تولید نانوساختارهای اکسید فلزی به‌روش الکترواکسیداسیون

ایرج کاظمی‌نژاد

گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز

مقدمه

با رشد فزاینده و چشمگیر فناوری نانو در دهه‌های اخیر، این حوزه از علم توجه بسیاری از دانشمندان و پژوهشگران عرصه‌های گوناگون علمی و فنی را به خود معطوف داشته است. دانش و صنعت مغناطیس نیز یکی از شاخه‌های بسیار مهم با توان کاربرد بسیار بالا در عرصه‌های مختلف علمی و صنعتی، زیست محیطی و پزشکی است که با نفوذ فناوری نانو دستخوش تغییراتی بسیار شگرف گردیده است. با وجود پژوهش‌های صورت گرفته‌ی فراوان و حصول پیشرفت‌های بسیار بزرگ در زمینه‌ی نانومغناطیس، این شاخه از علم هنوز دارای قابلیت بسیار برای توسعه‌ی بیشتر می‌باشد.

به دلیل جذابیت و اهمیت کاربردی فراوان نانوذرات مغناطیسی، تاکنون پژوهشگران زیادی تلاش خود را بر روی تحقیقات گسترده، به منظور دستیابی به شیوه‌های مناسب‌تر ساخت این نانوذرات و بررسی ویژگی‌های گوناگون آن‌ها متمرکز نموده‌اند. توسعه و گسترش هر چه بیشتر روش‌های

ساخت این نانوذرات با هدف تولید ذراتی با ساختار، اندازه و شکل معین و توزیع مناسب از محورهای مورد بحث محققین در سالیان اخیر به شمار می‌آید.

از جمله کاربردهای بسیار متنوع و گسترده‌ی این نانوذرات می‌توان به استفاده از آن‌ها در پزشکی به عنوان نانوحامل‌های دارو به منظور انتقال هدفمند و کنترل شده‌ی عوامل درمانی به موضع بیمار، در ابزارها و وسایل الکترونیکی و اپتوالکترونیکی، در ذخیره‌سازی اطلاعات در حافظه‌ها و ضبط-کننده‌های مغناطیسی، در حسگرهای زیستی و نیز به عنوان کاتالیزگر در محیط‌های شیمیایی، به عنوان جاذب فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی و معدنی محیط زیست در فرآیندهای جداسازی، پاک‌سازی و تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی، در تولید سیالات مغناطیسی و جوهرهای چاپ اشاره کرد.

از بین روش‌های مختلف ارائه شده برای ساخت این نانوساختارها، روش‌های مبتنی بر سیستم‌ها و فرآیندهای الکتروشیمیایی مانند الکتروانباشت[1] و الکترواکسیداسیون[2] به عنوان گزینه‌هایی مناسب مطرح می‌باشند. از مزایای این روش‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها می‌توان به سادگی، ارزانی، انعطاف‌پذیری بالا در شرایط متعارفی، تمیزی سازوکار، عدم نیاز به سیستم‌های پیچیده‌ی تحت خلا و امکان کنترل مناسب اندازه‌ی نانوساختارها با تنظیم عوامل مؤثر بر سیستم آزمایشگاهی اشاره کرد.

[1] Electrodeposition
[2] Electro-oxidation

آشنایی با روش‌های الکترواناباشت و الکترواکسیداسیون

علم الکتروشیمی به مطالعه‌ی پدیده‌هایی می‌پردازد که در نتیجه‌ی تماس یک هدایت کننده‌ی الکترونی (فلز، نیم‌فلز، یا نیم‌رسانا) و یک هدایت‌کننده‌ی الکترولیتی رخ می‌دهد.

واکنش‌های الکتروشیمیایی به بخش عمده‌ای از فرآیندهای مبادله‌ی الکترون اطلاق می‌شوند که در سطح مشترک الکترود و محلول انجام می‌گیرند. به عبارتی از واکنش‌های مبادله‌ی الکترونی که بین یک بستر رسانا و یک گونه‌ی محلول انجام می‌گیرند با نام واکنش‌های الکتروشیمیایی یاد می‌شود و می‌توان آن‌ها را به عنوان زیربنای اکثر روش‌های الکتروشیمی تجزیه در نظر گرفت. اجرای واکنش‌های الکتروشیمیایی در مجموعه‌ای بنام سلول الکتروشیمیایی امکان‌پذیر است. در هر سلول دو واکنش آندی و کاتدی به طور هم‌زمان انجام می‌گیرند و اجرای یکی از آن دو بدون انجام دیگری ممکن نمی‌باشد. برای اجرای تمام روش‌های الکتروشیمیایی، تشکیل سلولی شامل محلول الکترولیت و حداقل دو الکترود ضروری است.

الکترولیت محلولی رسانا است که فضای درون سلول الکتروشیمیایی را در بر گرفته است و الکترودها درون آن شناور می‌باشند. واکنش‌های الکتروشیمی با اعمال یک اختلاف پتانسیل بین الکترودهای موجود در محلول الکترولیت آغاز می‌گردد. عبور جریان در الکترولیت با تجزیه‌ی الکتروشیمی و انتقال مواد حل شده (یون‌ها) همراه است.

الکترودها اجزای رسانایی هستند که نقش واسطه را در انتقال الکترون به هنگام وقوع واکنش‌های الکتروشیمیایی ایفا می‌کنند. هر الکترودی که بتواند در نقش دهنده‌ی الکترون عمل کند، در سطح آن واکنش احیاء یا کاهش انجام می‌گیرد. چنین الکترودی را بنا به قرار داد کاتد (الکترود کار) می‌نامند. الکترودی که بتواند نقش گیرنده‌ی الکترون را ایفا کند، جایگاه واکنش اکسیداسیون یا اکسایش بوده و آند نامیده می‌شود. از این رو واکنش الکتروشیمیایی اکسیداسیون را بنام واکنش آندی نیز می‌نامند.

ایجاد میدان الکتریکی در یک الکترولیت باعث می‌شود یون‌ها که دارای بار الکتریکی هستند به حرکت درآمده و ذرات مثبت (کاتیون‌ها) در جهت جریان و ذرات منفی (آنیون‌ها) در خلاف جهت قراردادی جریان حرکت کنند و هدایت الکتریکی محلول را تأمین کنند. انتقال مواد باعث می‌شود غلظت محلول الکترولیت تغییر کند و از طرفی در سطح الکترودها تغییرات قابل مشاهده مانند متصاعد شدن گاز، رسوب کردن یک جسم جامد و ... مشاهده گردد. این الکترودها نباید هیچ‌گونه تمایلی به انجام واکنش شیمیایی با محلول داشته باشند و شکل و جنس آن‌ها متناسب با روش به کار رفته فرق می‌کند.

واکنش الکترودی یک فرآیند شیمیایی غیرهمگن است که شامل انتقال الکترون‌ها به سطح یا از سطح الکترود می‌شود. هر واکنش الکتروشیمیایی حداقل با مشارکت دو پدیده‌ی انتقال ماده و انتقال بار انجام می‌گیرد و سرعت کلی واکنش الکترودی را نیز غالباً یکی از این دو پدیده تعیین

می‌کند. واکنش‌های الکترودی عموماً ساده نبوده و ممکن است حداقل شامل چندین مرحله‌ی اساسی باشند.

الکترواناباشت یک روش چندمنظوره برای ساخت مواد نانوبلورین مانند نانولایه‌ها، نانوسیم‌ها و نانوذرات است. در این روش علاوه بر دو الکترود آند و کاتد، استفاده از الکترود سومی به نام الکترود مرجع برای تنظیم پتانسیل سیستم ضروری است.

اضمحلال و تخریب شبکه‌ی بلوری و سطوح فلزات بر اساس فرآیندهای الکتروشیمیایی را خوردگی الکتروشیمیایی می‌نامند. در این نوع خوردگی فلز خورده شونده در نقش آند عمل کرده و طی فرآیند خوردگی اکسید می‌شود. محصول این فرآیند یک فاز جامد رسوبی است. عبارت تبلور الکتروشیمیایی در توصیف این گونه فرآیندها به کار می‌رود. فرآیند الکترواکسیداسیون از نوع خوردگی و تبلور الکتروشیمیایی است که در آن الکترولیت محلولی آبی و رسانا و الکترودها غالباً از جنس فلز می‌باشند. پس از اعمال پتانسیل مورد نیاز به سلول، فرآیند کاهش آب در سطح کاتد رخ داده و آب به یون هیدروکسید و هیدروژن احیا می‌گردد. هم‌زمان با فرآیندهای کاتدی، واکنش‌های اکسایش و خوردگی فلز مورد نظر نیز در سطح آند انجام می‌پذیرند. در نهایت گونه-های یونی تولید شده در سطح کاتد و آند با یکدیگر وارد واکنش شده و رسوب جامد اکسید فلزی را در محلول الکترولیت تولید می‌نمایند.

از جمله تفاوت‌های موجود سیستم الکترواناباشت با الکترواکسیداسیون در ساخت نانوذرات،

(علاوه بر تعداد الکترودهای مورد نیاز) می‌توان به نحوه‌ی شکل‌گیری نانوذرات در سلول‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده در الکترونباشت و الکترواکسیداسیون اشاره کرد. در روش الکترونباشت ذرات بر روی یک بستر زیرلایه در الکترود کار انباشته می شوند، در حالی که در روش الکترواکسیداسیون ذرات درون محلول شناور بوده و با یک عامل پایدارساز موجود در محلول الکترولیت پوشش داده می‌شوند. در نتیجه در روش الکترواکسیداسیون محصول نهایی واکنش‌های الکتروشیمیایی به صورت پودر خواهد بود. نکته‌ی قابل ذکر دیگر این است که در روش الکترونباشت یون‌های فلزی مورد نیاز برای انباشت از طریق انحلال مواد شیمیایی در محلول الکترولیت تامین خواهند شد، در حالی که در روش الکترواکسیداسیون از یون‌های فلزی آزاد شده از سطح آند استفاده می‌گردد.

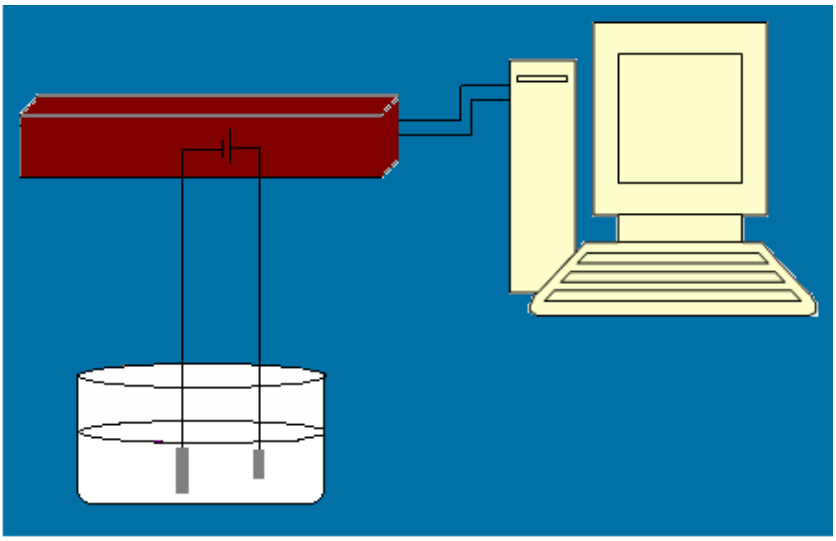
روش الکترواکسیداسیون در ساخت نانوذرات اکسید آهن

به منظور ساخت نانوذرات اکسید آهن به روش الکترواکسیداسیون، دو الکترود آند و کاتد از جنس فلز آهن با خلوص بالا و نیز محلولی آبی و رسانا محتوی عامل پایدارساز به عنوان محلول الکترولیت مورد نیاز است. ماده‌ی پایدارساز موجود در محلول الکترولیت در نقش عامل ممانعت‌کننده از کلوخه‌ای شدن و تجمع ذرات و کنترل‌کننده‌ی اندازه‌ی آن‌ها ایفای نقش می‌کند. پایدارسازها معمولاً ترکیباتی آلی هستند که از گروه‌های آب‌دوست که نقش دم و دنباله را دارد و

گروه‌های آب‌گریز که نقش سر را دارد تشکیل شده‌اند. وجود طبیعت دوگانه، سبب ویژگی‌های خاصی در این مولکول‌ها می‌شود به طوری که می‌توانند در آب حل شده و در سطح مشترک آب - هوا یا بین دو سطح از دو فاز مختلف تجمع یافته و سبب کاهش کشش سطحی شوند.

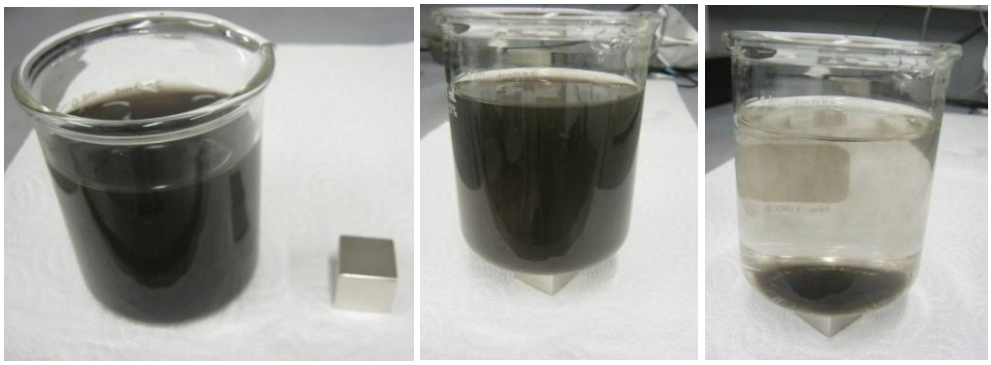
به منظور تهیه‌ی محصولاتی با کیفیت بهتر و خلوص بیشتر، سطوح الکترودها ابتدا با استفاده از سنباده‌ی با دانه‌های ریز به روش مکانیکی و سپس با استفاده از امواج فراصوت سونش کاملاً شستشو و تمیز می شوند. سپس الکترودها ماسک‌گذاری و در سلول الکترواکسیداسیون قرار داده می‌شوند. پس از اعمال پتانسیل، با شروع واکنش‌های الکتروشیمیایی به تدریج با گذشت زمان رسوب نانوذرات اکسید آهن در محلول الکترولیت تشکیل می‌گردد. پس از پایان واکنش‌ها می‌توان رسوب تشکیل شده را با کمک یک آهنربای دائمی جمع آوری و سپس با آب یون‌زدایی شده شستشو داد. مدت زمان لازم برای تشکیل رسوب اکسید آهن تابع عوامل فیزیکی و شیمیایی مؤثر بر سرعت واکنش‌ها است. از جمله‌ی این عوامل می‌توان به پتانسیل اعمال شده، چگالی جریان، دما و غلظت محلول الکترولیت اشاره کرد.

در شکل ۱ نمایی شماتیک از سیستم الکترواکسیداسیون دیده می‌شود که الکترودهای آند و کاتد در محلول الکترولیت قرار گرفته و به دستگاه پای‌پتانسیل اتصال یافته‌اند.

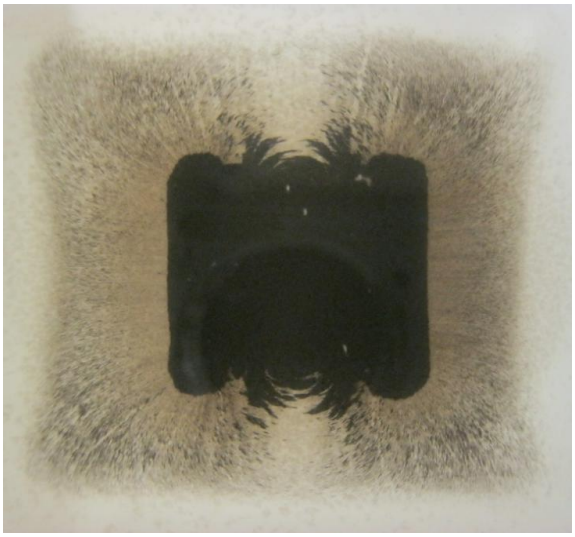


شکل ۱: نمایی شماتیک از سیستم الکترواکسیداسیون در ساخت نانوذرات اکسید فلزی شامل الکترودهای فلزی، محلول آبی الکترولیت محتوی عامل پایدارساز و سیستم پای پتانسیل.

شکل ۲ نحوه‌ی جمع‌آوری رسوب نانوذرات اکسید آهن تولید شده به روش الکترواکسیداسیون را با کمک یک آهنربای دائمی به تدریج با گذشت زمان نشان می‌دهد. تصویری از رسوب نانوذرات اکسید آهن ساخته شده به روش الکترواکسیداسیون بر روی آهنربای دائمی نیز در شکل ۳ مشاهده می‌شود.



شکل ۲: جمع‌آوری نانوذرات اکسید آهن تولید شده به روش الکترواکسیداسیون با کمک یک آهنربای دائمی.



شکل ۳: تصویری از رسوب نانوذرات نوعی اکسید آهن ساخته شده به روش الکترواکسیداسیون بر روی آهنربای دائمی مربعی شکل.

همان‌طور که اشاره شد، در روش الکترواکسیداسیون استفاده از یک عامل پایدارساز برای کنترل اندازه‌ی ذرات ضروری است. زیرا اندازه‌ی کوچک و نسبت بالای سطح به حجم در نانوذرات، زمینه‌ای مناسب برای تمایل به واکنش‌پذیری بسیار بالا در آن‌ها فراهم می‌آورد.

با توجه به پدیده‌ی استوالد- رایپنینگ[3] که به صورت نوعی از فرآیند پخش حالت جامد بروز می‌یابد، در سیستم‌های دارای ذرات جامد با اندازه‌های متفاوت و معلق در فاز محلول، با گذشت زمان ذرات کوچک‌تر به تدریج به مجاورت ذرات بزرگ‌تر حرکت کرده و روی سطح ذرات بزرگ‌تر خواهند نشست. در نتیجه هم‌زمان با کاهش تعداد ذرات کوچک‌تر، ذرات بزرگ‌تر رشد یافته و این فرآیند تا محو شدن کامل ذرات کوچک‌تر و توزیع یکنواخت اندازه‌ی ذرات ادامه

[3] Ostwald ripening

می‌یابد. این پدیده دارای منشا ترمودینامیکی بوده و به دلیل این‌که مولکول‌های روی سطح یک ذره نسبت به مولکول‌های درونی، از نظر انرژی پایداری کمتری دارند بروز می‌کند.

علاوه بر پدیده‌ی استوالد- رایپنینگ، نیروهای جاذبه‌ی واندروالس و حرکت براونی ذرات نیز در تجمع و بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی آن‌ها بسیار مؤثر هستند. از این‌رو در روش‌های ساخت نانوذرات که در فاز محلول و یا به صورت کلوئیدی صورت می‌پذیرند، پایدارسازی نانوذرات حین فرآیند رشد به منظور کنترل اندازه‌ی نانوذرات و ممانعت از به هم پیوستن و بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی آن‌ها امری بسیار ضروری می‌نماید.

دو روش مهم پایدارسازی نانوذرات، پایدارسازی الکتروستاتیکی و پایدارسازی فضایی می‌باشند. در پایدارسازی الکتروستاتیکی با استفاده از ترکیبات یونی مانند آمین‌ها لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی با بارهای مخالف اطراف ذره ایجاد می‌شود. با نزدیک شدن دو ذره لایه‌های دوگانه‌ی الکتریکی همپوشانی کرده و در نتیجه‌ی آشکار شدن نیروی دافعه‌ی کولمبی، ذرات از یکدیگر رانده می‌شوند. در نتیجه از اتصال آن‌ها به یکدیگر جلوگیری به عمل می‌آید. در روش پایدارسازی فضایی نیز سطح ذرات با مولکول‌های درشت ساختار مانند ترکیبات مختلف پلیمری با زنجیره‌های طویل پوشش داده می‌شود. در نتیجه با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر، پیچیدگی و درهم‌تنیدگی شاخه‌ها و زنجیره‌های طویل مولکولی شرایط و بستری مناسب برای ممانعت از به هم پیوستن ذرات و بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی آن‌ها فراهم می‌آورد. در روش الکترواکسیداسیون با در نظر داشتن ماهیت سیستم مورد نظر برای ساخت نانوذرات اکسید فلزی (نوع فلز مورد استفاده برای ساخت

نانوذرات) می‌توان از هر دو نوع مواد پایدارساز الکترواستاتیکی و یا فضایی استفاده کرد. گرچه گاهی اوقات استفاده از پایدارسازهای الکترواستاتیکی به دلیل افزایش رسانش محلول الکترولیت تا حدودی نسبت به پایدارسازهای نوع فضایی نتایج مطلوب‌تری به همراه خواهد داشت.

نتیجه گیری

به طور خلاصه روش الکترواکسیداسیون به عنوان یکی از روش‌های کارآمد و مناسب، جهت تولید نانوساختارهای مختلف بر پایه‌ی اکسید فلزات پیشنهاد می‌گردد. در این روش با تغییر شرایط حاکم بر سیستم الکترواکسیداسیون مانند ماهیت الکترولیت، ولتاژ، دما و جریان الکترواکسیداسیون امکان کنترل مناسب اندازه، شکل و توزیع ذرات فراهم می‌گردد. سادگی و تکرارپذیری، کوتاه بودن زمان تولید، تمیز بودن سازوکار عمل، انعطاف‌پذیری در شرایط متعارفی محیط، عدم نیاز به سیستم‌ها و دستگاه‌های پیچیده و گران‌قیمت آزمایشگاهی و مقرون به صرفه بودن به لحاظ اقتصادی را می‌توان از جمله مزایای این روش برشمرد.