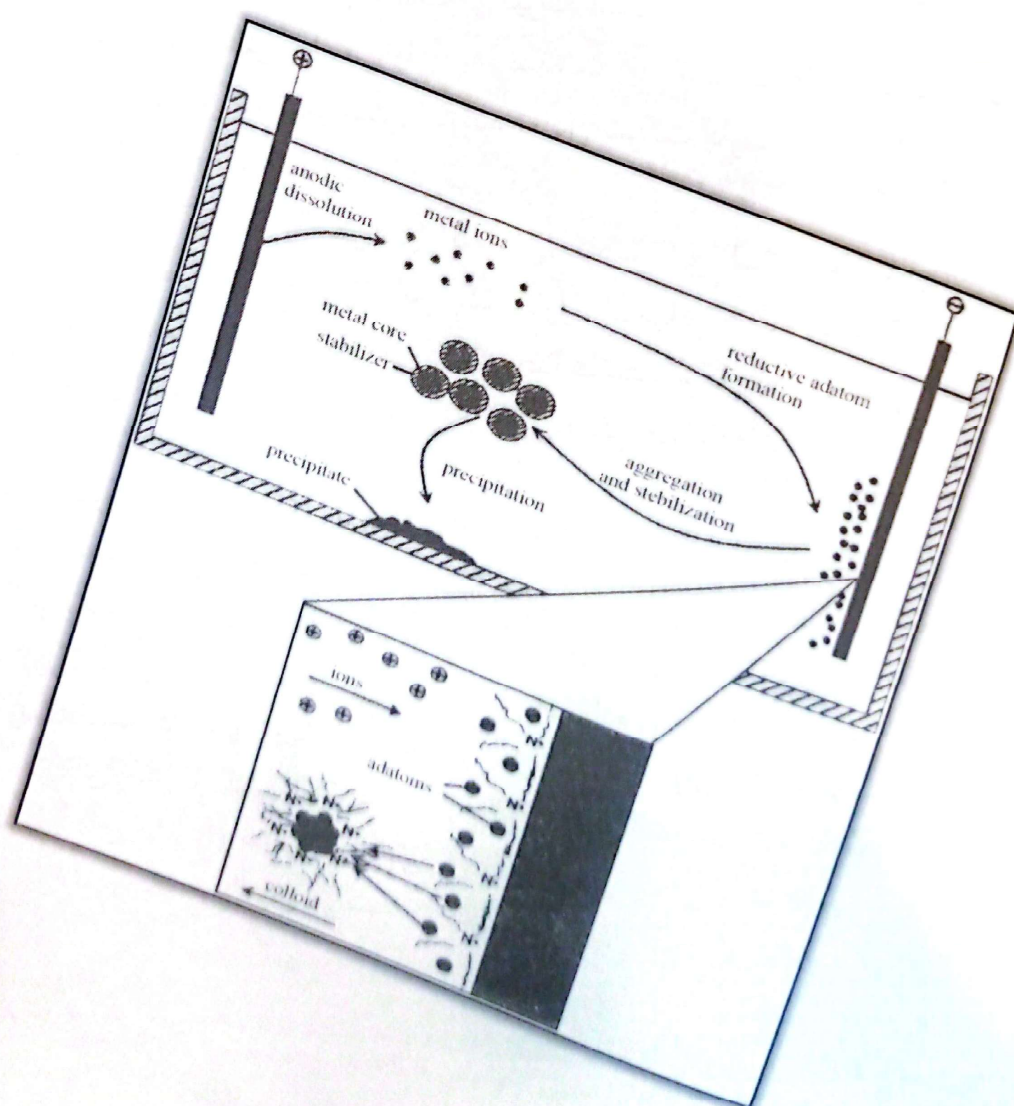


فصل هشتم:

روش احیا الکتروشیمیایی

می‌توان با استفاده از روش الکتروشیمیایی نانومواد با ساختار صفربعدی (نانوذرات)، یک بعدی و نیز دوبعدی را تهیه کرد. نانومواد دوبعدی به روش نشست الکتروشیمیایی مواد بر روی بستری مناسب تهیه می‌شود. همچنین برای تهیه نانومواد یک‌بعدی (نانوسیم‌ها و نانومیل‌ها) می‌توان از قالب‌های مختلفی مانند قالب آلومینا و یا قالب‌های کوپلیمری بهره جست. برای ساخت نانوذرات نیز از این قالب‌ها استفاده می‌شود با این تفاوت که طول حفرات بسیار کم است.

در ادامه روش‌های ساخت نانوذرات، نانوسیم‌ها و فیلم‌های نازک و همچنین ساخت قالب آلومینای آندی شرح داده می‌شود.^۱



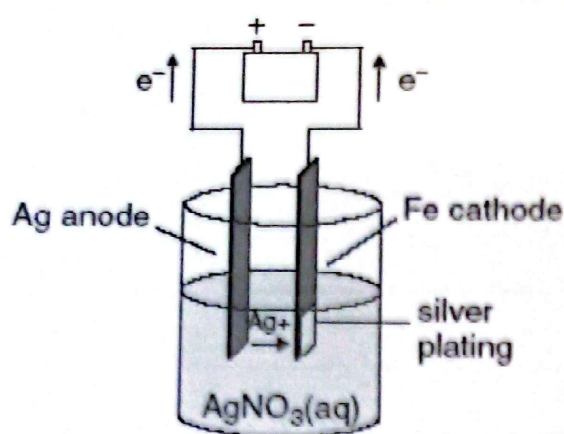
۱- تصویر بالا) مراحل مختلف ساخت نانوذرات به وسیله روش احیا الکتروشیمیایی.

۸-۱. مقدمه

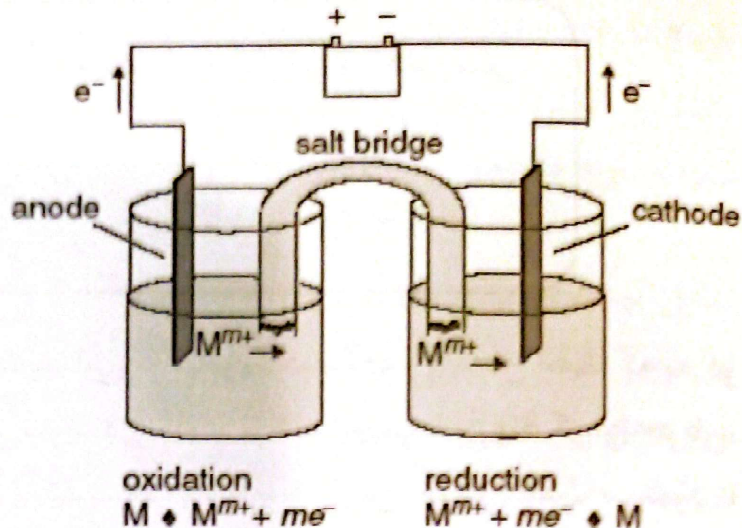
واکنش اکسایش / کاهش واکنشی است که در آن الکترون‌ها از یک واکنش دهنده به دیگری منتقل می‌شوند. هر واکنش اکسایش / کاهش را می‌توان به دو نیم واکنش تقسیم کرد و به وضوح نشان داد که کدام گونه الکترون گرفته است و کدام یک الکترون از دست داده است. شایان توجه است که نیم واکنش یک پدیده نظری است و یک نیم واکنش نمی‌تواند به تنهایی در محلول انجام شود. این نیم واکنش همیشه با یک نیم واکنش دیگر همراه است. عامل کاهنده یک الکترون دهنده و عامل اکسنده یک الکترون گیرنده است.

هر تعادل اکسایش / کاهش را می‌توان به سهولت با اندازه‌گیری پتانسیل یک سلول الکتروشیمیایی که در آن دو نیم واکنش سازنده تعادل شرکت دارند مطالعه کرد. به این دلیل یک مشخصه منحصر به فرد واکنش‌های اکسایش / کاهش این است که انتقال الکترون‌ها و

اکسنده و عامل کاهنده از نظر فیزیکی از یکدیگر جدا هستند. شکل (۸-۱) نشان دهنده دو نوع متفاوت از سلول الکترولیتی است که در یکی از پل نمکی استفاده شده است و در دیگری از یک سلول الکتروشیمیایی متشکل از دو رسانا به نام الکتروود است که هر یک را آن‌ها، در یک محلول الکترولیت فرو رفته است. در اکثر سلول‌های مورد نظر، محلول‌های اطراف دو الکتروود متفاوت اند و باید از یکدیگر جدا شوند تا از واکنش مستقیم بین واکنش دهنده‌ها جلوگیری شود. متداول‌ترین روش جداسازی این دو محلول استفاده از پل نمکی است. پل نمکی یک محلول رسانا است که برای جداسازی دو جز سازنده یک سلول الکتروشیمیایی بکار گرفته می‌شود. در این حال رسانش الکتریسته از یک محلول الکترولیت به محلول دیگر توسط مهاجرت یون‌های مثبت و منفی در طول پل نمکی صورت می‌پذیرد. بدین طریق از تماس مستقیم بین الکتروودها جلوگیری می‌شود. در حالی که جریان الکتریکی برقرار باقی می‌ماند.



(a)



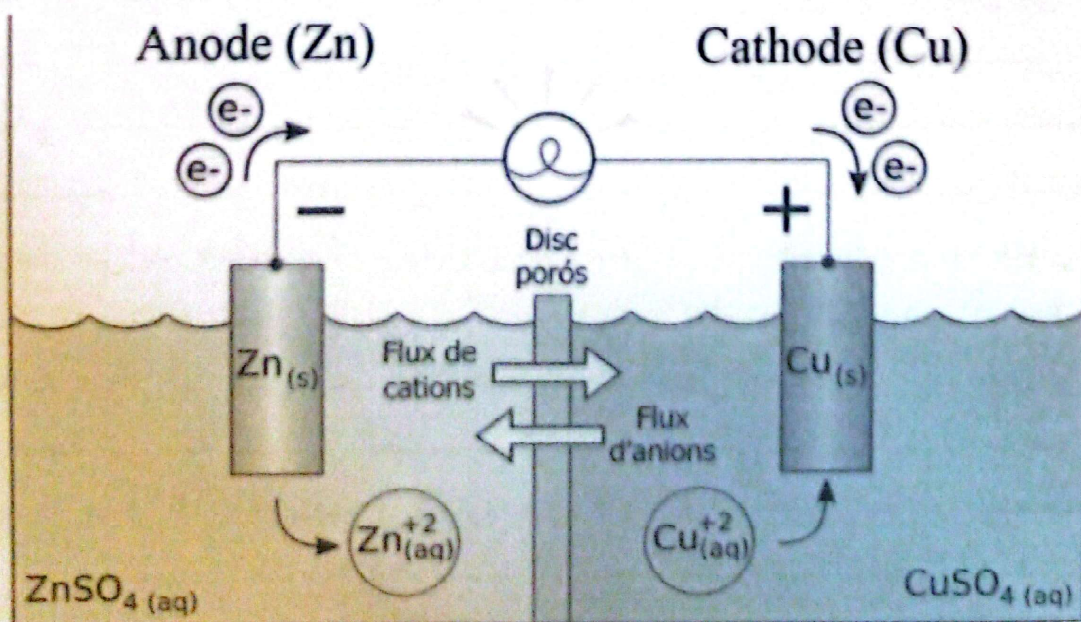
(b)

شکل ۸-۱. (a) سلول الکترولیتی بدون صفحه جداکننده دو محلول، (b) سلول الکترولیتی جداشده توسط پل نمکی

کاتد در یک سلول الکتروشیمیایی الکتروودی است که در آن واکنش کاهش انجام می‌شود و آند الکتروودی است که در آن اکسایش صورت می‌گیرد.

۸-۲. انواع سلول الکتروشیمیایی

سلول گالوانی یا ولتایی یک باتری است که انرژی الکتریکی را در خود ذخیره می‌کند. واکنش‌ها در دو الکتروود در چنین سلولی تمایل دارند تا به طور خودبخودی پیش روند و جریانی از الکترون‌ها از آند به کاتد از طریق یک رسانای خارجی تولید کنند. شکل (۸-۲) یک سلول گالوانی را نشان می‌دهد. در مقابل سلول الکترولیتی برای عمل به یک منبع خارجی انرژی الکتریکی مستقیم نیاز دارد.



شکل ۸-۲. طرح شماتیک سلول گالوانیکی Zn-Cu، به همراه اجزا مختلف آن

دو نوع سلول الکتروشیمیایی وجود دارد: گالوانی و الکترولیتی.

سلول گالوانی الکتریسیته تولید می کند و
سلول الکترولیتی الکتریسیته مصرف می کند.

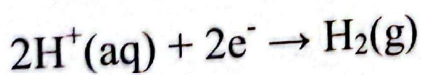
نوع دیگری از تقسیم بندی سلول های الکتروشیمیایی براساس نحوه انجام واکنش است که به دو دسته برگشت پذیر و برگشت ناپذیر تقسیم می شود. در سلول برگشت پذیر با وارونه کردن جریان، واکنش سلول معکوس می شود. اما در سلول برگشت ناپذیر، وارونه کردن جریان باعث می شود تا واکنش متفاوتی در یک و یا در دو الکتروود انجام شود.

اختلاف پتانسیل بین الکتروود کاتد و آند معیاری از تمایل واکنش برای پیشرفت از شرایط غیر تعادلی به حالت تعادلی است. پتانسیل سلول های الکتروشیمیایی از تفاوت بین پتانسیل های دو نیم سلول یا الکتروود تک بدست می آید.

$$E_{cell}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 \quad (1-8)$$

نمی توان پتانسیل های مطلق الکتروودها را اندازه گیری کرد. اما به راحتی می توان پتانسیل های الکتروودی نسبی را به سهولت تعیین کرد. برای این کار نیاز به یک الکتروود مرجع است. الکتروودهای مرجع متعددی استفاده می شود که مهم ترین آن ها الکتروود مرجع هیدروژن استاندارد است که در شرایط استاندارد (غلظت یون هیدروژن یک و فشار هیدروژن ۱ اتمسفر) در تمام دماها دارای پتانسیل صفر ولت است.

(۲-۸)



پتانسیل الکتروود دلخواه را به صورت پتانسیل یک سلول متشکل از الکتروود مورد نظر که به صورت کاتد عمل می کند و الکتروود هیدروژن استاندارد که به صورت آند عمل می کند، تعریف می شود. باید تاکید کرد که علی رغم نام آن، پتانسیل الکتروود در واقع پتانسیل یک سلول الکتروشیمیایی است که الکتروود مرجع آن به دقت تعریف شده است. علامت پتانسیل الکتروود توسط علامت نیم سلول مورد نظر وقتی که این نیم سلول با الکتروود هیدروژن استاندارد جفت می شود بدست می آید. هنگامی که نیم سلول مورد نظر به طور خودبخودی به عنوان کاتد عمل می کند، الکتروود مثبت سلول گالوانی است و بنابراین پتانسیل الکتروودی آن مثبت است و هنگامی که به عنوان آند عمل کند، الکتروود مورد نظر منفی و پتانسیل الکتروودی آن نیز منفی است. باید توجه شود که پتانسیل الکتروود به فرایند نیم سلولی اشاره دارد که به صورت کاهش نوشته شود. در فصل گذشته پتانسیل الکتروودهای استاندارد برخی از عناصر آمده است. جداول کامل تری از پتانسیل الکتروودهای استاندارد در کتاب های شیمی - فیزیکی مانند CRC Handbook of Chemistry and Physics موجود می باشد.

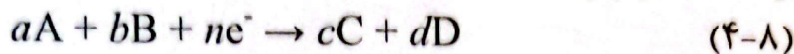
۸-۲-۱. اثر غلظت بر روی پتانسیل الکتروود: معادله نرنست

پتانسیل الکتروود معیاری از غلظت‌های موجود در نیم‌سلولی است که با مقادیر تعادلی خود تفاوت دارند بنابراین مثلاً در واکنش زیر:



تمایل بیشتری برای انجام واکنش در یک محلول غلیظ از $\text{Ag}(\text{l})$ در مقایسه با محلول رقیق این یون دارد. بنابراین بزرگی پتانسیل الکتروود برای این فرایند نیز باید با افزایش غلظت یون نقره محلول زیادتر (مثبت‌تر) شود. در ادامه رابطه کمی بین غلظت و پتانسیل الکتروود را بررسی می‌شود.

با توجه به واکنش برگشت پذیر زیر:



که در آن حروف بزرگ نشانگر فرمول گونه‌های شرکت کننده (اتم‌ها، مولکول‌ها و یا یون‌ها)، n نماینده تعداد مول‌های الکترون و حروف ایتالیک نشان دهنده تعداد مول‌های هر گونه شرکت کننده در نیم‌واکنش به صورتی است که نوشته شده است. پتانسیل الکتروود برای این فرایند با معادله زیر توصیف می‌شود:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (۵-۸)$$

که در آن

E^0 = ثابتی به نام پتانسیل الکتروود استاندارد است و مشخصه هر نیم‌واکنش است.

R = ثابت جهانی گازها و برابر با $۸/۳۱۴ \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

T = دما بر حسب K (کلوین).

n = تعداد الکترونی که در نیم‌واکنش برای فرایند الکتروود به صورتی که نوشته شده است، ظاهر می‌شود.

F = ثابت فارادی و برابر با (کولن) $۹۶۴۸۵C$.

با جایگزینی مقادیر عددی برای ثوابت و تبدیل لگاریتم طبیعی به لگاریتم پایه ۱۰ و در نظر گرفتن دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد خواهیم داشت:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (۶-۸)$$

حروف درون کروشه‌ها نماینده فعالیت گونه‌های واکنش دهنده اند ولی معمولاً در عمل، در اکثر محاسبات از غلظت‌های مولار به جای فعالیت‌ها استفاده می‌شود. بنابراین اگر گونه شرکت کننده A یک حل شده در محلول باشد، $[A]$ غلظت A بر حسب مول در یک لیتر حلال است و اگر یک گاز باشد، می‌توان $[A]$ را با p_A جایگزین کرد که برابر با فشار جزیی A بر حسب

اتمافر است. اگر A یک مایع خالص و یا جامد باشد $[A]$ برابر با $1/00$ خواهد بود. در نتیجه اگر A حلال باشد مقدار $[A]$ برابر واحد $(1/00)$ است.

۸-۲-۲. نکاتی چند در مورد پتانسیل الکتروستاتیک

هنگامی می‌توان پتانسیل الکتروستاتیک را استاندارد نامید که خارج قسمت معادله نرنست برابر با واحد شود. یعنی هنگامی که فعالیت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات یک نیم‌واکنش برابر با واحد باشد.

۲۸۸ ۶

پتانسیل الکتروستاتیک، ثابت فیزیکی مهمی است که اطلاعات کمی در مورد نیروی رانشی واکنش نیم‌سلول را در اختیار می‌گذارد. مشخصات مهم این ثابت عبارت‌اند از:

۱- پتانسیل الکتروستاتیک استاندارد از این نظر یک کمیت نسبی است که این پتانسیل یک سلول شیمیایی است که در آن الکتروستاتیک هیدروژن استاندارد است که پتانسیل آن به طور دلخواه برابر با $0/000$ ولت انتخاب شده است.

۲- پتانسیل الکتروستاتیک استاندارد برای یک نیم‌واکنش منحصرأً به واکنش کاهش اشاره دارد، یعنی یک پتانسیل کاهش نسبی است.

۳- پتانسیل الکتروستاتیک معیاری از نیروی رانشی است که تمایل دارد، نیم‌واکنش را از حالتی که در آن تمامی واکنش‌دهنده‌ها و محصولات فعالیت واحد دارند به حالتی براند که در آن واکنش‌دهنده‌ها و محصولات فعالیت‌های تعادلی خود را نسبت به الکتروستاتیک هیدروژن دارند.

۴- پتانسیل الکتروستاتیک استاندارد مستقل از تعداد مول‌های واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در نیم‌واکنش موازنه شده است.

۵- پتانسیل الکتروستاتیک مثبت نشان می‌دهد که نیم‌واکنش مورد نظر نسبت به نیم‌واکنش پتانسیل الکتروستاتیک هیدروژن استاندارد به طور خودبخودی انجام می‌شود. یعنی ماده اکسند در نیم‌واکنش، اکسند قوی‌تری از یون هیدروژن است و علامت منفی درست عکس این موضوع را نشان می‌دهد.

۶- پتانسیل الکتروستاتیک استاندارد برای یک نیم‌واکنش مستقل از دما است.

۸-۳. ساخت نانومواد با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی

روش‌های الکتروشیمیایی به طور کلی به دو دسته زیر تقسیم بندی می‌شود:

(۱) استفاده از محلول آبی

(۲) استفاده از محلول الکترولیت غیرآبی (آلی)

هر یک از روش‌های فوق از لحاظ اینکه چه نوع پتانسیلی اعمال می‌شود، به دو دسته‌ی جریان مستقیم (DC) و جریان متناوب (AC) تقسیم بندی می‌شود.

باید گفت که استفاده از محلول‌های آبی بسیار متداول‌تر از الکترولیت‌های آلی است. که این امر به دلایل زیر می‌باشد:

۱) محلول‌های آبی معمولاً خطرات زیست محیطی کمتری دارد.

۲) محلول‌های آبی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر هستند.

۳) در محلول‌های آبی می‌توان از نمک فلز مورد نظر نیز استفاده کرد.

استفاده از حلال‌های آلی نیز مزایایی دارد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به هیدرولیز برخی از نمک‌های فلزات در محیط آبی اشاره کرد. بدین معنی که در محلول آبی ناپایدار است. همچنین در هنگام کار با محلول‌های آلی می‌توان به راحتی اکسیژن حلال را حذف کرد، با توجه به اینکه در حلال آبی حذف اکسیژن با مشکلاتی روبرو است.

می‌توان با استفاده از روش الکتروشیمیایی نانومواد با ساختار صفربعدی (نانوذرات)، یک بعدی و نیز دوبعدی را تهیه کرد. نانومواد دوبعدی توسط نشست الکتروشیمیایی مواد بر روی بستری مناسب تهیه می‌شود. همچنین برای تهیه نانومواد یک‌بعدی (نانوسیم‌ها و نانومیل‌ها) می‌توان از قالب‌های مختلفی مانند قالب آلومینا و یا قالب‌های کوپلیمری بهره جست. برای تهیه نانوذرات نیز از این قالب‌ها استفاده می‌شود با این تفاوت که طول حفرات بسیار کم است. در ادامه روش‌های ساخت نانوذرات، نانوسیم‌ها و فیلم‌های نازک و همچنین تهیه قالب آلومینای آندی شرح داده می‌شود.

۸-۳-۱. ساخت قالب‌های تک‌بعدی

ساخت نانومواد یک‌بعدی و دوبعدی بسیار شبیه به هم است با این تفاوت که در ساخت نانومواد تک‌بعدی از قالب‌های مختلف برای شکل دهی به مواد استفاده می‌شود، اما در ساخت نانومواد دوبعدی و یا فیلم‌های نازک از بسترهای مناسب و کاملاً صاف و یک‌دست استفاده می‌شود. مواد متخلخل می‌توانند به عنوان قالبی برای ساخت نانومواد استفاده شوند. می‌توان با روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی این مواد متخلخل را پر کرد. یکی از ارزان‌ترین و به صرفه‌ترین این روش‌ها، استفاده از روش الکتروشیمیایی است. همچنین با استفاده از این روش، می‌توان قالب‌های مناسبی را نیز تهیه کرد. قالب‌های حفره‌دار جهت انباشت مواد و ساخت نانوسیم، با روش‌های مختلفی ساخته می‌شوند. مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

الف) قالب‌های کوپلیمری

ب) قالب‌های ساخته شده توسط سونش یونی میکا یا پلاستیک

پ) قالب‌های ساخته شده توسط آندایز آلومینیوم

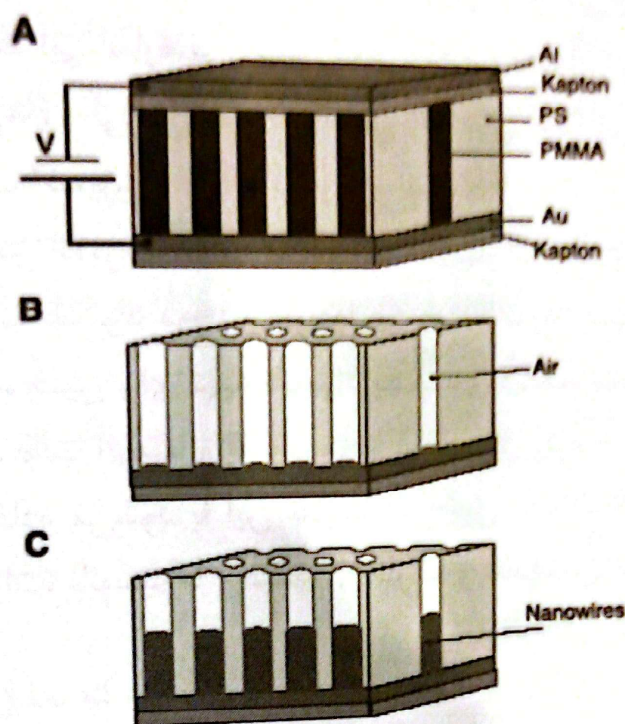
۸-۳-۱-۱. قالب‌های کوپلیمری

طی این روش از کوپلیمرهایی استفاده می‌شود که ترکیبی از پلی‌استایرن^۱ و پلی‌متیل متاکریلات^۲ است. زمانی که کسر حجمی استایرن ۰/۷۱ است، کوپلیمر در آرایه ای از استوانه

1- Polystyrene (PS)

2- Polymethylmethacrylate (PMMA)

های پلی متیل متاکریلات به قطر ۱۴ نانومتر قرار می گیرد. این استوانه ها به صورت شش گوشه و در میان پلی استایرن قرار می گیرند. ضخامت این قالب های کوپلیمری در حدود ۱ میکرومتر است.



۲۹۰

نانوشیمی

فصل هشتم: روش احیا الکتروشیمیایی

شکل ۸-۳. نمایی از ساخت قالب کوپلیمری حفره دار و ایجاد نانوسیم در داخل آن توسط انباشت الکتروشیمیایی.

با توجه به شکل (۸-۳) مراحل انجام کار جهت آماده سازی قالب حفره دار کوپلیمری به صورت زیر است.

الف: از نوعی پلاستیک عایق حرارت به نام کاپتون ۳، آلومینیوم و طلا در طرفین قالب استفاده می شود.

ب: کوپلیمر در دمای ۱۶۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۴ ساعت تحت میدان الکتریکی تابکاری می شود. میدان الکتریکی موجب می شود تا حوزه های میکرونی استوانه های شکل موجود در قالب، در راستای میدان قرار گیرند. میدان اعمالی در حدود $30-40 \text{ V}/\mu\text{m}$ است.

پ: دمای قالب بدون اینکه میدان الکتریکی اعمالی برداشته شود تا دمای اتاق پایین آورده می شود.

ت: الکتروود بالایی برداشته می شود و قالب در معرض اشعه ی ماورا بنفش قرار می گیرد.

و: استوانه های ایجاد شده از پلی متیل متاکریلات، توسط اسید استیک مورد سونش قرار می گیرند و در نتیجه حفره های موازی و هم اندازه در سطح قالب ایجاد می شوند که برای انباشت الکتروشیمیایی جریان DC مناسب است.

حفره‌هایی که از طریق قالب‌های کوپلیمری به وجود می‌آیند، چگالی کمی دارند. ولی به علت امکان استفاده از ولتاژ مستقیم جهت انباشت الکتروشیمیایی، رشد تک‌بلور نانوسیم‌ها میسر است.

۸-۳-۱-۲. قالب‌های تهیه شده توسط سونش یونی

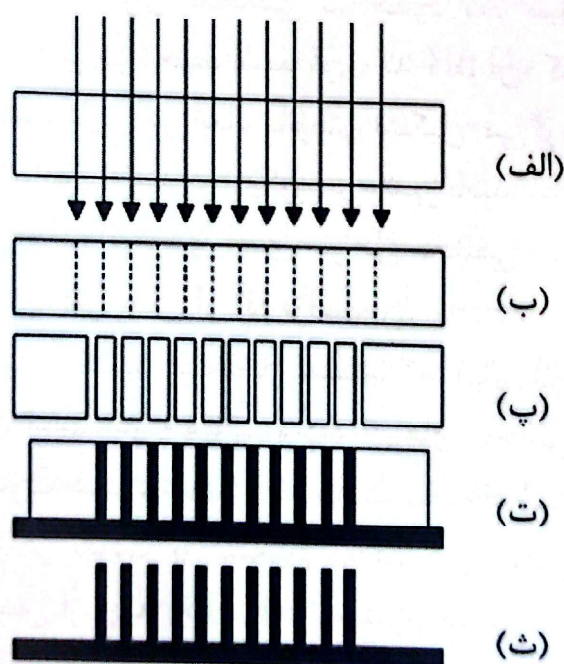
در این روش صفحات میکا یا پلاستیک توسط ذرات باردار پر انرژی بمباران می‌شود و طی آن حفره‌هایی در این صفحات به وجود می‌آید. این حفره‌ها جهت رشد نانوسیم‌های مختلف مناسب هستند. به دلیل باز بودن طرفین حفره‌ها از روش انباشت الکتروشیمیایی با ولتاژ مستقیم می‌توان استفاده کرد. از محاسن این روش می‌توان به تشکیل نانوسیم‌هایی با ساختار تک بلوری اشاره کرد و از معایب آن می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود.

۱- هم‌راستا نبودن حفره‌های ایجاد شده

۲- پراکندگی نامنظم حفره‌ها در سطح قالب و ایجاد آرایه‌ای بی‌نظم از نانوسیم‌ها

۳- بالا بودن افت و خیز در اندازه قطر حفره‌های ایجاد شده

مراحل مختلف این روش در شکل (۸-۴) نشان داده شده است.



شکل ۸-۴. نمایی از مراحل تکنیک ساخت قالب‌های حفره‌دار پلیمری توسط سونش یونی، الف) ردگذاری توسط یون‌ها، ب) قالب ردگذاری شده، پ) سونش مناطق ردگذاری شده، ت) انباشت و ساخت نانوسیم‌ها در قالب، ث) آزاد کردن نانوسیم‌ها از قالب.

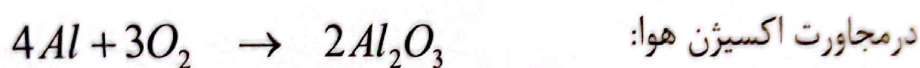
۸-۳-۱-۳. قالب‌های تهیه شده از آلومینای حفره‌دار

آلومینای آندی از ده‌ها سال قبل در کاربردهای صنعتی به عنوان محافظ سطح آلومینیوم استفاده می‌شد. یکی از اشکال آلومینای آندی نوع حفره‌دار آن است که در دو دهه اخیر توجه

زیادی را به خود جلب کرده است. این ماده بستر مناسبی برای ساخت نانوساختارهای مغناطیسی، ابررسانا و نیمه‌رسانا است.

با استفاده از آلومینای حفره‌دار می‌توان نانوسیم‌های تک لایه/ دو لایه/ سه لایه یا چند لایه از مواد مغناطیسی، عایق و نیمه‌رسانا فراهم کرد. این ساختارها می‌توانند جهت مطالعات بنیادی در مورد چاه‌های کوانتومی، تزریق اسپین، تونل‌زنی وابسته به اسپین و غیره مورد استفاده قرار گیرند. آلومینای حفره‌دار علاوه بر این ادوات برای ساخت نانولوله‌ها با مواد پلیمری گوناگون و نانولوله‌های کربنی نیز مفید است که این مواد قابلیت کاربرد در نانو الکترونیک و پزشکی را دارند.

روی سطح آلومینیوم در مجاورت هوا و آب یک لایه اکسیدی با ضخامتی حدود دو تا پنج نانومتر تشکیل می‌گردد که واکنش‌های آن به صورت زیر می‌باشد:



در مجاورت اکسیژن هوا:

در محیط مرطوب:

اما با آندایز آلومینیوم در یک الکترولیت وضعیت متفاوتی رخ می‌دهد. بدین صورت که اگر آندایز در یک الکترولیت خنثی یا با اسیدهای ضعیف انجام شود، یک لایه اکسیدی تخت بدون حفره تشکیل می‌گردد که دارای ضخامتی در حدود یک میکرومتر است که به لایه سدی معروف می‌باشد. اما با آندایز در محیط اسید قوی که pH آن، کوچک‌تر از ۴ است، در سطح فلز یک لایه اکسید با حفره‌هایی در ابعاد نانومتر تشکیل می‌گردد. در حالی که طول حفره‌ها می‌تواند از چند صد نانومتر تا چند ده میکرومتر متغیر باشد. برای ایجاد حفره‌ها در یک ساختار هگزاگونال منظم درون فیلم آلومینای آندی، مراحل مختلفی طی می‌شود که عبارتند از:

الف) آماده سازی بستر پیش از آندیزاسیون:

برای دستیابی به فیلم اکسید متخلخل منظم، به فیلم آلومینیومی با درجه خلوص بالا (۹۹/۹۹۹ درصد) نیاز است. در حقیقت وجود اتم‌های ناخالص در ورقه آلومینیوم که دارای اندازه و حجم‌های متفاوت هستند، ممکن است سبب ایجاد استرس‌های داخلی در طی فرایند آندیزاسیون شود که در نهایت به تشکیل ساختارهای ناقص در قالب آلومینای متخلخل می‌انجامد. از این رو پس از تهیه یک ورقه آلومینیوم خالص (۹۹/۹۹۹٪) با ضخامت چند دهم میلی‌متر به منظور چربی زدایی و دفع آلودگی‌های سطح نمونه، مراحل زیر دنبال می‌شود.

۱) در داخل استون به مدت ۳ الی ۴ دقیقه توسط ارتعاشات فراصوت^۱ کاملاً تمیز می‌گردد و سپس با آب دوبار تقطیر شستشو داده می‌شود.

۲) جسنسکی^۲ و همکاران وی در سال ۱۹۹۸ گزارش کرده‌اند که تابکاری نمونه تمیز شده، قبل از انجام آندایز نیز اهمیت دارد. به گفته آن‌ها عمل تابکاری باید حداقل به مدت ۳ الی ۴ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن انجام شود. این عمل سبب رفع

نواقص و دررفتگی‌های موجود در شبکه، آزادسازی تنش و کرنش‌های سطحی نمونه و ترفیع رشد دانه‌ای می‌گردد. اندازه دانه‌ای بین ۱۰۰ میکرومتر و ۲۰۰ میکرومتر برای رسیدن به توزیع حفره‌ای یکنواخت در طول آندیزاسیون مطلوب و مدنظر می‌باشد.

۳) سپس برای ایجاد یک سطح آینه‌ای و صیقلی با استفاده از فرایند الکتروپولیش شیمیایی سطح آلومینیوم در مقیاس نانومتری صاف می‌شود. ادعا شده است بدون الکتروپولیش سطح، اصلاً نظمی در رشد حفره‌ها دیده نخواهد شد و یا حفره‌های منظم شده کوچک خواهد بود. بطور معمول الکتروپولیش در محلول اسید پرکلریک HClO_4 و اتانول که به نسبت حجمی یک به چهار مخلوط شده‌اند و در جریان مستقیم 100 mA/cm^2 به مدت ۳ الی ۴ دقیقه انجام می‌شود. نتیجه فرایند الکتروپولیش ایجاد یک سطح کاملاً درخشان و بدون هیچ لایه اکسیدی می‌باشد.

ب) آندیزاسیون آلومینیوم

سطح آلومینیوم پولیش شده، برای تولید آلومینای حفره‌دار در محیط اسیدی آندایز می‌شود. بطور کلی آندایز آلومینیوم برای بدست آوردن قالب اکسید آلومینای حفره‌دار تحت شرایط زیر انجام می‌شود:

◀ فرایند آندایز در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد. به نحوی که نمونه آلومینیوم در سلول به عنوان الکترود آند در نظر گرفته می‌شود و الکترودهایی از جنس پلاتین یا گرافیت و یا آلومینیوم معمولی به عنوان کاتد استفاده می‌گردد.

◀ الکترولیت مورد استفاده برای آندایز یک اسید قوی با pH پائین می‌باشد که معمولاً از اسیدهای سولفوریک، اکسالیک، فسفریک و به ندرت اسید کرمیک استفاده می‌گردد.

◀ معمولاً فرایند آندایز تحت پتانسیل ثابت (۲۰ - ۲۰۰ ولت) انجام می‌شود.

◀ آندایز در دماهای پائین (۰ - ۲۰ درجه سانتی‌گراد) صورت می‌گیرد.

◀ فرایند آندایز یک فرایند گرمازا می‌باشد. لذا در طی این فرایند برای جلوگیری از گرم شدن نمونه محلول اسیدی که دارای دمای پائینی است، به شدت هم‌زده می‌شود. در غیر این صورت گرمای حاصل از واکنش به داخل محلول پخش نمی‌شود و دما به طور موضعی روی سطح اکسید آلومینا بالا می‌رود و با حل شدن اکسید در نقاط گرم‌تر جریان آندایز بیشتر متوجه آن نقاط می‌شود و در نتیجه رشد همگن اکسید مختل می‌گردد.

به طور کلی دو روش عمده در ساخت آلومینای حفره‌دار به روش آندایز

وجود دارد که عبارتند از:

الف: آندایز نرم

ب: آندایز سخت

الف) آندایز نرم

در انداز نرم ولتاژ مورد نیاز برای ساخت آرایه‌های منظم توسط اسیدهای مختلف مقدار بهینه شدیدی دارد که به ترتیب عبارتند از: ۲۵ ولت برای اسید سولفوریک، ۴۰ ولت برای اگزالیک اسید و ۱۹۵ ولت برای فسفریک اسید.

فرایر از این ولتاژها حفره‌های نامنظم ایجاد می‌کند. در این روش سرعت حفاری در قالب پایین است و جهت به دست آوردن نظم آرایه‌ای مناسب نیاز به انداز دو مرحله‌ای وجود دارد که متعاقباً توضیح داده خواهد شد. مزیت این روش نسبت به روش انداز سخت قابلیت ساخت حفره‌هایی با قطر کوچک‌تر است.

بر حسب اسید مورد استفاده جهت انداز نرم (سولفوریک اسید، اگزالیک، فسفریک) سه رژیم متفاوت، جهت رشد حفره در آلومینا وجود دارد. ویژگی‌های آلومینای حفره‌دار تولید شده توسط اسیدهای فسفریک، اگزالیک و سولفوریک در این انداز به صورت زیر است:

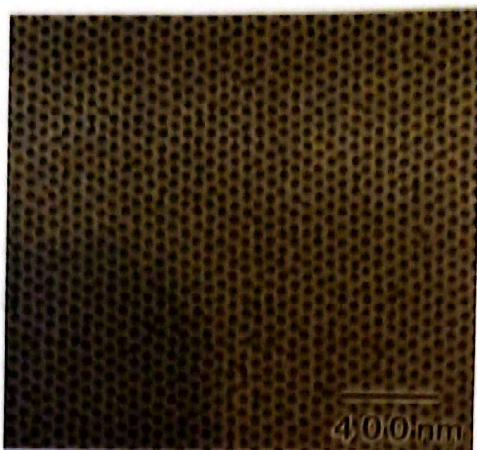
فسفریک اسید: جهت ساخت آرایه‌ای از حفره‌ها با قطر و فاصله بین حفره‌ای بزرگ (۵۰۰ نانومتر) مناسب است. ولتاژ مورد نیاز جهت انداز نسبت به سایر اسیدها بالاتر و در حدود ۱۹۵ ولت است.

اگزالیک اسید: انداز توسط اسید اگزالیک حفره‌هایی با فاصله ی حدودی ۱۰۰ نانومتر ایجاد می‌کند. ولتاژ بهینه مورد استفاده در این حالت حدود ۴۰ ولت می‌باشد.

سولفوریک اسید: انجام یک انداز پایدار توسط اسید سولفوریک بسیار سخت است. ولتاژ مورد استفاده در این اسید نسبت به سایر اسیدها پایین‌تر است و در حدود ۲۵ ولت می‌باشد. فاصله‌ی بین حفره‌ای به دست آمده در این روش تحت شرایط انداز نرم در حدود ۶۳ نانومتر است.

(ب) انداز سخت

جهت استفاده از انداز سخت، ابتدا باید نمونه تحت انداز نرم قرار گیرد. مدت لازم برای این کار باید به حدی باشد که یک لایه از اکسید آلومینیوم به ضخامت حداقل ۴۰۰ نانومتر بر سطح نمونه تشکیل شود. این لایه در اصطلاح لایه محافظتی نامیده می‌شود. سپس ولتاژ انداز به آهستگی و با نرخ $0.5-0.9 \text{ V/s}$ تا ولتاژ هدف که برای اگزالیک اسید در حدود ۱۵۰-۱۰۰ ولت است، افزایش داده می‌شود. تحت این شرایط نظم دوربرد خوبی در حفره‌ها در مدت زمان کوتاهی ایجاد می‌شود.



شکل ۸-۵. تصویر SEM از آلومینای آندیز شده به روش آندایز نرم توسط اسید سولفوریک ۰/۳ مولار تحت ولتاژ ثابت ۲۵ V و در دمای ۱۷ °C.

تشکیل ساختارهای هگزاگونال بسیار منظم با استفاده از دو روش بدست می‌آید:

(۱) ماسودا^۱ و فوکودا^۲ فرایند آندایز دو مرحله‌ای را در سال ۱۹۹۵ به کار بردند. در این روش در ابتدا ورقه آلومینیوم در محلول الکترولیت اسیدی برای مدت طولانی آندایز می‌شود. در نتیجه ساختارهای کاملاً منظمی تشکیل می‌شود. برای انجام مرحله‌ای بعد، در ابتدا ساختار اکسیدی کاملاً حل شده و بافت هگزاگونال منظم آشکار می‌شود. آندایز مرحله دوم در همان محلول اسیدی انجام می‌شود و حفرات استوانه‌ای هگزاگونال بسیار منظمی ایجاد می‌شود. در نتیجه آندایز اولیه اثر حفره‌ها بصورت طرح هگزاگونال بر روی نمونه باقی می‌ماند. این طرح به عنوان ماسکی عمل می‌کند که اگر نمونه دوباره تحت آندایز قرار گیرد، در زمان کمتری حفره‌ها به آرایش منظمی دست پیدا می‌کنند.

(۲) ورسپهن^۳ و همکارانش از یک مهر برای شکل‌دهی اولیه‌ی ورقه‌ی آلومینیوم استفاده کرده‌اند. در این روش مهری از جنس پیرامید Si_3N_4 با الگوی هگزاگونال بر روی سطح آلومینیوم قرار می‌گیرد. سپس آندایز در محلول اسیدی انجام می‌شود. در نتیجه حفراتی با ساختار هگزاگونال ایجاد می‌شود.

محدودیت اصلی استفاده مستقیم از فیلم آلومینیوم متخلخل، وجود لایه سدی چگال اکسید آلومینیوم است که بستر آلومینیوم را می‌پوشاند (شکل ۸-۶).

رفتار خازن - مقاومت لایه سدی، در هنگام فرایند آندیزاسیون قابل مشاهده است. در نتیجه افت شدید جریانی، ناشی از شارژ دهی و رفتار خازنی لایه سدی رخ خواهد داد.

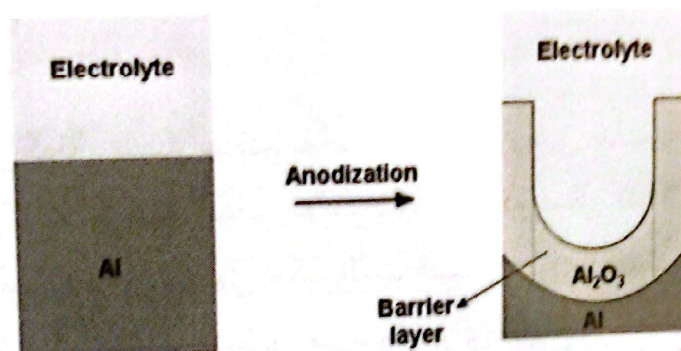
غیر از رفتار خازن - مقاومتی لایه سدی آلومینا، این لایه دارای رفتار یکسوکنندگی نیز می‌باشد. در حقیقت اکسید آلومینا یک ماده نیمه هادی با هدایت پایین است و با توجه به آنکه در شبکه اکسید لایه سدی، در مرز اکسید و الکترولیت کمبود یون‌های Al^{3+} و در مرز میان اکسید و آلومینای کمبود O^{2-} احساس می‌شود. در نتیجه لایه سدی، به صورت یک پیوند

1- Masuda

2- Fukuda

3- Wehrspohn

نیمه‌هادی p-n به عنوان یکسوکننده جریان عمل می‌نماید و به جریان اجازه می‌دهد تنها در یک جهت از لایه سدی عبور نماید. این خاصیت لایه سدی باعث می‌گردد که مواد انباشته شده در نیم واکنش آندی در فرایند الکتروانباشت دوباره به صورت یون به محلول الکتrolیت باز نگردند. ضخامت لایه سدی (D_B) با پتانسیل مورد استفاده متناسب است (پتانسیل به کار رفته $\times D_B = 1/2 \text{ nm/V}$). در نتیجه ضخامت لایه سدی در ولتاژهای بسیار زیاد افزایش می‌یابد و یک مانع برای نشست الکتروشیمیایی مناسب بر روی حفرات محسوب می‌شود.



شکل ۸-۶. طرح شماتیکی لایه سدی ایجاد شده در فرایند آندایز آلومینیوم

با توجه به ویژگی‌های توصیف شده برای اکسید آلومینا و لایه سدی جهت استفاده از قالب اکسید آلومینا برای ساخت نانوسیم به روش الکتروانباشت شیمیایی (DC یا AC) اصلاح قالب (افزایش قطر حفره و نازک سازی لایه سدی) قبل از الکتروانباشت ضرورت می‌یابد و در نتیجه معمولاً در ولتاژهای بالا به فرایند نازک‌سازی نیاز است.

به طور کلی با نازک کردن لایه سدی نرخ، کیفیت، همگنی انباشت و حتی درصد پرشدگی حفره‌ها بهبود می‌یابد. برای نازک کردن لایه سدی از سه روش زیر و یا ترکیبی از آن‌ها می‌توان استفاده نمود:

الف) سونش شیمیایی توسط اسید فسفریک:

با استفاده از فرایند سونش شیمیایی توسط اسید فسفریک می‌توان لایه سدی را نازک نمود که البته این کار افزایش قطر حفره‌ها را در پی خواهد داشت.

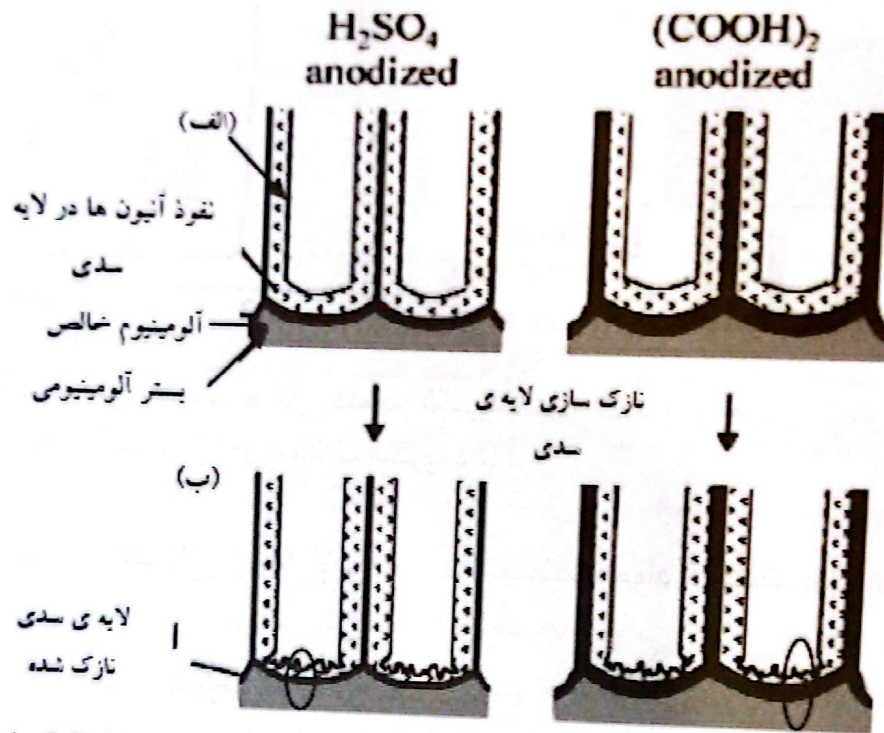
ب) سونش توسط یون‌های گاز آرگون:

در این فرایند یون‌های آرگون شتابدار شده، تحت زاویه خاصی به نمونه تابیده می‌شود که در نتیجه با سائیده شدن سطح اکسید، ضخامت لایه سدی نیز کاهش می‌یابد. از معایب این روش باید به کوتاه شدن ارتفاع حفره‌ها اشاره نمود که به خاطر تراشیده شدن همگن سطح لایه اکسید صورت می‌پذیرد.

ج) روش آندایز غیر تعادلی:

اگر طی فرایندی چند مرحله‌ای ولتاژ اعمالی کاهش یابد، کف حفره‌ها شاخه شاخه می‌شود و در نتیجه از ضخامت لایه سدی کاسته می‌شود.

نیلسچ^۱ و همکارانش از روش زیر برای کاهش ضخامت لایه سدی استفاده کرده‌اند. آن‌ها بوسیله محلول شیمیایی و نیز کاهش جریان، ضخامت لایه سدی را کاهش دادند. ابتدا غشا را در محلول اگزالیک اسید در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار دادند. در نتیجه ضخامت لایه سدی کاهش یافته و قطر حفرات افزایش می‌یابد. در مرحله بعد آندایز در دمای ۲ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد و جریان به کار رفته کاهش می‌یابد. تحت این شرایط ضخامت لایه سدی کم می‌شود. چوی^۲ و همکارانش روش فوق را بهینه‌سازی کرده‌اند. آن‌ها از فسفریک اسید به جای اگزالیک اسید استفاده کرده‌اند.



شکل ۸-۷. مقایسه نازک‌سازی لایه سدی توسط سولفوریک اسید و اگزالیک اسید

نوع اسید مورد استفاده، ولتاژ نهایی نازک‌سازی، سرعت کاهش ولتاژ در مرحله نازک‌سازی از جمله مهم‌ترین عواملی هستند که تاثیر مستقیمی در ویژگی‌های الکتریکی لایه سدی دارند. شکل (۸-۷) تاثیر نوع اسید را نشان می‌دهد که طی آن با استفاده از اسید سولفوریک و اسید اگزالیک نازک‌سازی انجام می‌شود. مشاهدات تجربی نشان می‌دهد که نازک‌سازی با استفاده از اسید سولفوریک لایه سدی نازک‌تری نسبت به اگزالیک اسید ایجاد می‌کند. اما در عوض خلوص لایه سدی به هنگام استفاده از اگزالیک اسید بیشتر است.

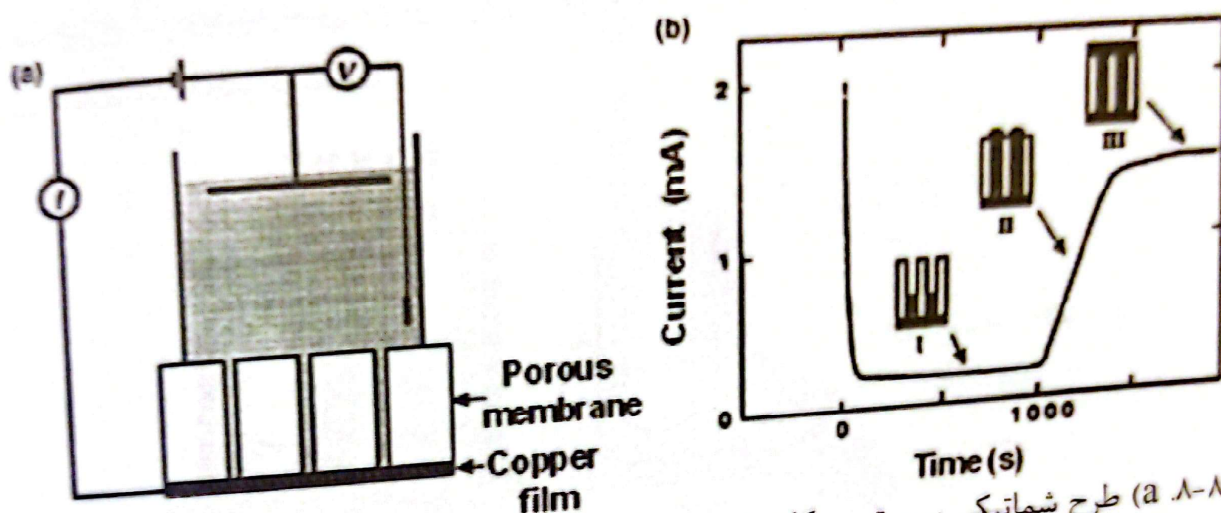
۸-۳-۲. پر کردن حفره‌ها به روش الکتروانپاشت شیمیایی

برای نشست نانومواد در درون حفرات باید از سل الکتروشیمیایی استفاده کرد. شکل (۸-۸a) سیستم معمولی رشد نانوسیم‌ها در درون قالب را نشان می‌دهد. قالب به عنوان کاتد است. همچنین در تماس با محلول الکترولیت قرار می‌گیرد. هنگامی که یک جریان الکتریکی برقرار

1- Nielsch

2- Choi

می‌شود. کاتیون‌ها از طریق کانال‌ها و حفرات موجود به سمت کاند نفوذ می‌کنند و در نتیجه نانوسیم از پایین قالب، شروع به پر شدن می‌کند. همچنین شکل (۸-۸b)، چگالی جریان را در مراحل مختلف نشست و هنگامی که میدان الکتریکی ثابت است، نشان می‌دهد. جریان تا هنگامی که حفرات کاملاً پر نشده باشند، تغییر محسوسی نمی‌کند. در یک لحظه جریان به سرعت افزایش می‌یابد. این پدیده به دلیل افزایش تماس کاند با محلول الکترولیت است.



شکل ۸-۸. (a) طرح شماتیکی سیستم به کار رفته در الکتروانباشت. (b) نمودار جریان - زمان برای سیستم Ni در حفراتی با قطر ۶۰ nm به همراه مراحل مختلف الکتروانباشت.

به لحاظ شکل پتانسیل اعمالی، سه روش جهت انباشت مواد مختلف در داخل آلومینای حفره‌دار وجود دارد.

- الف: انباشت بوسیله ولتاژ مستقیم.
- ب: انباشت بوسیله ولتاژ متناوب.
- پ: انباشت بوسیله ولتاژ پالسی.

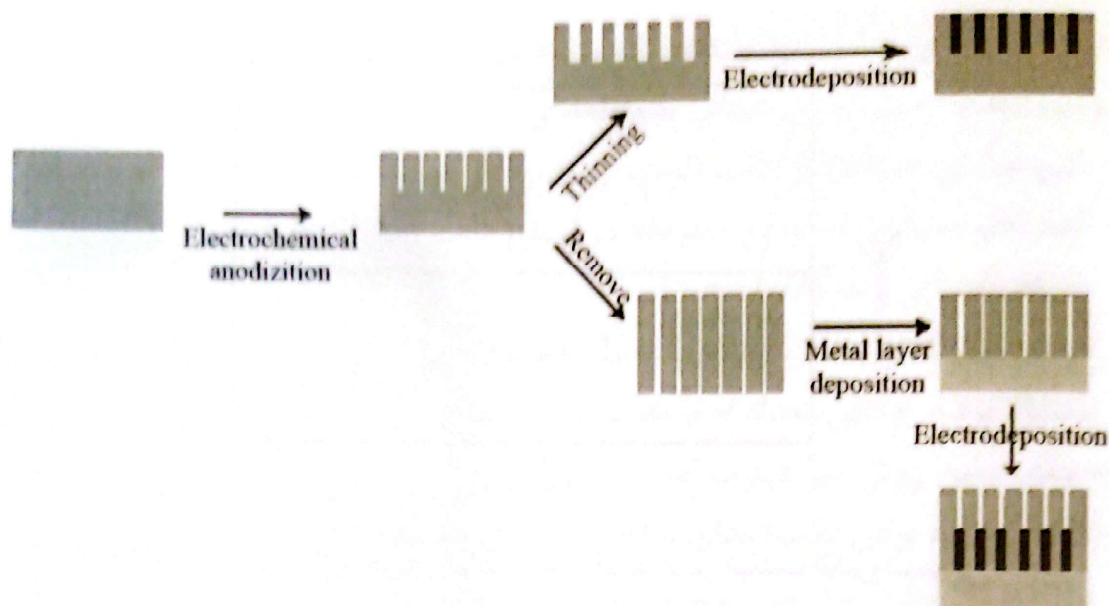
۸-۳-۱. انباشت الکتروشیمیایی بوسیله ولتاژ مستقیم

به طور کلی دو روش جهت انباشت توسط ولتاژ مستقیم وجود دارد.

- الف: انباشت بدون اعمال نازک سازی لایه سدی
- ب: انباشت با نازک سازی لایه سدی

روش اول: ابتدا آلومینیوم و لایه سدی تحت سونش برداشته می‌شوند. سپس یک لایه رسانا

مانند نقره بر روی حفره‌های باز شده کشیده می‌شود و آنگاه انباشت، با ولتاژ مستقیم انجام می‌شود. اساساً این روش در قالب‌هایی مورد استفاده است که حفره‌ها از دو طرف باز هستند و امکان عبور جریان مستقیم وجود دارد.

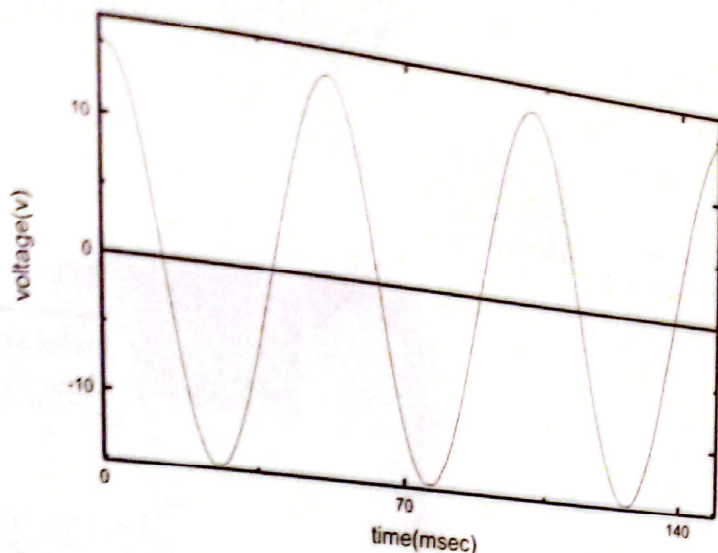


شکل ۸-۹. مراحل ساخت نانوسیم به روش انباشت الکتروشیمیایی با استفاده از ولتاژ مستقیم در آلومینای حفره‌دار.

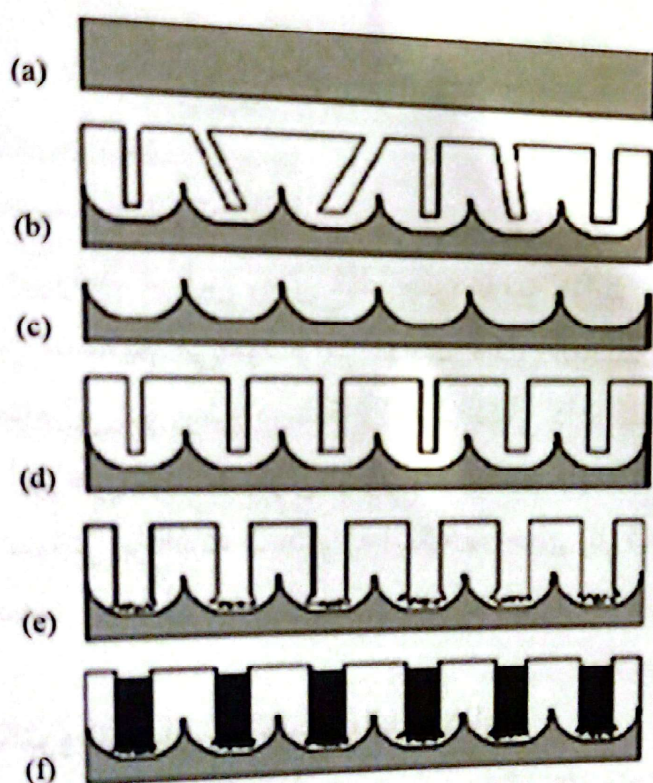
روش دوم: لایه سدی تحت سونش توسط اسید فسفریک برداشته می‌شود به طوری که کف حفره‌ها به فلز آلومینیوم می‌رسد. در این روش قطر حفره‌ها نیز افزایش می‌یابد. عدم وجود لایه سدی موجب عبور جریان مستقیم می‌شود و در نهایت امکان انباشت DC را میسر می‌سازد. طرح شماتیکی مراحل انجام این دو روش در شکل (۸-۹) نشان داده شده است. وجود لایه سدی مانع از این می‌شود که بتوان از ولتاژ مستقیم جهت انباشت استفاده کرد. لذا باید یا لایه سدی تحت سونش برداشته شود و یا اینکه به حدی نازک شود که بتواند جریان مستقیم را از خود عبور دهد.

۸-۳-۲. انباشت الکتروشیمیایی بوسیله ولتاژ متناوب

دومین روش شامل استفاده از ولتاژ متناوب است. در این روش علی‌رغم نازک‌سازی لایه سدی امکان عبور جریان مستقیم وجود ندارد و زمانی که از ولتاژ متناوب استفاده می‌شود، لایه سدی به عنوان خازن الکتrolیتی نشت‌دار و یکسوکننده عمل می‌کند و موجب عبور جریان به صورت تقریباً یک طرفه می‌شود. در شکل (۸-۱۰) نمونه‌ای از ولتاژ متناوب و جریان الکتریکی انباشت متناظر با آن نشان داده شده است. این روش جهت ساخت نانوسیم‌هایی با ساختار بلوری خوب نیاز به بهینه‌سازی پارامترهای انباشت دارد. همچنین این روش قابلیت کم‌تری در اعمال کنترل بر روی ویژگی‌های نانوسیم‌ها دارد. در شکل (۸-۱۱) مراحل ساخت نانوسیم‌های فلزی به روش الکتروانباشت متناوب به طور شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۸-۱۰. نمونه‌ای از ولتاژ و جریان انباشت مورد استفاده در انباشت الکتروشیمیایی متناوب.



شکل ۸-۱۱. مراحل انباشت الکتروشیمیایی با استفاده از ولتاژ متناوب یا پالسی به وسیله نازک‌سازی لایه سدی.

۸-۳-۲-۳. انباشت بوسیله ولتاژ پالسی

در روش تناوبی یون‌ها در نیمه کاتدی احیا می‌شوند در نتیجه از مقدار یون‌های درون حفره کاسته می‌شود و در ضمن مدت زمان نیمه آندی نیز برای جبران کمبود یون‌های فلز کافی نخواهد بود. بنابراین ساختار کاملاً یکنواخت حاصل نخواهد شد. در روش پالس به غیر از دو نیمه کاتدی و آندی یک مدت زمان تاخیر در نظر گرفته می‌شود که در این مدت زمان پتانسیل قطع می‌شود و یون‌ها به درون حفره‌ها نفوذ می‌نمایند. به این دلیل ساختار یکنواخت‌تری در انباشت پالسی حاصل می‌گردد و نرخ انباشت سرتاسر لایه نشانی تغییر نخواهد کرد. در طراحی پالس، دامنه پالس کاتدی را می‌توان مقدار بزرگی در نظر گرفت تا نرخ هسته‌زایی در کف حفره‌ها افزایش یابد و درصد پرشدگی حفره‌ها و یکنواختی طول آن‌ها بهبود

یابد. با تغییر طراحی پالس توانسته‌اند نانوسیم‌هایی با ساختارهای بلوری متفاوت تولید کنند. حتی توانسته‌اند با تغییر پالس اعمالی نانولوله‌های فلزی را در درون حفره‌های آلومینا بسازند. به طور کلی مزایای استفاده از قالب آلومینای حفره‌دار نسبت به سایر روش‌ها عبارت است از:

الف: نظم بسیار زیاد توزیع حفره‌ها در سطح قالب (هگزاگونال)

ب: هم‌راستایی حفره‌ها

پ: قابلیت کنترل قطر، ارتفاع و فاصله حفره‌ها

ت: بالا بودن چگالی تعداد حفره‌ها بر واحد سطح

از جمله معایب این روش نیز عبارت است از:

الف: پیچیده بودن تکنیک‌های ساخت آرایه‌ای منظم از حفره‌ها

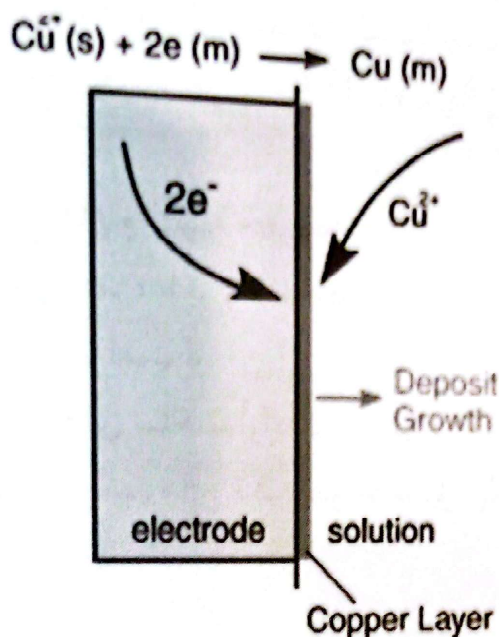
ب: مشکل بودن ساخت نانوسیم‌های تک بلور به دلیل پارامترهای زیادی که در فرایند انباشت دخالت دارند.

۸-۳-۳. ساخت نانومواد دوبعدی (فیلم نازک)

رسوب گذاری الکتریکی برای ساخت مواد پوشش داده شده با لایه نازکی از فلزات به طریق الکتریکی استفاده می‌شود. با استفاده از قانون فارادی در الکترولیز می‌توان با کنترل دقیق تعداد الکترون‌های منتقل شده وزن ماده منتقل شده را بدست آورد. طبق این قانون تعداد مول‌های محصول تشکیل شده از طریق جریان الکتریکی به طور مستقیم با تعداد مول‌های الکترون‌های به کار رفته در آزمایش متناسب است. مقدار الکتروسیته عبور کرده برابر با مقدار جریان الکتریکی بر حسب آمپر ضرب در زمان عبور الکتروسیته بر حسب ثانیه است. ثابت فارادی F (کولن $F=96485$) عبارتست از مقدار بار الکتریکی به ازای یک مول از الکترون‌ها (یک مول الکترون $= 96485$ کولن) بنابراین تعداد مول‌های الکترون برابر است با بار الکتریکی به کار رفته تقسیم بر ثابت فارادی (Q/F) برای مثال هرگاه جسمی با جرم ۵ گرم از جنس فلز مس از طریق عبور جریان الکتریکی پوشش داده شود و یون‌های Cu^{2+} را به فلز مس احیا شود، به $10^{-2} \times 7/868$ مول از فلز مس نیاز است. همچنین در صورتیکه یون‌های Cu^{2+} احیا شده باشند، به $10^{-2} \times 7/868 \times 2$ مول الکترون نیاز است. $15/4 \times 1/52$ کولن یا $4/2$ آمپر برای یک ساعت مقدار الکتروسیته لازم برای انجام این واکنش می‌باشند.

هرگاه سطح این جسم به اندازه ۲ مترمربع پوشش داده شود هر مترمربع از آن شامل $2/5$ گرم مس خواهد بود. بنابراین هر نانومتر مربع از آن شامل $1023/1018 \times 0.237$ اتم‌های مس (Cu) خواهد بود. چنانچه سطح کاملاً مسطح باشد، آنگاه با داشتن قطر یک اتم مس محاسبه ضخامت یا ارتفاع و تعداد اتم‌ها در یک لایه مس بایستی امکان پذیر می‌باشد، اما در عمل سطح ناهموار است و کاملاً مسطح نیست. در نتیجه یک ضریب پوشش لازم است در محاسبات وارد شود که به ناهمواری جذر میانگین مربع شده یا ناهمواری میانگین نسبت داده شود. شکل (۸-۸)

(۱۲) رسوب گذاری الکتریکی فلز مس را بر روی الکترود مناسب و تشکیل لایه نانومتری از جنس مس نشان می دهد.



شکل ۸-۱۲. رسوب گذاری الکتریکی لایه نازک مس بر روی الکترود کاتد.

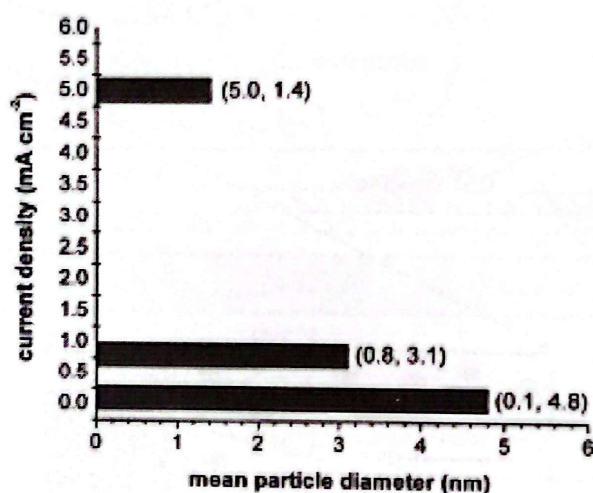
در فرایند نانو، هدف عبارت است از پوشش دادن یک یا چند لایه فوق العاده نازک بر روی یک سطح که از طریق رسوب گذاری الکتریکی و در مسیری کنترل شده این کار انجام می گیرد. یکی از مهم ترین ویژگی های فرایند رسوب دهی الکتریکی، تک مرحله ای بودن آن است. به این معنی که پس از اجرای فرایند نیاز به هیچ یک از فرایندهای فرآوری بعدی مانند فشرده سازی ندارد.

فرایند رسوب دهی الکتریکی تنها محدود به تولید پوشش های نانو بر روی تجهیزات و قطعات تولیدی نیست. این فرایند می تواند به طور گسترده ای برای تولید پوشش محصولات با ارزشی از قبیل فویل های بسیار نازک، سیم، ورق و غیره با اشکال پیچیده مورد استفاده قرار گیرد. خواص بهبود یافته این پوشش ها از قبیل: سختی بالاتر، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر خوردگی، عدم تغییر در اشباع مغناطیسی و خواص قابل پیش بینی نظیر خواص الاستیک پوشش های الکتریکی، پوشش های نانوساختار را به عنوان بهترین کاندیدا برای کاربردهایی نظیر مقاومت به سایش کمتر، تجهیزات مغناطیسی موجود در ضبط صوت، اتصالات الکتریکی، پوشش های جایگزین کروم و کادمیوم در صنعت اتومبیل مطرح می نماید.

۸-۳-۴. ساخت نانو ذرات

این روش اگرچه به طور گسترده ای انجام نمی شود اما ممکن است که تهیه نانو ذرات فلزی به روش کاهش الکتروشیمیایی نیز انجام شود. این روش به وسیله ریتز^۱ گسترش یافت. در این

روش از یک آند انحلال پذیر فلزی استفاده می شود و سپس نمک فلز واسطه در کاتد احیا می شود. (معمولاً کاتد از جنس Pt است). واکنش باید در حضور پایدارکننده های مانند نمک تتراآلکیل آمونیوم انجام شود در غیر این صورت تمام ذرات فلز بر روی سطح کاتد می نشینند. در آزمایشات اصلی ریتز، فلز Pt از محلول 0.1M تترااکیل آمونیوم برمید که در مخلوط ۴:۱ از استونیتریل - THF حل شده است، رسوبگیری می شود. این آزمایشات در چگالی جریان 0.1 mA/cm^2 با ولتاژ ۱ ولت انجام می شود. اندازه ذرات بدست آمده در حدود ۴/۸ نانومتر است که پس از سرریز کردن محلول و خشک کردن رسوب بدست آمده می توان آن را در تولوئن و یا THF دوباره پراکنده ساخت (شکل ۸-۱۳). تحقیقات نشان می دهد که با افزایش دانسیته جریان اندازه ذرات کاهش می یابد. به عنوان نمونه ذرات با اندازه ۱/۴ نانومتر با چگالی جریان 5 mA/Cm^2 بدست آمده است.



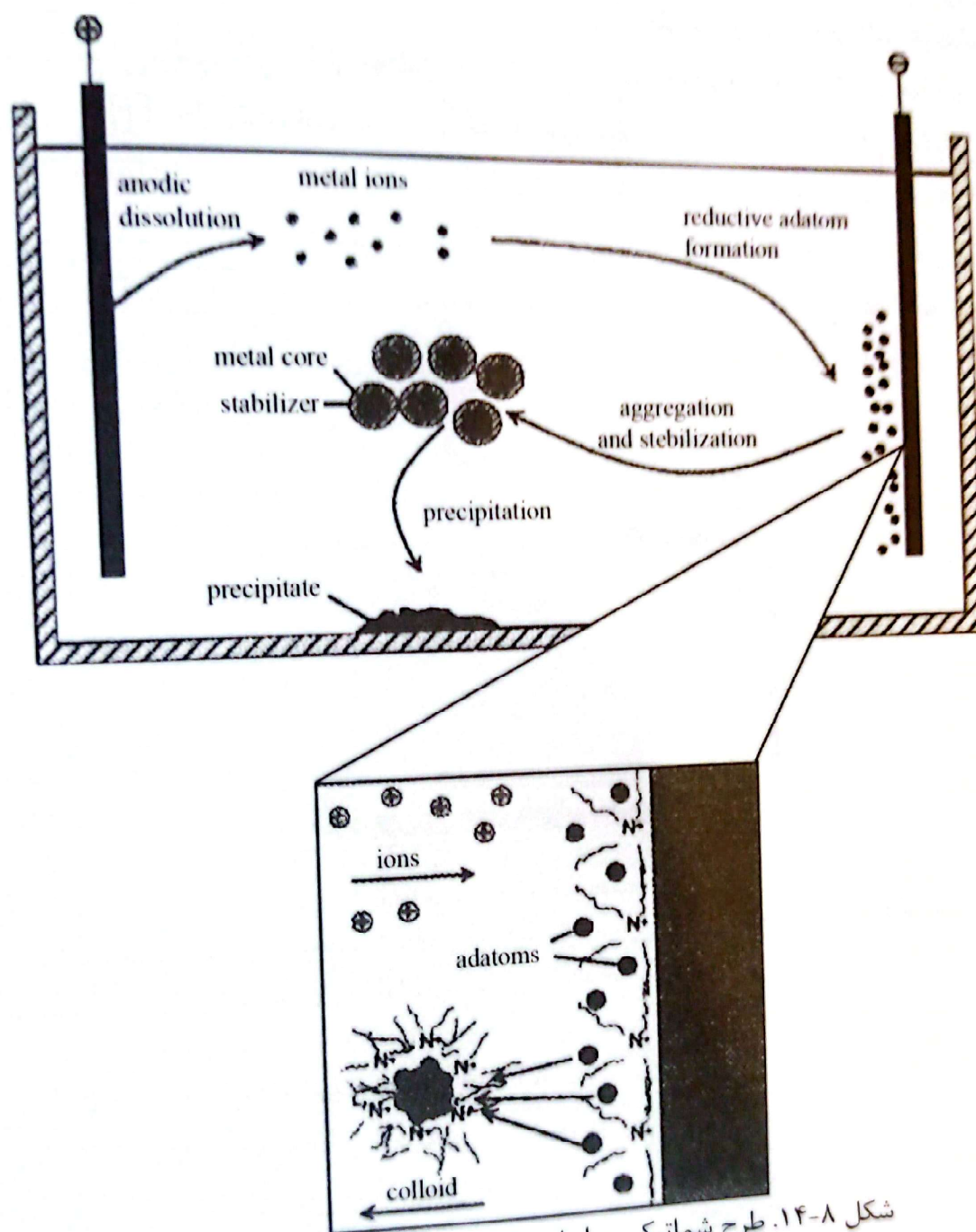
شکل ۸-۱۳. متوسط قطر ذرات به صورت تابعی از دانسیته جریان برای خوشه های Pd است که به روش الکتروشیمیایی از محلول استونیتریل - THF رسوبگیری شده است.

این روش شامل پنج مرحله است (شکل ۸-۱۴):

- ۱) اکسایش آند توده ای از جنس فلز مناسب
- ۲) مهاجرت یون های فلزی به کاتد
- ۳) احیا یون های فلزی و تشکیل اتم های فلزی در کاتد
- ۴) هسته زایی و رشد ذرات فلزی
- ۵) جلوگیری از فرایند رشد و پایدارسازی نانوذرات بوسیله عوامل محافظت کننده ای مانند آمین های نوع چهارم

در روش الکتروشیمیایی، ناخالصی کمی بوجود می آید و نیز محصولات به راحتی از رسوبات تشکیل شده جدا می شود. همچنین می توان با تغییر چگالی جریان الکتروسیته، ذراتی با اندازه دلخواه تهیه کرد. با افزایش چگالی جریان، اندازه ذرات کاهش می یابد. همچنین اندازه ذرات می تواند به وسیله تغییر فاصله بین الکترودها، زمان واکنش، دما و یا قطبیت حلال کنترل شود. با استفاده از این روش نانوذرات فلزی Pd, Ni, Co, Fe, Ti, Ag و Au ساخته شده اند. همچنین آلیاژهای دوفلزی مانند Pd-Ni, Fe-Co و Fe-Ni را می توان بوسیله استفاده همزمان

از آند فلز مناسب و یا با استفاده از دو یون که یکی به عنوان آند و دیگری به عنوان نمک فلز حل شده تهیه کرد.



شکل ۸-۱۴. طرح شماتیکی مراحل مختلف روش احیا الکتروشیمیایی

پاسکال^۱ و همکارانش نانوبلورهای مگه‌میت با اندازه ۳-۸ نانومتر با استفاده از الکتروکود Fe در محلول آبی حاوی DMF و سورفکتانت‌های کاتیونی تهیه کرده‌اند. رودریگوز - سانچز^۲ از این روش برای ساخت نانو ذرات نقره با اندازه ۲-۷ نانومتر استفاده کرده‌اند. سل مورد استفاده به صورت زیر است:

Ag | 0.1M tetrabutylammonium bromide in acetonitrile | Pt

۳۰۴

نانوشیمی

فصل هشتم: روش احیا الکتروشیمیایی

واکنش در پتانسیل ۱/۳۵ تا ۰/۱۵- ولت در ۵۰۰ mV/s برای ۵ دقیقه انجام شده است. اگر از محلول Ag^+ نیز برای محافظت الکترولیت نقره استفاده شود نانومیله‌های Ag بدست می‌آید. در جداول (۸-۱) و (۸-۲) نانوذرات تهیه شده با این روش خلاصه شده است.

جدول ۸-۱. نانوذرات فلزی تهیه شده بوسیله احیا الکتروشیمیایی نمک‌های مربوطه

نمک فلزی	قطر ذرات (nm)
$PtCl_2$	۲/۵
$PtCl_2$	۵/۰
$RuCl_3.H_2O$	۲/۵
$RuCl_3.H_2O$	۳/۵
$OsCl_3$	۲/۰
$Pd(OAc)_2$	۲/۵
$Mo_2(OA)_4$	۵/۰
$PtCl_2+RuCl_3.H_2O$	۲/۵

جدول ۸-۲. نانوذرات فلزی دوتایی که بوسیله ترکیب روش‌های اکسایش آن‌دی و احیا نمک تهیه شده‌اند.

قطر ذرات (nm)	نمک فلزی	آند
۳/۰	$PtCl_2$	Sn
۲/۵	$Pd(OAc)_2$	Cu
۳/۵	$PtCl_2$	Pd

۸-۴. نتیجه‌گیری

روش الکتروشیمی داری مزایایی از قبیل موارد زیر می‌باشد:

- ◀ هزینه کم
- ◀ دمای مناسب جهت انجام آزمایش
- ◀ مصرف انرژی کم
- ◀ استفاده از محلول‌های ارزان قیمت
- ◀ استفاده از ترکیبات با عدم آلاینده‌گی یا همراه با آلاینده‌گی کم برای محیط‌زیست
- ◀ قابل کنترل بودن شرایط انجام آزمایش
- ◀ چگال بودن نانومواد تشکیل شده
- ◀ ساخت انواع نانوساختارها از قبیل نانوذرات، نانوسیم و فیلم نازک
- برخی از معایب این روش عبارتند از:
- ◀ لزوم استفاده از زیرلایه اولیه در اغلب موارد
- ◀ لزوم حذف زیر لایه (نازک‌سازی) و در نتیجه افزایش مراحل واکنش
- ◀ عدم دسترسی به مورفولوژی‌های کروی در مواردی که از زیر لایه استفاده می‌شود
- ◀ سمی بودن الکترولیت‌های مورد استفاده

❖ عدم کارایی در تولید موادی که پتانسیل احیا آنها بالاست
❖ مشکل بودن هماهنگ کردن پتانسیل احیا، در ساخت آلیاژها و یا فلزات دوتایی