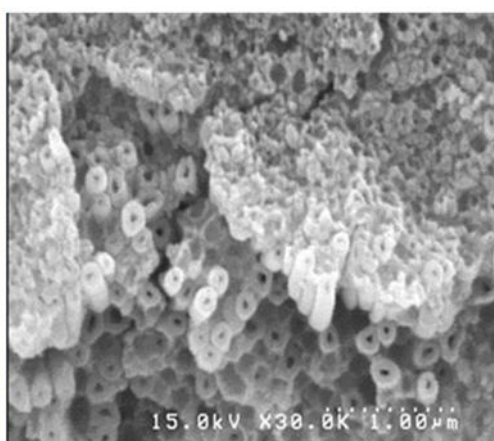
شکل (۲): SEM نانولوله های  $\text{ZrO}_2$  ساخته شده در  $23^{\circ}\text{C}$



شکل (۱): SEM نانولوله های  $\text{ZrO}_2$  ساخته شده در  $5^{\circ}\text{C}$



شکل (۴): طیف EDAX نانولوله های  $\text{ZrO}_2$  در  $50\text{V}$  دمای اتاق



شکل (۳): SEM نانولوله های  $\text{ZrO}_2$  ساخته شده در  $35^{\circ}\text{C}$

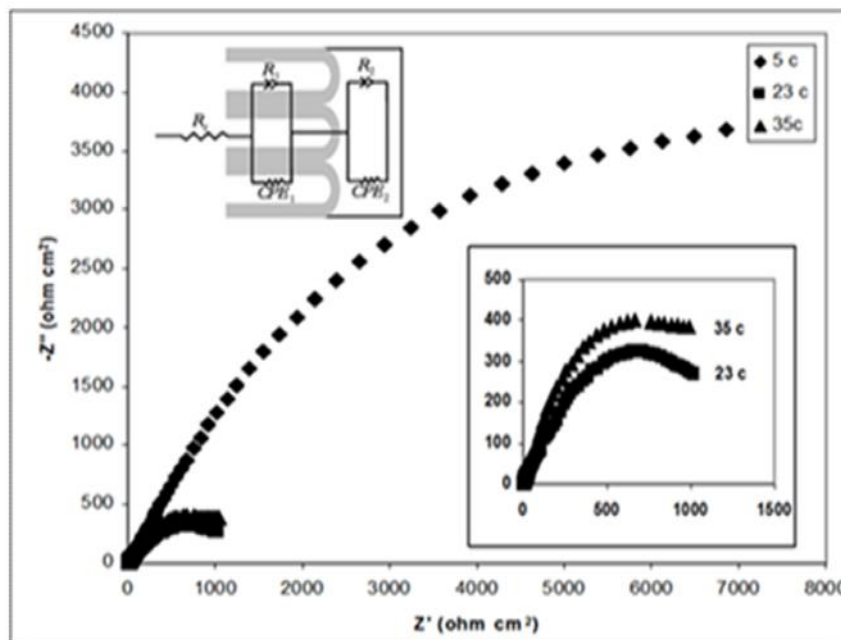


# کنفرانس علوم و فناوری نانو

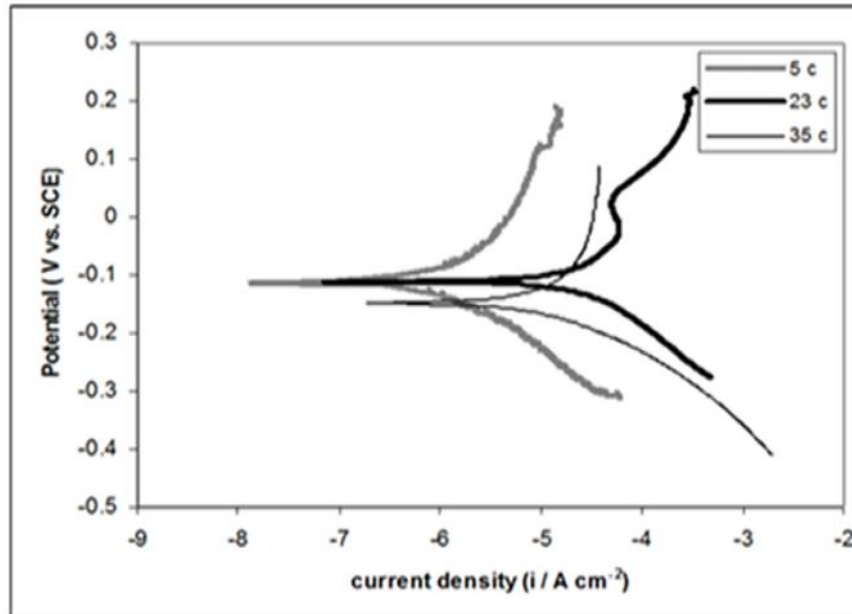
The Conference on Nanosciences and Nanotechnology

یکم آبان ۱۳۹۳

طیف امپدانس نانولوله های زیرکونیوم اکسید در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار در شکل ۵ نشان داده شده است. که بعد از ۳h غوطه ور سازی در محلول ذکر شده (جهت تثبیت پتانسیل مدار باز OCP) به ثبت رسیده است. جهت فیت کردن طیف امپدانس به دست آمده، مداری با دو ثابت زمانی پیشنهاد می شود. که در داخل شکل ۵ مشخص است. این مدار معادل، شامل مقاومت محلول  $R_s$  است که به صورت سری با دو CPE-R اتصال دارد.  $R_1$  و  $CPE_1$ ، به ترتیب مقاومت و عنصر فاز ثابت لایه ی نانولوله ای خارجی و  $R_2$  و  $CPE_2$  مقاومت و عنصر فاز ثابت لایه ی محافظ (عایق) داخلی می باشد. شکل ۶ نشانگر منحنی های پلاریزاسیون Tafel نانولوله های زیرکونیوم اکسید در محلول اسید سولفوریک می باشد. که بعد از غوطه ور سازی نمونه ها به مدت ۳ ساعت در محلول اسید سولفوریک ثبت شده است. با افزایش دمای آندایزینگ مقاومت لایه ی نانولوله ای  $R_1$  افزایش می یابد. همچنین پارامتر  $CPE_1-P$  نیز به ۱ نزدیکتر می گردد. و لایه ی نانولوله ای همگون تر می شود. در حالیکه مقاومت لایه محافظ  $R_2$  با افزایش دمای محلول آندایزینگ از  $5^\circ C$  به  $23^\circ C$  کاهش می یابد. و با افزایش دما به  $35^\circ C$  مجدداً افزایش می یابد. نتایج حاصل از منحنی های Tafel نیز نشان می دهند که بیشترین مقاومت به خوردگی در نمونه های ساخته شده در دمای  $5^\circ C$  حاصل می شود [۹-۱۱].



شکل (۵): مدار معادل ونمودار ناپکیوست نانوله های  $ZnO_2$  در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار



شکل (۶): منحنی های پلاریزاسیون تافلای نانوله های ZnO<sub>2</sub> در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار

### نتیجه گیری

در الکترولیت آلی قطر نانولوله ها شدیداً به دمای الکترولیت وابسته است. وبا افزایش دما به دلیل افزایش تحرک آنیون خورنده قطر نانولوله ها نیز افزایش می یابد. متوسط قطر داخلی نانولوله های به دست آمده در دمای ۵ °C حدود ۲۰nm، ۲۳ °C حدود ۴۰nm و در دمای ۳۵ °C حدود ۴۵nm و متوسط قطر خارجی نانولوله های به دست آمده در دمای ۵ °C حدود ۱۲۵nm، ۲۳ °C حدود ۱۵۰nm و در دمای ۳۵ °C حدود ۲۱۰ nm می باشد. قابل ذکر است که در دمای ۵ درجه ی سانتیگراد ساختارهای نانولوله ای بیشترین مقاومت به خوردگی را دارا می باشند. طیف EDAX لایه ی نانولوله ای وجود Zr، O و F را به اثبات می رساند.

### منابع

- [1] Jianling Zhao, Rongqing Xu, Xixin Wang, Yangxian Li, corrosion science 50 (2008) 1953-1957.
- [2] Xixin Wang, Jianling Zhao, Xiaorui Hou, Qi He, Chengchun Tang, Journal of Nanomaterials, Volume 2012, Article ID 409571, 5 pages, doi:10.1155/2012/409571.
- [3] L. Guo, G. Zhao, X. Wang, X. Xu, H. Liu, Y. Li, Int. J. Appl. Ceram. Technol, 6 (2009) 636-641.
- [4] A. Grimes C, K. Mor G, 2009, TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications, Springer Dordrecht Heidelberg London New York.



# کنفرانس علوم و فناوری نانو

The Conference on Nanosciences and Nanotechnology

یکم آبان ۱۳۹۳

- [5] V. Bavykin D, C. Walsh F, 2010, Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications, School of Engineering Sciences, University of Southampton, Southampton, UK, Nanoscience & Nanotechnology.
- [6] J. Wang, Z. Lin, J. Phys. Chem. C (2009) 113 (10), 4026-4030.
- [7] A. Gomez Sanchez, W. Schreiner, G. Duffó, S. Ceré, Applied Surface Science 257 (2011) 6397-6405.
- [8] Dong Fang, Jingang Yu, Zhiping Luo, Suqin Liu, Kelong Huang, Weillin Xu, J Solid State Electrochem, Volume 16, Number 3 (2012), 1219-1228.
- [9] G. Sharma, M. V. Pishko, C. A. Grimes, J Mater Sci (2007) 42:4738-4744.
- [10] L. Ning, J. Luo, Applied Surface Science 258 (2012) 4830-4833.
- [11] C. Liu, Y. Wang, M. Wang, W. Huang, P. K. Chu, Surface & Coatings Technology 206 (2011) 63-67.