

## بررسی پارامترهای موثر در تشکیل ساختارهای نانومتخلخل و منظم اکسید آلومینیوم اندایز شده

لاله عدل نسب<sup>(\*)</sup>، اکرم مقصودی<sup>۲</sup>

۱ استادیار، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

۲ دانشجوی دکتری، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران



تاریخ دریافت:

۹۶/۲/۲۰

تاریخ پذیرش:

۹۶/۴/۱۵

چکیده

در این تحقیق ساختارهای نانومتخلخل اکسید آلومینیوم اندایز شده به وسیله فرآیند اندایزینگ تحت پتانسیل ثابت در محلول اگزالیک اسید حاوی اصلاح کننده سولفوریک اسید تهیه شدند. اثر پارامترهای مختلف از جمله ولتاژ اعمالی، ترکیب محلول الکترولیت، زمان اندایزینگ و نوع محلول انحلال لایه اکسیدی بر روی مورفولوژی نانوساختارهای تهیه شده بررسی و بهینه سازی شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ها تهیه شدند. بر اساس نتایج بدست آمده، ولتاژ ۴۵ ولت به عنوان ولتاژ بهینه و محلول اگزالیک اسید اصلاح شده با سولفوریک اسید به عنوان محلول الکترولیت انتخاب شدند. همچنین مدت زمان بهینه برای اندایزینگ مرحله اول و دوم به ترتیب ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه و مخلوط فسفریک اسید و کرومیک اسید به عنوان محلول مناسب برای انحلال لایه اکسیدی به دست آمدند. بررسی ها نشان می دهد که در نمونه های تهیه شده در شرایط بهینه، متوسط قطر حفره ای بیشتر و فاصله بین حفره ها کمتر شده و تخلخل در آنها افزایش یافته است. همچنین نظم، آرایش و یکنواختی سایز حفرات، در این نمونه ها به طور چشمگیری افزایش یافته است. این نانوساختارها با ویژگی های منحصر به فرد خود کاربردهای ویژه ای در زمینه غشا، قالب های سنتز نانوساختارها، حسگرها و حسگرهای زیستی دارا می باشند.

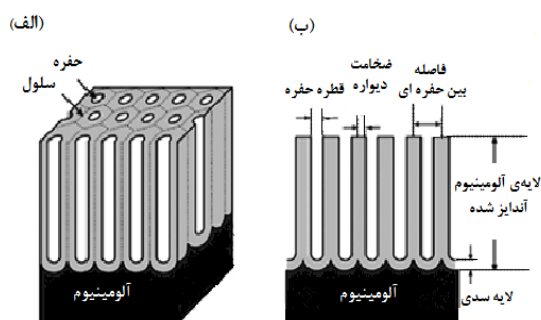
اکسید آلومینیوم اندایز شده، غشای نانومتخلخل، اندایزینگ، فاصله بین حفره ای، تخلخل.

واژگان کلیدی

## ۱) مقدمه

در سال‌های اخیر بیشتر تلاش محققان برای یافتن و گسترش روش‌های موثر و نسبتاً ساده برای تولید نانو ساختارهای مختلف بوده است. از این میان نانو ساختارهای متخلخل منظم به دلیل داشتن ساختار حفره‌ای، مساحت سطح بالا، فراهم نمودن بستر مناسب برای انجام واکنش‌های شیمیایی، توجه بیشتری را جلب کرده‌اند. در واقع ساختارهای متخلخل منظم در مقیاس مولکولی تا ماکرو به طور گسترده در طبیعت استفاده می‌شوند که نقش اساسی و مهمی را در بسیاری از فرایندهای بیولوژیکی از جمله انتقال مواد غذایی از دیواره سلولی، انتقال بار یا انرژی، انتقال اختصاصی و گزینشی مولکول‌های خاص و کوچک، فرایند جذب گازها، مبادله یونی و انتقال داروها ایفا می‌کنند. روش‌های سنتزی متعددی برای تهیه نانو ساختارهای خود نظم یافته با آرایه متناوب وجود دارد که می‌توان به روش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی، سل-ژل، لیتوگرافی و هیدروترمال اشاره کرد، که از میان آنها فرایند آندایزینگ الکتروشیمیایی فلزات که منجر به ایجاد نانو حفره‌های متخلخل بسیار منظم می‌شود، از جمله پرکاربردترین روش‌ها می‌باشد. با توجه به کاربردهای فراوان آلومینیوم، بیشترین پژوهش‌ها در زمینه آندایزینگ Al متمرکز شده است [۱]. تکنیک آندایزینگ فلز آلومینیوم در مقایسه با روش‌های دیگر مزایایی از جمله ساده بودن، کم هزینه بودن فرایند ساخت، دستیابی به ساختارهایی با نسبت منظر بالا، امکان ساخت نانو ساختارها از بالا به پایین (سطح به عمق فلز) با دقت نانومقیاس و سرعت بالای ساخت را دارا می‌باشد. این روش سنتزی می‌تواند به طور موفقیت آمیز ساختارهای نانو لوله‌ای، نانو سیم، نانوذرات و نانو میله‌ای بسیار منظم و عمودی را با شکل هندسی قابل کنترل و بسیار مشخص ایجاد کند که در این میان می‌توان به دو دسته بسیار رایج و پرکاربرد آنها یعنی نانو لوله‌های تیتانیوم اکسید و آلومینیوم اکسید اشاره نمود. البته آندایزینگ در فلزات دیگر همچون تنگستن، روی، قلع، منیزیم، زیرکونیوم و سیلیسیم نیز مشاهده شده است. آندایزینگ یک فرایند الکتروشیمیایی آندی است که در یک محلول الکترولیت اسیدی در پتانسیل خاص به منظور افزایش ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح فلزات به کار برده می‌شود [۲-۳]. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده، ساختارهای آلومینیومی آندی متخلخل (AAO) به صورت یک آرایش شش وجهی بسیار تنگ چین (در اصطلاح لانه زنبوری) از نانو حفره‌های استوانه‌ای شکل

موازی ایستاده بر روی سطح زیر لایه فلز AL می‌باشند که هر حفره در مرکز یک سلول قرار گرفته است. ساختار حفره‌ها به وسیله پارامترهایی همچون قطر حفره، فاصله بین حفره‌ای (قطر سلول)، ضخامت دیواره، طول حفره‌ها و نوع ساختار حفره (شش وجهی) و ضخامت لایه سدی مشخص می‌شود. کنترل شرایط آندایزینگ باعث می‌شود قطر حفره در محدوده ۱۰-۴۰۰ نانومتر، ضخامت لایه متخلخل در حدود ۱۰ تا ۱۵۰ میکرومتر و درصد تخلخل از ۵ تا ۵۰ درصد قابل تنظیم باشند [۱]. شرایط موثر در آندایزینگ عبارتند از: پتانسیل اعمالی، جریان اعمالی، نوع الکترولیت، ترکیب و غلظت الکترولیت، pH، دما، پیش‌الگوسازی سطح Al و زمان آندایزینگ. تغییر هر کدام از این پارامترها بر روی سطح نانو ساختار AAO، میزان تخلخل و نظم حفره‌ها اثر می‌گذارد. به طور کلی آندایزینگ به دو صورت آندایزینگ تحت پتانسیل ثابت و تحت جریان ثابت انجام می‌گیرد. الکترولیت‌های بسیار پرکاربرد در آندایزینگ عبارتند از فسفریک اسید، اگزالیک اسید، سولفوریک اسید، گرچه پژوهش‌هایی نیز بر روی اسیدهای دیگر مانند بوریک اسید، سیتریک اسید، تارتاریک اسید، ترکیبی از اسیدهای مختلف و ترکیب اسید و الکل با یکدیگر صورت گرفته است [۴].



شکل ۱) (الف) ساختار آلومینیومی آندی متخلخل، (ب) سطح مقطع لایه آندی شده [۱].

این نوع آندایزینگ را که سرعت رشد لایه اکسیدی در آن بسیار آهسته است آندایزینگ نرم نام گذاری کردند که با افزایش زمان آندایزینگ، عمق حفره‌ها افزایش می‌یابد. برای افزایش میزان نظم حفره‌ها بعد از مرحله اول آندایزینگ لایه اکسیدی تشکیل شده را در اسید مناسب حل کرده و مرحله دوم را شبیه مرحله اول می‌کنند. بهترین آرایش منظم نانو حفره‌ها در سه اسید متداول در محدوده پتانسیلی زیر می‌باشد [۵].

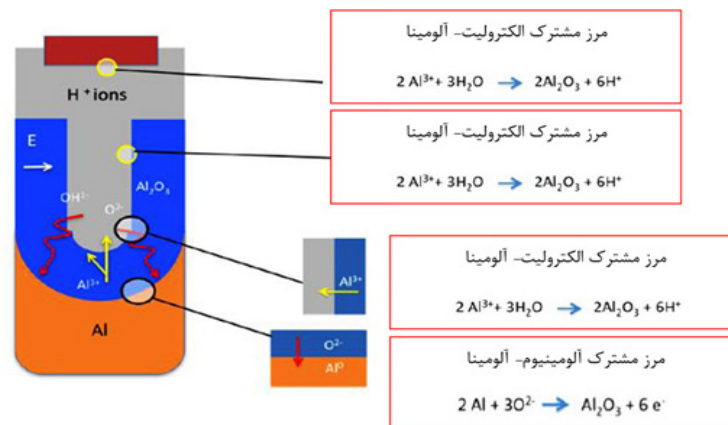
و به عنوان سایت‌های فعال برای رشد حفره‌های بعدی عمل می‌کنند و شدت جریان افزایش می‌یابد (مرحله ۳). به دنبال آن افزایش مهاجرت یونی منجر به افزایش در دانسیته جریان می‌گردد تا وقتی که حفره‌ها به طور کامل تمام سطح را بپوشانند. در حین فرآیند شکل‌گیری لایه اکسید متخلخل، یک لایه‌ی سدی نازک و فشرده، در سطح مشترک الکترولیت و ته حفره، به طور پیوسته توسط افزایش موضعی میدان الکتریکی، حل شده و یک لایه‌ی سدی جدید در سطح مشترک اکسید و فلز تشکیل می‌شود. در حالت پایایی رشد لایه (مرحله ۴)، یک تعادل دینامیکی بین سرعت رشد لایه و سرعت حل شدن به کمک میدان، به وجود می‌آید. در حین رشد لایه‌ی اکسید در حالت پایا، چگالی جریان آندایزینگ، تحت پتانسیل ثابت (یا پتانسیل آندایزینگ تحت چگالی جریان ثابت)، تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. قسمت استوانه‌ای شکل که در مقطع حفره‌ها ظاهر می‌شود، نتیجه‌ی رشد در حالت پایا می‌باشد [۱۸]. در حین تشکیل لایه‌ی اکسید سدی در حالت پایا، رشد اکسید به طور هم‌زمان هم در مرز اکسید و فلز و هم در مرز اکسید و الکترولیت رخ می‌دهد؛ که ناشی از مهاجرت یون‌های  $Al^{3+}$  و  $OH^-$  و  $O^{2-}$  در جهت‌های مخالف یکدیگر می‌باشد، البته فیلم اکسید سدی که روی آلومینیوم تشکیل می‌شود به صورت بی‌شکل باقی می‌ماند. برای رشد لایه‌ی آلومینای متخلخل، نفوذ آنیون‌ها به درون لایه‌ی اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد که نتیجه‌ی مستقیم مهاجرت گونه‌های الکترولیت می‌باشد. میدان الکتریکی در لایه‌ی سدی، به دلیل شکل کروی ته حفره‌ها، یکنواخت نیست. میدان الکتریکی در ته حفره‌ها که در مرز اکسید و الکترولیت قرار دارد، بسیار بیشتر از میدان الکتریکی در ته سلول است که در مرز اکسید و فلز واقع شده است [۹]. به همین دلیل، ادامه‌ی نفوذ آنیون‌های الکترولیت، بسیار آسان می‌باشد. هرچه دیواره‌های اکسید، به مدت طولانی‌تری در معرض نفوذ فعال اسید قرار بگیرند، میزان آنیون‌های نفوذی به درون لایه‌ی آلومینای متخلخل نیز بیشتر می‌شود. به طور کلی واکنش‌های انجام شده طی آندایزینگ در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۰]. برای کاهش ضخامت لایه‌ی سدی که به صورت غیر متخلخل در زیر لایه اکسیدی متخلخل ایجاد می‌شود از روش کاهش ولتاژ در طی فرایند آندایزینگ استفاده می‌شود که سبب ایجاد حفره‌های Y شکل و منشعب می‌گردد [۱۱]. پتانسیل اعمال شده در آندایزینگ با فاصله بین حفره‌ها رابطه مستقیم دارد، که با افزایش پتانسیل، فاصله بین حفره‌ای افزایش و میزان تخلخل کاهش می‌یابد.

۱- سولفوریک اسید  $0.3 \text{ mol/L}$  در ولتاژ  $25 \text{ V}$  با فاصله بین حفره‌ای حدود  $63 \text{ نانومتر}$   
 ۲- اگزالیک اسید  $0.3 \text{ mol/L}$  در ولتاژ  $40 \text{ V}$  با فاصله بین حفره‌ای حدود  $100 \text{ نانومتر}$   
 ۳- فسفریک اسید  $0.3 \text{ mol/L}$  در ولتاژ  $195 \text{ V}$  با فاصله بین حفره‌ای حدود  $50 \text{ نانومتر}$   
 آندایزینگ در الکترولیت فسفریک اسید منجر به ایجاد نانو حفره‌ها با قطر بسیار بزرگ می‌شود که به علت بالا بودن ولتاژ کاربردی و برای جلوگیری از سوختگی لایه اکسیدی Al و انجام آندایزینگ در نزدیکی صفر درجه سانتی‌گراد، از الکل‌ها مانند اتانول، پروپانول، متانول برای کاهش دمای محلول الکترولیت استفاده می‌شود [۶]. حال آنکه نانو حفره‌های تشکیل شده در محلول سولفوریک اسید دارای کوچکترین سایز در مقایسه با سایر الکترولیت‌ها می‌باشند و چگالی عددی حفره‌ها بسیار بیشتر از اگزالیک اسید و فسفریک اسید می‌باشد. اما نظم و آرایش هشت وجهی حفرات در اگزالیک اسید بسیار بیشتر از دو الکترولیت دیگر بوده و سایز حفره‌ها مابین فسفریک اسید و اگزالیک اسید می‌باشد. البته با توجه به زمان طولانی و سرعت پایین رشد لایه اکسیدی در آندایزینگ نرم، روش آندایزینگ سخت که کبنتی بر استفاده از ولتاژهای بیشتر از حد معمول الکترولیت‌ها ابداع شده است. به عنوان مثال با استفاده از اگزالیک اسید در ولتاژ بیشتر از  $100 \text{ ولت}$  توانستند نانو حفره‌های آلومینای آندایز شده‌ی را ایجاد کنند که سرعت رشد لایه اکسیدی در این نوع آندایزینگ حدود  $25$  تا  $35$  برابر آندایزینگ نرم است ولی قطر نانو حفره‌ها در این روش خیلی کمتر از آندایزینگ نرم می‌باشد [۷].

### ۱(۱) تئوری نحوه تشکیل حفره‌ها در آندایزینگ

تئوری‌های مختلفی برای تشکیل نانو حفره‌ها در لایه‌ی آلومینا پیشنهاد شده است و مشخص شده که رشد لایه‌ی اکسیدی، در مرز اکسید و فلز، در انتهای حفره‌ها اتفاق می‌افتد. در شروع آندایزینگ سطح فلز به طور کامل با یک لایه اکسیدی یکنواخت و فشرده پوشیده می‌گردد و شدت جریان به سرعت کاهش می‌یابد. (مرحله اول). توزیع میدان الکتریکی، به شدت، به سختی و ناهمواری‌های سطح لایه اکسیدی وابسته می‌باشد که منجر به ایجاد میدان الکتریکی متمرکز شده موضعی، و ظاهر شدن حفره‌ها در سطح مشترک اکسید-الکترولیت می‌شود و سرعت کاهش جریان کم می‌گردد (مرحله ۲). در ادامه لایه اکسیدی تحت تاثیر میدان الکتریکی حل شده و اولین حفره‌های موضعی تشکیل می‌شوند





شکل ۲) طرح شماتیک حرکت یون ها در طول تشکیل حفره [۱۰].

زمان، ولتاژ، ترکیب محلول الکترولیت و ترکیب محلول انحلال بین دو مرحله آندایزینگ، بر روی نانو ساختارهای منظم و حفره ای اکسید آلومینیوم آندایز شده (AAO)، به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به دست آمده، بررسی شده است.

## ۲) بخش تجربی

### ۱) مواد بکار رفته

ورقه آلومینیوم بسیار خالص (۹۹٫۹۹۹۵٪)، اگزالیک اسید، سولفوریک اسید، فسفریک اسید، کرومیک اسید، استون، سدیم هیدروکسید، اتانول، پرکلریک اسید (۶۰٪) که همگی از شرکت مرک تهیه شده اند.

### ۲) تجهیزات

منبع تغذیه قابل برنامه ریزی مدل GW Instek psp-۶۰۳ ساخت کشور تایوان، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA// TESCAN ساخت جمهوری چک، حمام اولتراسونیک مدل Parasonic ۷۵۰۰s ساخت کشور ایران. کوره الکتریکی و آون Heraeus ساخت کشور آلمان

۳) تهیه غشای AAO یا تهیه نانو حفره های AAO فرایند آندایزینگ خود نظم یافته، طی یک فرایند چند مرحله ای شامل عملیات پیش از آندایزینگ، آندایزینگ و عملیات پس از آندایزینگ انجام گرفته است که در ادامه شرح داده می شود.

### ۱) عملیات قبل از آندایزینگ

در ابتدا به منظور حذف فشارهای مکانیکی و بهبود ساختار آلومینیوم، ورقه های آلومینیوم در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن سینتر شدند. سپس برای حذف چربی ها و آلودگی های سطحی، نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه در استون و حمام فراصوت شسته شدند.

همچنین افزایش پتانسیل سبب افزایش قطر حفره ها می شود که این افزایش از افزایش فاصله بین حفره ای کمتر می باشد. هم زدن الکترولیت طی فرایند آندایزینگ نیز امری ضروری و غیر قابل تردید است. در واقع بدون هم زدن الکترولیت، دما در انتهای حفره ها، افزایش می یابد و خروج گرما سبب شکست لایه اکسیدی به ویژه در جریان های بالا می شود و غلظت الکترولیت در ته حفره ها با توده الکترولیت متفاوت می شود. با افزایش سرعت همزدن الکترولیت و کاهش غلظت اسیدی الکترولیت، حفره ها به صورت منظم تری رشد می یابند و همچنین مقادیر بالاتری از پتانسیل را می توان بدون ایجاد سوختگی اعمال نمود [۱۲]. دما نیز از دیگر عوامل موثر و تاثیرگذار در قطر حفره ها و ضخامت دیواره حفره ها می باشد که هر چه دمای آندایزینگ بیشتر باشد، مقدار پتانسیل اعمال شده، کاهش می یابد و سرعت انحلال حفره ها و قطر آنها بیشتر شده و ضخامت دیواره به علت انحلال لایه اکسیدی، کاهش می یابد [۱۳]. به طور مثال در تحقیقات انجام یافته تاکنون در مورد محلول الکترولیت اگزالیک اسید، به منظور جلوگیری از بروز پدیده سوختن لایه اکسیدی و ایجاد ساختار منظم، از دمای پایین (کمتر از  $10^{\circ}\text{C}$ ) استفاده شده است. همچنین با افزایش زمان فرایند آندایزینگ، قطر حفره ها به علت انحلال شیمیایی لایه ی اکسیدی افزایش می یابد و تعداد ترک ها و نقص ها در ساختار آلومینای متخلخل کاهش یافته و نظم نانو ساختار بیشتر می شود [۱۳]. در تحقیق پیش رو از اگزالیک اسید به عنوان الکترولیت استفاده شده است و به همراه آن سولفوریک اسید در غلظت بسیار کم به عنوان یک افزودنی و بهبود دهنده فرایند آندایزینگ در شرایط دمایی اتاق در مدت زمان کوتاه بکار رفته است. اثر پارامترهای مختلف از جمله

منبع تغذیه متصل شد. پارامترهای موثر در بهبود خواص ساختاری AAO نظیر: پتانسیل اعمالی، زمان آندایزینگ، ترکیب محلول الکترولیت و ترکیب محلول انحلال لایه اکسیدی، در دمای اتاق و با همزدن محلول بهینه شدند. برای این منظور، نمونه های آلومینیوم ابتدا در محلول الکترولیت در زمان های مختلف در ولتاژهای گفته شده آندایز شدند. در طی این مرحله نانوحفره های نامنظم بر روی سطح فلز آلومینیوم به صورت یک لایه اکسیدی تشکیل شدند و سطح فلز نیز از نقره ای به طلایی تغییر رنگ داد. پس از مدت زمان ذکر شده برای حذف لایه اکسیدی و امکان تشکیل شدن منظم حفره ها در مرحله دوم، نمونه ها در محلول انحلال لایه اکسیدی یعنی فسفریک اسید یا مخلوط فسفریک اسید و کرومیک اسید به مدت ۱۵ دقیقه در دمای °C ۶۵ قرار داده شد که این مرحله به مرحله برهنه سازی معروف است. طی این مرحله لایه اکسیدی حل شده و سطح نمونه دوباره براق می شود. در ادامه، مرحله دوم آندایزینگ مطابق مرحله اول در محلول های الکترولیت در بازه های زمانی مختلف، که معمولاً طولانی تر از مرحله اول است، در دمای محیط تحت همزدن و اعمال ولتاژی برابر با ولتاژ مرحله اول انجام گرفت. پارامترهای متغیر مورد آزمایش برای تهیه نمونه های مختلف در جدول شماره یک ارائه شده است.

در ادامه، توسط حمام فراصوت و محلول سود M ۱ به مدت ۲ دقیقه، اکسیدهای احتمالی از سطح ورقه های آلومینیوم حذف شدند. در نهایت از روش الکتروپولیش برای صیقل دادن سطح ورقه های آلومینیوم استفاده شد که این مرحله به عنوان یکی از مهم ترین مراحل قبل از آندایزینگ محسوب می شود، چرا که سبب می شود ناهمواری ها و سختی های سطح آلومینیوم از بین رفته و سطحی صیقلی و کاملاً آینه ای ایجاد شود. این فرایند در محلولی از اتانول ۹۶٪ و پرکلریک اسید ۶۰٪ با نسبت حجمی ۴ به ۱ به صورت سیستم دو الکترودی تحت ولتاژ ۲۰ ولت به مدت ۱ دقیقه انجام گرفت [۱۴]. پس از انجام این مراحل، ورقه های آلومینیوم برای آندایزینگ آماده شدند. به منظور انجام بهتر آندایزینگ و ایجاد نانوحفره ها از یک سمت ورقه های آلومینیوم، سطح پشتی ورقه آلومینیوم با کمک یک لاک صنعتی پوشانده شد و به صورت عایق درآمد.

### ۲(۳) فرایند آندایزینگ خود نظم یافته

این مرحله را می توان تحت جریان ثابت یا پتانسیل ثابت انجام داد، که در این تحقیق روش پتانسیل ثابت استفاده شد. برای آندایزینگ، سیستم دو الکترودی متصل به یک منبع تغذیه قابل برنامه ریزی با اعمال پتانسیل ثابت به کار برده شد و یک تکه ورق آلومینیوم به عنوان کاتد و نمونه های آلومینیوم پیش آندایز شده به عنوان آند به

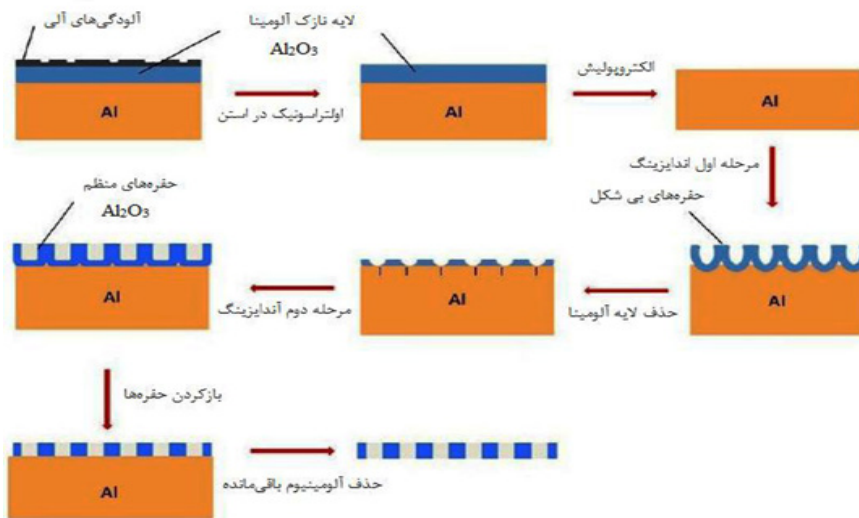
جدول ۱) شرایط آندایزینگ انجام شده برای بهینه سازی

ردیف	محلول انحلال	زمان آندایزاسیون (دقیقه) (مرحله ۲-مرحله ۱)	محلول الکترولیت	پتانسیل اعمالی (ولت)
۱	فسفریک اسید- کرومیک اسید	۶۰-۲۴۰	اگزالیک اسید- سولفوریک اسید	۲۵
۲	فسفریک اسید- کرومیک اسید	۶۰-۲۴۰	اگزالیک اسید- سولفوریک اسید	۲۵
۳	فسفریک اسید- کرومیک اسید	۶۰-۲۴۰	اگزالیک اسید- سولفوریک اسید	۴۵
۴	فسفریک اسید	۶۰-۲۴۰	اگزالیک اسید	۴۵
۵	فسفریک اسید	۶۰-۲۴۰	اگزالیک اسید- سولفوریک اسید	۴۵
۶	فسفریک اسید	۴۰-۱۶۰	اگزالیک اسید	۴۵

### ۳(۳) عملیات پس از آندایزینگ

در صورتی که نانوحفره‌های AAO به عنوان غشا جهت جداسازی یا به عنوان قالب برای تولید دیگر نانوساختارها استفاده گردند باید لایه اکسیدی متخلخل ساخته شده با توجه به مقاصد بعدی در معرض عملیاتی از جمله جدا کردن بستر فلزی با محلول اسیدی کلرید مس [۱۵] و جدا کردن لایه سدی با غوطه وری در فسفریک اسید قرار گیرد. برای افزایش سایز حفره‌ها، ساختارهای AAO در محلول فسفریک اسید ۰.۵٪ در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شدند. در شکل ۳ مراحل مختلف فرایند آندایزینگ به صورت شماتیک نشان داده شده است.

(شکل ۴ الف، ب و ج). همچنین مطابق شکل ۴ با افزایش ولتاژ، فاصله بین حفره‌ای نیز به صورت خطی طبق معادله ۱ افزایش می‌یابد و همچنین ساختار حفره‌ها منظم‌تر و مشخص‌تر می‌گردد [۱۶].  
 معادله (۱)  
 $D_{int} = kV$   
 در این معادله،  $V$  ولتاژ اعمال شده و  $k$  ثابت تناسب می‌باشد که به صورت تقریبی برابر  $2/5 \text{ nm/V}$  است. لازم به ذکر است که با افزایش ولتاژ اعمالی میزان افزایش فاصله بین حفره‌ای بیشتر از افزایش قطر می‌باشد. در ولتاژ ۲۵ ولت بسیاری از حفره‌ها کوچک بوده و فاصله بین حفره‌ای در بعضی از مناطق به حدی کم می‌باشد که حفره‌های به هم چسبیده ایجاد می‌شود.



شکل ۳ مراحل مختلف آندایزینگ دو مرحله‌ای.

همچنین، ساختارهای رگه رگه در روی حفره‌ها دیده شده و میزان نظم و یکسانی حفره‌ها بسیار کم می‌باشد و حالت سه بعدی در تصاویر دیده نمی‌شود (شکل ۴ الف) که علت این امر را می‌توان به رشد نامنظم حفره‌ها تحت دانسیته جریان‌های پایین ناشی از ولتاژ کم نسبت داد که میدان الکتریکی ضعیفی را ایجاد می‌نماید [۱۷]. همچنین چون در مرحله اول این نمونه‌ها از سولفوریک اسید استفاده شده است در حضور این اسید و ولتاژ پایین، فاصله بین حفره‌ای در نمونه  $V_{25}$  دچار خوردگی و حل شدگی زیاد شده و حفره‌ها درهم و به صورت نامعلوم ادغام شده‌اند، ولی در نمونه‌های  $V_{35}$  و سپس  $V_{45}$  به علت افزایش ولتاژ و رسیدن به ولتاژ بهینه برای رشد AAO در محلول الکترولیت اگزالیک اسید، قطر حفره‌ای و همچنین فاصله بین حفره‌ای به صورت منظم بدون ادغام شدن حفره‌ها و خوردگی دیواره بین حفره‌ای در حضور سولفوریک اسید، افزایش یافته است. همچنین در ولتاژ ۳۵ و ۴۵ ولت ساختار کاملاً سه بعدی حفره‌ها در شکل‌ها دیده می‌شود (شکل ۴ ب و ج).

### ۳) بحث و نتایج

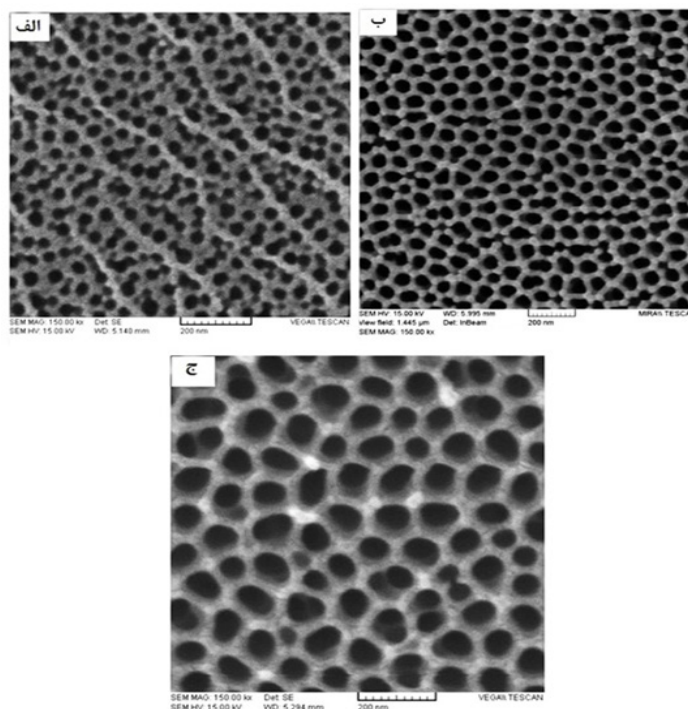
#### ۳(۱) اثر پتانسیل

شکل ۴ نمای بالایی تصاویر SEM نمونه‌های AAO تهیه شده در ولتاژهای مختلف را نشان می‌دهد. قطر متوسط حفره‌ها و فاصله بین حفره‌ای این نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ، قطر حفره‌ها افزایش یافته و تعداد حفره‌ها در واحد سطح کمتر شده است. به عبارت دیگر، ولتاژ آندایزینگ در کنترل سرعت واکنش نقش مهمی را ایفا می‌کند. از آنجایی که محلول به کمک یک همزن مغناطیسی به طور یکنواخت همزده می‌شود بنابراین محدودیت انتقال جرم وجود نداشته و با افزایش ولتاژ، سرعت واکنش انحلال لایه اکسیدی افزایش می‌یابد. با افزایش انحلال لایه اکسیدی، حفره‌هایی با قطرهای بزرگتر تولید می‌شود



جدول ۲) فاصله بین حفره‌ای و متوسط قطر حفره‌ای نمونه‌های تهیه شده در ولتاژهای مختلف

شکل	فاصله بین حفره‌ای (نانومتر)	متوسط قطر حفره‌ها (نانومتر)	ولتاژ اعمالی (ولت)
۴ الف	۷۷	۲۴	۲۵
۴ ب	۹۹	۵۲	۳۵
۴ ج	۱۲۵	۷۵	۴۵

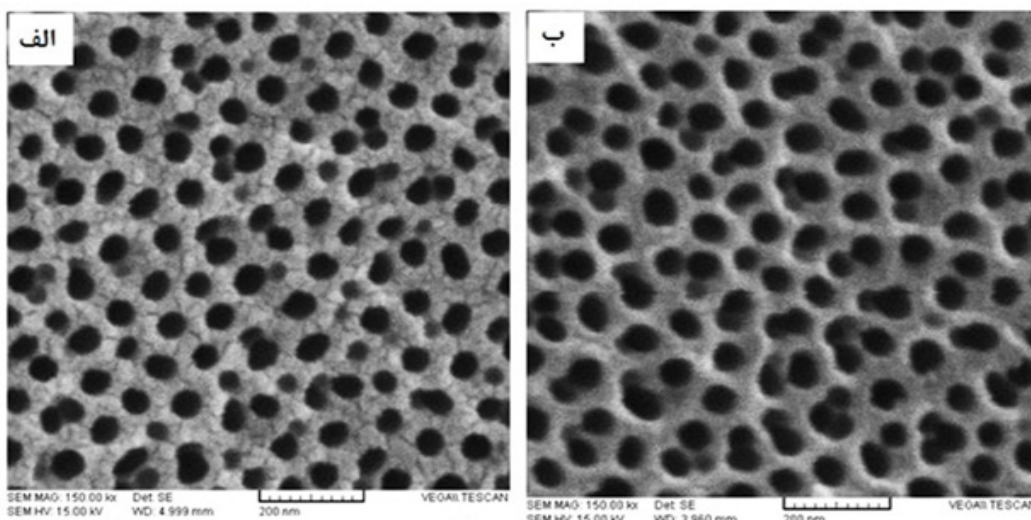


شکل ۴) غشای AAO ساخته شده در حضور سولفوریک اسید با غلظت ۰/۰۱۸ مولار با محلول انحلال  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و  $\text{CrO}_3$  در زمان بهینه شده (۶۰ و ۲۴۰ دقیقه برای مرحله اول و دوم آندایزینگ به ترتیب) و پتانسیل الف (۲۵، ب) ۳۵، ج) ۴۵ ولت.

### ۲(۳) اثر سولفوریک اسید

در شکل ۵ اثر حضور سولفوریک اسید با غلظت ۰/۰۱۸ مولار به عنوان اصلاح کننده در ایجاد نانو ساختارهای AAO نشان داده شده است. همانطور که از شکل‌ها مشخص است حضور سولفوریک اسید در مقادیر بسیار کم به عنوان اصلاح کننده سبب شده است که قطر حفره‌ای در مقایسه با نمونه‌ای که فاقد سولفوریک اسید است افزایش یابد (شکل ۵-ب)، از طرفی به علت کمک کردن سولفوریک اسید در انحلال لایه اکسیدی، عمق حفره‌ها بیشتر شده، خوردگی دیواره حفره‌ای بیشتر شده و فاصله بین حفره‌ای کاهش یافته است. همچنین این اسید سبب یکنواختی بیشتر در سایز حفره‌ها و تعداد حفره‌ها شده است. قطر حفره‌ها در نمونه‌هایی که با محلول انحلال فسفریک اسید تهیه شده‌اند،

کمتر از نمونه‌هایی است که با محلول انحلال مخلوط فسفریک اسید و کرومیک اسید به دست آمده‌اند. متوسط قطر حفره‌ها در نمونه حاوی اگزالیک اسید اصلاح شده با سولفوریک اسید و نمونه حاوی اگزالیک اسید تنها به ترتیب ۴۸ nm و ۶۰ nm به دست آمده است. البته باید اشاره نمود که تحقیقات متعددی در مورد استفاده از ترکیب دو یا چند اسید با غلظت‌های بسیار بالاتر از کار پژوهشی صورت گرفته در اینجا وجود دارد که در آنها مخلوط اسیدهای مختلف به عنوان محلول الکترولیت عمل می‌کنند [۱۸] ولی برتری پژوهش حاضر استفاده از سولفوریک اسید در غلظت‌های بسیار پایین و فقط به عنوان اصلاح کننده الکترولیت اگزالیک اسید می‌باشد.



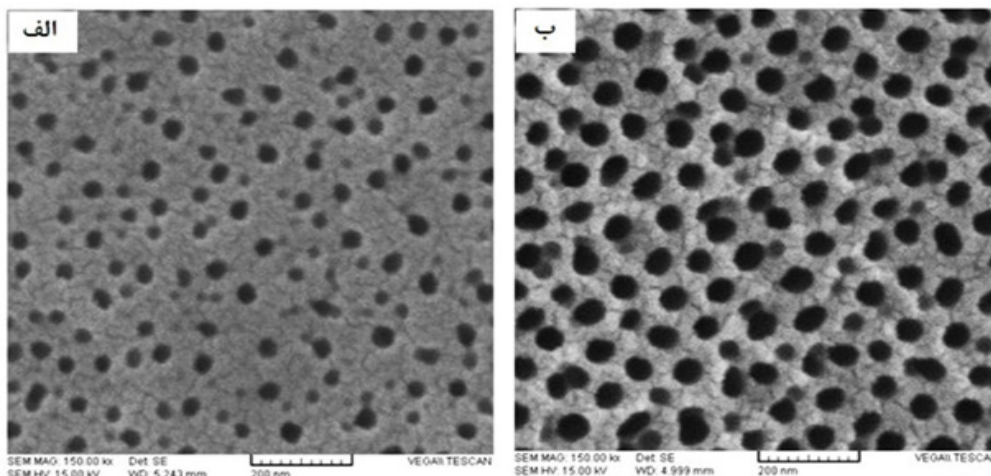
شکل ۵) غشای AAO ساخته شده در زمان بهینه شده در پتانسیل ۴۵ ولت و محلول انحلال  $H_3PO_4$  (الف) در غیاب سولفوریک اسید و (ب) در حضور سولفوریک اسید

### ۳(۳) اثر زمان

بررسی‌ها نشان داده است که با افزایش مدت زمان آندایزینگ، قطر حفره‌ها به علت انحلال شیمیایی لایه اکسیدی در الکترولیت اسیدی افزایش می‌یابد. همچنین عامل مهم در نظم چیدمان حفره‌ها، مدت زمان آندایزینگ می‌باشد. در زمان‌های طولانی‌تر در الکترولیت‌های مختلف، آرایه‌های نانو حفره‌ها منظم‌تر شده و ساختار منظم لانه زنبوری تنگ چین را به خود می‌گیرند. همچنین با گذشت زمان، تعداد ترک‌ها و نقص‌های خطی و ساختار منظم و حفره‌ای آلومینا کاهش می‌یابد [۱۳]. به عبارتی قطر حفره‌ها رابطه مستقیمی با مدت زمان آندایزینگ دارد که این ارتباط نیز در شکل ۶ کاملاً مشخص است. در این شکل تصویر SEM مربوط به نمونه‌های تهیه شده در مدت زمان آندایزینگ مرحله اول ۴۰ دقیقه و مرحله دوم ۱۶۰ دقیقه نشان داده شده است. همانگونه که از شکل‌ها مشخص است در مدت زمان آندایزینگ ۴۰ دقیقه در مرحله اول فرصت کافی برای ایجاد حفره‌ها و انحلال دیواره داخلی حفره‌ها وجود نداشته و تعداد حفره‌های بسیار کمی روی سطح آلومینیوم ایجاد شده است. در نقاطی اثری از حفره‌های اولیه دیده می‌شود که پدیده عمیق شدن در آنها رخ نداده است و حفرات تشکیل شده فاقد شکل و اندازه و نظم معین می‌باشند. ولی در نمونه آندایز شده در مدت زمان بیشتر، حفرات با شکل و نظم معینی تشکیل شده‌اند و فاصله بین حفره‌ها بسیار کاهش یافته و حفرات به صورت عمیق دیده می‌شوند که این ناشی از وجود فرصت کافی برای عمل انحلال لایه اکسیدی و دیواره داخلی حفره‌ها می‌باشد (شکل ۶ ب). متوسط سایز حفره‌ها در نمونه‌های آندایز شده در مرحله اول در مدت زمان ۴۰ دقیقه ۲۵ نانومتر و در مدت زمان ۶۰ دقیقه ۴۸ نانومتر می‌باشند.

همچنین لازم به ذکر است که اثر حضور سولفوریک اسید در محلول الکترولیت، در مرحله دوم آندایزینگ نیز در ولتاژ ۴۵ ولت مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج نشان می‌دهند، حضور سولفوریک اسید در این مرحله باعث ایجاد سوختگی می‌گردد. همچنین آنجاییکه در ولتاژ ۴۵ ولت، با افزایش غلظت سولفوریک اسید از ۰/۱۸ به ۰/۳۶ مولار، در همان مرحله اول پدیده سوختگی مشاهده شد و کاهش غلظت به مقادیر پایین‌تر از ۰/۱۸ مولار نیز تأثیری در ریز ساختار حفره‌ها نداشت، بنابراین مقدار بهینه سولفوریک اسید ۰/۱۸ مولار انتخاب شد. قابل ذکر است که در ولتاژ ۲۵ ولت با افزودن اسید با غلظت ۰/۱۸ مولار پدیده سوختگی مشاهده نشد. به عبارتی می‌توان گفت که در ولتاژهای پایین، شدت جریان انحلال موضعی به کمک میدان به اندازه‌ای پایین است که نه تنها در حضور سولفوریک اسید با غلظت ۰/۱۸ مولار پدیده سوختگی رخ نمی‌دهد بلکه به انحلال لایه اکسیدی نیز کمک می‌کند. از نکات دیگر می‌توان به عدم بروز پدیده سوختگی در طی فرایند آندایزینگ در ولتاژ ۴۵ ولت در حضور سولفوریک اسید و دمای اتاق اشاره نمود. در مقالات گزارش شده در این ولتاژ، برای جلوگیری از پدیده سوختگی، دماهای پایین به عنوان دمای آندایزینگ معرفی شده است [۱۹]، ولی از آنجایی که سولفوریک اسید به عنوان یک اسید اصلاح‌کننده به محلول الکترولیت اضافه می‌شود و خاصیت خوردگی دارد، سرعت انحلال لایه اکسیدی و بزرگتر شدن قطر حفره‌ها را افزایش داده و به عنوان عامل موثر به افزایش انحلال موضعی توسط میدان مغناطیسی در زمان یکسان کمک می‌کند و از ایجاد جریان‌های بسیار زیاد که سبب سوختگی و ایجاد شوک حرارتی در غشا می‌شوند، جلوگیری می‌نماید.





شکل ۶) غشای AAO ساخته شده در پتانسیل ۴۵ ولت و محلول انحلال  $H_3PO_4$  در محلول اگزالیک اسید ۰/۳ مولار در مدت زمان آندایزینگ مرحله اول الف) ۴۰ دقیقه و ب) ۶۰ دقیقه.

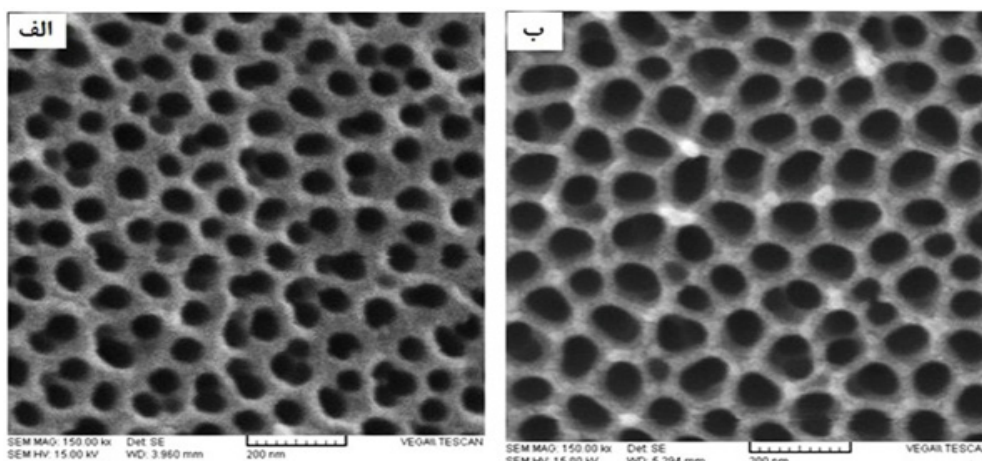
### ۳) اثر محلول برهنه سازی

در شکل ۷ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های آندایز شده در ولتاژ ۴۵ ولت در محلول اگزالیک اسید بهبود یافته با سولفوریک اسید در مدت زمان آندایزینگ بهینه شده مرحله اول (۶۰ دقیقه) نشان داده شده است که تنها اختلاف این نمونه‌ها در نوع محلول برهنه سازی یا همان محلول حل کننده لایه اکسیدی تشکیل شده در مرحله اول می‌باشد. در نمونه الف محلول حل کننده لایه اکسیدی تنها فسفریک اسید ۳/۵٪ می‌باشد. ولی در نمونه ب محلول مورد نظر فسفریک اسید ۳/۵٪ به همراه کرومیک اسید ۰/۲٪ وزنی می‌باشد. حضور کرومیک اسید باعث می‌شود که حفره‌های تشکیل شده در مرحله اول آندایزینگ به طور کامل از سطح آلومینیوم برداشته شده و همچنین محل حفره‌های ایجاد شده در حضور این اسید دچار خوردگی بیشتری شده و نسبت به حالت فسفریک اسید تنها سبب می‌شود تا جای حفره‌ها عمیق‌تر و بزرگ‌تر گردد. همچنین نظم و ساختار حفره‌ای را برای ایجاد حفره‌ها در مرحله دوم بیشتر می‌کند. این اسید همچنین با انحلال دیواره داخلی محل ایجاد شده از انحلال حفره‌ها، فاصله بین حفره‌ها را نیز کاهش می‌دهد و سبب افزایش میزان تخلخل می‌گردد. بررسی‌ها نشان داده است که در صورت حذف این مرحله، حفره‌های ایجاد شده از مرحله اول بسیار نامنظم بوده و ساختار حفره‌ای آنها در ابعاد طولی به صورت یکسان و همشکل نخواهند بود [۲۰]. متوسط قطر حفره‌ها در نمونه‌های انحلال با فسفریک

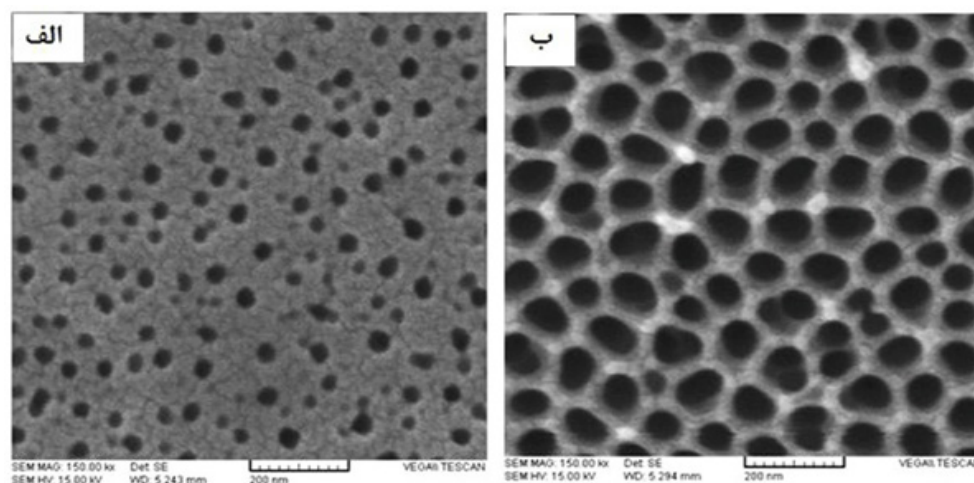
اسید و مخلوط فسفریک اسید و کرومیک اسید به ترتیب ۶۰ و ۹۰ nm می‌باشد. همچنین در شکل ۷ ب)  $H_3PO_4$  و  $CrO_3$  کاملاً مشخص است که به صورت سه بعدی بوده و دارای عمق می‌باشند و حفرات از سایز یکسان و معینی برخوردارند.

### ۳) اثر محلول انحلال لایه اکسیدی / اسید و زمان آندایزینگ

در این قسمت تاثیر همزمان چند عامل مهم در ساختار نانو حفره‌های AAO بررسی شدند. این عوامل عبارتند از اثر افزودن سولفوریک اسید به عنوان اصلاح کننده، اثر محلول انحلال لایه اکسیدی و تاثیر زمان آندایزینگ که تصویر SEM مربوط به اثر این سه عامل در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر مشخص است هر سه عامل زمان، محلول انحلال لایه اکسیدی و حضور سولفوریک اسید به عنوان اصلاح کننده محلول الکترولیت، سبب افزایش قطر حفره‌ها، ایجاد نظم و یکپارچگی در ساختار حفره‌ای، ایجاد حفرات با سایز حفره‌ای یکسان، کاهش فاصله بین حفره‌ای و افزایش تخلخل و ایجاد عمق در حفرات شده اند (شکل ۸ ب). متوسط قطر حفره‌ای در نمونه با زمان آندایزینگ کمتر، محلول فسفریک اسید به عنوان محلول انحلال لایه اکسیدی و عدم وجود سولفوریک اسید در الکترولیت از ۲۳ nm به ۹۰ nm در نمونه حاوی سولفوریک اسید با زمان آندایزینگ بهینه (به ترتیب ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه برای مرحله اول و دوم آندایزینگ) و حضور کرومیک اسید در مرحله انحلال لایه اکسیدی رسیده است.



شکل ۷) غشای AAO ساخته شده در حضور سولفوریک اسید در زمان بهینه شده و پتانسیل ۴۵ ولت با محلول انحلال الف)  $H_3PO_4$  و ب)  $H_2PO_4$  و  $CrO_3$



شکل ۸) غشای AAO ساخته شده در پتانسیل ۴۵ ولت الف) در غیاب سولفوریک اسید و زمان کمتر آندایزینگ و محلول انحلال  $H_3PO_4$  ب) در حضور سولفوریک اسید با غلظت ۰/۰۱۸ مولار در زمان بهینه شده (۶۰ و ۲۴۰ دقیقه) و محلول انحلال  $H_3PO_4$  و  $CrO_3$  (شرایط بهینه)

#### ۴) نتیجه گیری

در تحقیق حاضر نانوحفره های اکسید آلومینیوم آندایز شده طی فرآیند آندایزینگ دو مرحله ای ورقه آلومینیوم تحت پتانسیل ثابت تهیه شده اند. از مزیت های ساختارهای AAO می توان به مساحت سطح بالای آنها، عملکرد مناسبشان به عنوان یک بستر مناسب کاتالیستی، پایداری حرارتی بالای آنها، پایداری شیمیایی خوب، سختی و مقاومت زیاد آنها در برابر خوردگی اشاره کرد. از جمله پارامترهای مهم و تاثیرگذار در مورفولوژی و نظم ساختاری نانوحفره های اکسید آلومینیوم آندایز شده، پتانسیل اعمالی، محلول الکترولیت، زمان آندایزینگ و محلول انحلال لایه اکسیدی می باشد. نتایج نشان دادند که پتانسیل بهینه اعمالی در محلول اگزالیک اسید، ۴۵ ولت می باشد و زمان ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه به ترتیب به عنوان زمان بهینه آندایزینگ مرحله اول و دوم می باشند. در مقایسه دو

محلول اسیدی برای انحلال لایه اکسیدی حاصل از مرحله اول آندایزینگ، تصاویر SEM نشان دادند که در محلول انحلال شامل فسفریک اسید و کرومیک اسید، نانوحفره های بدست آمده از نظم ویژه و قطر حفرات بالاتری برخوردار می باشند که این امر به دلیل انحلال بهتر و خوردگی بیشتر دیواره داخلی حفره ها در حضور کرومیک اسید می باشد. همچنین اضافه نمودن سولفوریک اسید به عنوان اصلاح کننده ترکیب الکترولیت، سبب بهبود نظم ساختاری، افزایش قطر نانوحفرات، کاهش فاصله بین حفره ای و افزایش تخلخل می گردد و با وجود این اسید حتی می توان آندایزینگ را در دمای محیط بدون بروز پدیده سوختگی انجام داد. در واقع این چهار پارامتر بهینه شده دارای تاثیر مثبتی در ایجاد ساختارهای متخلخل بسیار منظم نانو حفره ای با متوسط قطر حفره ای بیشتر، فاصله بین حفره ای کمتر، عمق بیشتر حفره ها و تخلخل بالاتر می باشند.

- [13] Alaa M. Abd-Elnaiem, A. Gaber, Parametric Study on the Anodization of Pure Aluminum Thin Film Used in Fabricating Nano-pores Template, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 2013, 9741 – 9751.
- [14] Gilani, Neda, et al, Investigation of H<sub>2</sub>S separation from H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> mixtures using functionalized and non-functionalized vertically aligned carbon nanotube membranes, *Applied Surface Science*, 270, 2013, 115-123.
- [15] G. D., et al. Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid, *Journal of the electrochemical society*, 149, 2002, 97-103.
- [16] Sulka, Grzegorz D., et al, Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays, *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 4368-4376.
- [17] Mahmud, Abdul Hadi, Anisah Shafiqah Habiballah, and A. M. M. Jani, The Effect of Applied Voltage and Anodisation Time on Anodized Aluminum Oxide Nanostructures, *Materials Science Forum*, 819, 2015, 103-108.
- [18] Lee, Kwang Hong, Yuan Peng Huang, and Chee Cheong Wong, Nanotip fabrication by anodic aluminum oxide templating, *Electrochimica Acta*, 56, 2011, 2394-2398.
- [19] Michalska-Domańska, Marta, et al. Fabrication of high quality anodic aluminum oxide (AAO) on low purity aluminum—A comparative study with the AAO produced on high purity aluminum, *Electrochimica Acta*, 105, 2013, 424-432.
- [20] Rahimi, M. H., et al, Study the effect of striping in two-step anodizing process on pore arrangement of nano-porous alumina, *Applied Surface Science*, 256, 2009, 12-16.
- [1] Jani, Abdul Mutalib Md, Dusan Losic, and Nicolas H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Progress in Materials Science*, 58, 2013, 636-704.
- [2] Hurst, Sarah J., et al, Multisegmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 2006, 2672-2692.
- [3] Bangar, Mangesh A., et al. Magnetically assembled multi segmented nanowires and their applications, *Electroanalysis*, 21, 2009, 61-67.
- [4] Ono, Sachiko, Makiko Saito, and Hidetaka Asoh, Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes, *Electrochimica Acta*, 51, 2005, 827-833.
- [5] Han, X. Y., and W. Z. Shen. Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes, *Journal of electroanalytical chemistry*, 655, 2011, 56-64.
- [6] Zaraska, Leszek, Grzegorz D. Sulka, and Marian Jaskuła, The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid, *Surface and Coatings Technology*, 204, 2010, 1729-1737.
- [7] Lee, Woo, et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization, *Nature materials*, 5, 2006, 741-747.
- [8] Singh, G. K., A. A. Golovin, and I. S. Aranson, Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide, *Physical Review B*, 73, 2006, 205422.
- [9] Lu, Chi, and Zhi Chen, Anodic Aluminum Oxide-Based Nanostructures and Devices, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, 11, 2011, 235-259.
- [10] Poinern, Gerrard Eddy Jai, Nurshahidah Ali, and Derek Fawcett, Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development, *Materials*, 4, 2011, 487-526.
- [11] Meng, Guowen, et al. Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 2005, 7074-7078.
- [12] A. Eftekhari Editor, Book: Nanostructured Materials in Electrochemistry, chapter 1, 1st Edition, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.