

اثر اختلاف پتانسیل بر نانوبلورهای سولفید آلومینیوم تهیه شده در سلول الکتروشیمیایی

فاطمه سپهوندیان، صبا موسیوند^{*}، رمضانعلی دالوند

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد، لرستان، ایران

^{*}corresponding author's E-mail, Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

نانوساختارهای سولفید آلومینیوم با استفاده از تکنیک سریع، آسان، اقتصادی و سازگار با محیط زیست در یک سلول الکتروشیمیایی حاوی دو الکترود آلومینیومی به عنوان کاتد و آند فداشونده در محلول آبی سولفید سدیم تهیه شدند. در این مطالعه، تأثیر ولتاژ اعمالی از ۱۵ ولت تا ۲۵ ولت بر خواص ساختاری محصولات بررسی شد. نمونه‌ها با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تجزیه و تحلیل شدند. الگوهای XRD تشکیل سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 ، را تأیید کرد. طیف‌های FT-IR برخی از بازتاب‌های مربوط به سولفید آلومینیوم ($Al=S$) را نشان می‌دهند. بر اساس تصاویر SEM، اندازه ذرات تحت تأثیر ولتاژ قرار دارد و نمونه‌ها مورفولوژی و بافت سطحی متفاوتی را نشان می‌دهند.

کلیدواژه‌ها: سولفید آلومینیوم، اختلاف پتانسیل، میکروسکوپ الکترونی، روش اشعه ایکس.

Effect of potential difference on sulfide nanocrystals prepared in an electrochemical cell

Fatemeh, Sepahvandian; Saba, Mosivand^{*}; Ramazanali, Dalvand

Physics Department, Faculty of Basic Sciences, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran

^{*}Corresponding author e-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

Aluminum sulfide nanostructures were prepared using a rapid, facile, economical and environmentally friendly technique in an electrolytic cell containing two aluminum electrodes as the cathode and sacrificial anode in an aqueous sodium sulfide solution. In this study, the effect of applied voltage from 15 V to 25 V on the structural properties of the products was investigated. The samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD patterns confirmed the formation of aluminum sulfide, Al_2S_3 . The FT-IR spectra show some reflections related to aluminum sulfide ($Al=S$). Based on the SEM images, the particle size is affected by voltage and the samples show different morphologies and surface textures.

Keywords: Aluminum sulfide, Potential difference, Electron microscopy, X-ray method

۱- مقدمه

اخیراً، نانومواد سولفید فلزی (M_xS_y) به دلیل خواص جدید و کاربردهای گسترده صنعتی و بیولوژیکی وابسته به ساختارشان، توجه عده زیادی از محققین را به خود جلب کرده‌اند (بالاکریشان و همکاران ۲۰۲۱، گویدی و همکاران ۲۰۱۵). افزایش علاقه به این نانوذرات عمدتاً به این دلیل است که نانوذرات سولفید فلزی علاوه بر خواص نانومقیاس خود، خواص الکتروشیمیایی و نوری مطلوبی مانند تبدیل نور، کاتالیز فنتون، فعال‌سازی سیستم ایمنی و افزایش تابش را نیز از خود نشان می‌دهند و می‌توانند با نانوذرات اکسید فلزی رقابت کنند. به دلیل الکترون‌گاتیوی پایین‌تر گوگرد در مقایسه با اکسیژن، نانوذرات سولفید فلزی در مقایسه با اکسیدهای فلزی بسیار مورد توجه هستند (شتی و همکاران ۲۰۲۳).

خواص نانومواد تحت تأثیر روش سنتز آنها قرار دارد. یافتن روشی سریع، آسان، ارزان، تمیز و کم‌سمیت برای تهیه نانومواد با خواص مطلوب از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات سولفیدهای فلزی مانند آسیاب گلوله‌ای، روش مکانو-ترمال و مکانو-شیمیایی، رسوب بخار شیمیایی، هیدروترمال، روش شیمیایی مرطوب و روش سل-ژل معرفی شده است. با وجود پیشرفت‌های حاصل شده در تولید نانوساختارهای سولفید فلزی، تولید آنها هنوز یک چالش است، زیرا فازهای مختلف سولفید فلزی با تغییر کمی در محتوای گوگرد تشکیل می‌شوند. اگرچه هر یک از روش‌های فوق مزایایی دارند، اما محدودیت‌هایی نیز مانند زمان تولید طولانی، نیاز به دستگاه‌ها و تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت، سمیت مواد مورد استفاده و آلودگی، مصرف انرژی بالا و نیاز به دمای بسیار بالا در طول ساخت وجود دارد. وجه مشترک همه تکنیک‌ها این است که به منبع گوگرد نیاز دارند (نیگام و همکاران ۲۰۲۲، دوان و همکاران ۲۰۲۳).

در مطالعه حاضر، نانوساختارهای سولفید آلومینیوم برای اولین بار با استفاده از روش تمیز، ساده، کارآمد، سریع و سازگار با محیط زیست ما در یک سلول الکترولیتی حاوی دو الکتروآلومینیومی در حضور سولفید سدیم با موفقیت سنتز شدند. از جمله مزایای این روش در مقایسه با سایر تکنیک‌ها، می‌توان به ارزان بودن، سرعت ساخت بالا، سمیت کم، هزینه کم، سهولت و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت اشاره کرد. این روش بر مشکلات و محدودیت‌های سایر روش‌های مورد استفاده در تولید نانوساختارهای سولفید فلزی غلبه می‌کند و امکان کنترل خواص محصول را با تنظیم پارامترهای رشد فراهم می‌کند. علاوه بر این، این روش اقتصادی می‌تواند سولفید آلومینیوم را بدون استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و بسیار سمی و بدون نیاز به کار در جو خنثی برای جلوگیری از واکنش‌های شیمیایی غیرمنتظره تولید کند.

در این مقاله، به طور خاص به ارزیابی سیستماتیک اثرات ولتاژ اعمالی بر رشد، خواص ساختاری و شکل و مورفولوژی نانوساختارهای سولفید آلومینیوم پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

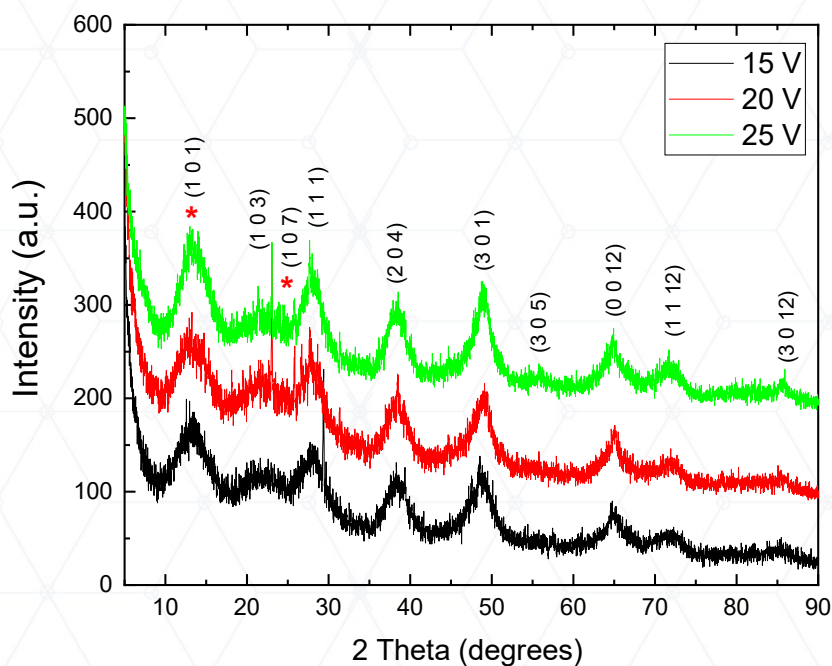
نانوساختارهای سولفید آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری سنتز شدند. دو ورق آلومینیومی با خلوص بالا و مساحت سطح ۳ سانتی‌متر مربع و ۶ سانتی‌متر مربع به ترتیب به عنوان کاتد و آند فداشونده تهیه شدند. به منظور حذف ناخالصی‌ها از سطح الکترودها و بهبود کیفیت محصلات، ابتدا هر دو الکترودها به صورت مکانیکی با کاغذ سنباده ریزدانه صیقل داده شدند و سپس با استفاده از حمام اولتراسونیک به صورت اولتراسونیک تمیز شدند. الکترودها با فاصله ۲ سانتی‌متر از یکدیگر در یک سلول الکترولیتی ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی محلول الکترولیت ۰/۰۵ مولار سولفید سدیم تهیه شده با آب دیونیزه قرار داده شدند. محصلات پس از اعمال اختلاف پتانسیل مناسب با استفاده از یک منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) مدل [PHYWE 11709.93] با ولتاژ خروجی ۰ تا ۳۰ ولت، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد رشد داده شدند. دمای الکترولیت در طول آزمایش با استفاده از یک حمام ترموستاتیک کنترل شد. هنگامی که واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ می‌دهند، آند اکسید می‌شود و در سطح کاتد، آنیون‌های HS^- در محلول الکترولیت تولید می‌شوند. بنابراین، کاتیون‌های آلومینیوم و HS^- در الکترولیت واکنش می‌دهند و رسوب سولفید آلومینیوم خاکستری مایل به سبز تشکیل می‌دهند. محصلات

از محیط واکنش جدا شده، با آب دیونیزه شسته شده و در دمای اتاق خشک شدند. با توجه به نقش مهم پارامترهای رشد بر خواص محصولات، نمونه‌های مختلف با اعمال ولتاژهای مختلف ۱۵ ولت، ۲۰ ولت و ۲۵ ولت سنتز شدند و سایر شرایط آزمایش همانطور که در بالا ذکر شد ثابت نگه داشته شدند.

ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل Panalytical X'Pert PRO STADI P مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN MIRA3-LMU/آنالیز پرتو ایکس با پراکندگی انرژی (FESEM/EDX) و SEM VEGA3 برای مطالعه مورفولوژی و نانوساختار محصولات استفاده شد. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر Perkin elmer مدل Spectrum S8400 ثبت شدند.

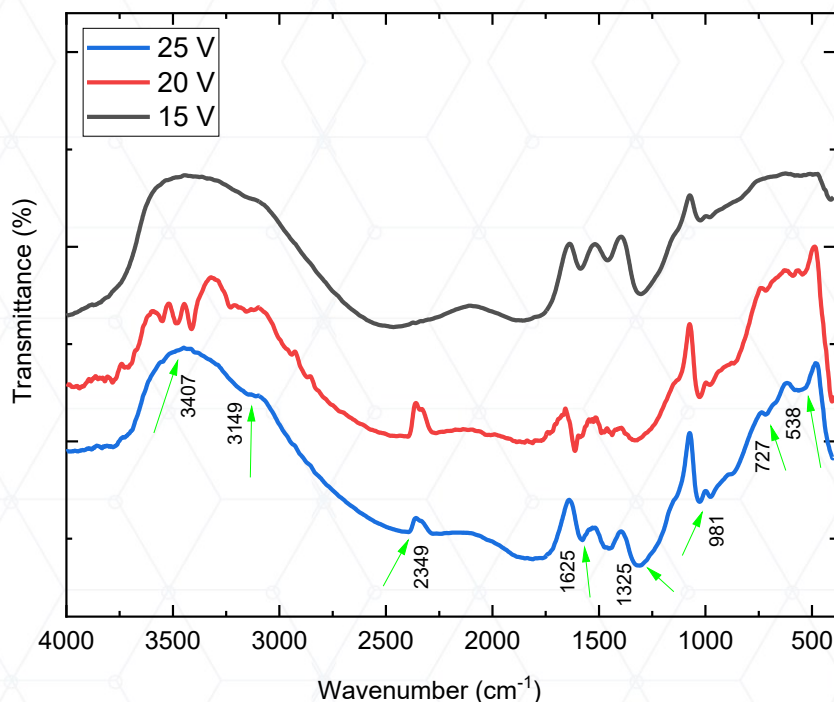
۳- بحث

شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف را نشان می‌دهند. تمام الگوهای XRD با استفاده از نرم‌افزار X-pert plus تجزیه و تحلیل شدند. الگوهای XRD نشان می‌دهند که تغییرات ولتاژ اعمال شده بر ساختار نمونه تأثیر می‌گذارد. با مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های ارائه شده در شکل ۱ با کد کارت مرجع: ۰۱-۰۸۱-۱۸۱۰، متوجه می‌شویم که ساختار نمونه‌ها با ساختار شش ضلعی سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 با گروه فضایی P61 مطابقت دارد. الگوی XRD نمونه تهیه شده با اعمال ۲۵ ولت، دو پیک با ستاره‌های قرمز در حدود $12/9^\circ$ و $24/3^\circ$ را نشان می‌دهد که با ساختار چهار ضلعی Al_2S_3 با گروه فضایی $amd/141$ مطابقت دارند.



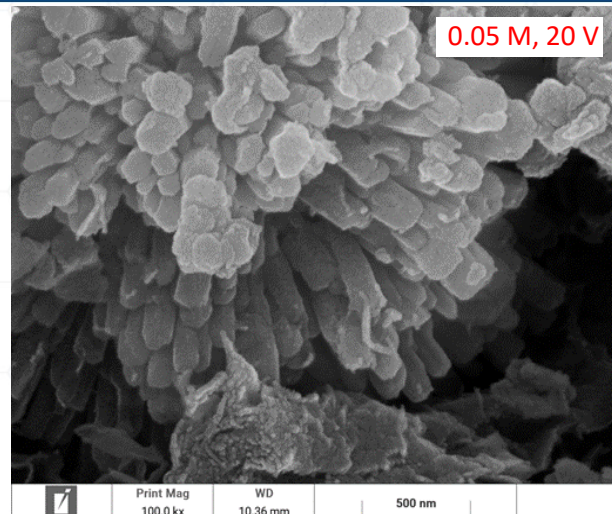
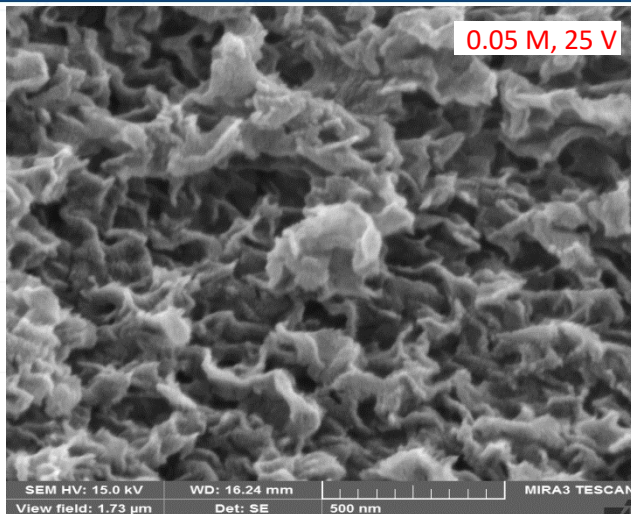
شکل ۱. الگوهای XRD نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف.

اطلاعات بیشتر در مورد ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها، با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR به دست آمده است. شکل ۲ طیف‌های FTIR را بر حسب طول موج در محدوده 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} برای نمونه‌های سنتز شده با اعمال ولتاژهای مختلف از ۱۵ ولت تا ۲۵ ولت نشان می‌دهد. پیک پهن واقع در 3000 cm^{-1} - 3700 cm^{-1} و همچنین پیک‌های مشاهده شده در حدود 1300 cm^{-1} تا 1700 cm^{-1} ، وجود خمیدگی H_2O و کشش OH^- را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیل یا جذب رطوبت از محیط است [۲۷، ۲۸]. بازتاب‌هایی که در محدوده‌ی حدود 400 cm^{-1} تا 1150 cm^{-1} قرار دارند، مربوط به سولفید آلومینیوم ($\text{Al}=\text{S}$) هستند که کشیدگی S-S و Al-S نشان‌دهنده‌ی ساختار معدنی نمونه‌ها است [۲۷، ۳۳]. پیک کوچک مشاهده شده در حدود 2335 cm^{-1} ، ناشی از طیف‌سنج FT-IR است.



شکل ۲. طیف FT-IR نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف.

مورفولوژی، شکل و اندازه محصولات با استفاده از SEM مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۳ تصاویر نوعی نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف دیده می‌شود. مورفولوژی ذرات تحت تأثیر ولتاژ به سمت افزایش تجمع و پیوند بین ذرات تمایل دارد و بافت سطحی متفاوتی را ارائه می‌دهد. نمونه سنتز شده با اعمال ولتاژ ۲۵ ولت ساختارهای درهم تنیده‌ای را به شکل ذراتی با خوشه‌های نامنظم و ریز نشان می‌دهد که بافت سطحی خشن و زبری قابل توجهی دارند. بافت سطحی نمونه تهیه شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت شامل ذرات ریز تا توده‌های بزرگ است که اندازه آنها از چند صد نانومتر تا تقریباً میکرومتر متغیر است. بافت سطح بسیار ناهمگن است و از مناطقی با چگالی‌های مختلف از توده‌های بزرگتر در کنار ذرات ریزتر تشکیل شده است که نشان‌دهنده تجمع ذرات است. در این نمونه، ساختارها عمدتاً به شکل کشیده و میله‌ای شکل رشد کرده‌اند.



شکل ۳. تصاویر SEM نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوساختارهای سولفید آلومینیوم با موفقیت به روش الکتروشیمیایی و با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری سنتز شدند. دو ورق آلومینیومی، با مساحت سطح ۳ سانتی‌متر مربع و ۶ سانتی‌متر مربع به ترتیب به عنوان کاتد و آند فداشونده تهیه شدند. محلول الکترولیت، سولفید سدیم در آب دیونیزه بود. یک گروه از نمونه‌ها با اعمال ولتاژهای ۱۵ ولت، ۲۰ ولت و ۲۵ ولت در مدت ۳۰ دقیقه سنتز شدند. الگوهای XRD تشکیل ساختار شش ضلعی سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 با گروه فضایی P61 را تأیید کرد. الگوی XRD نمونه تهیه شده با اعمال ۲۵ ولت، برخی از بازتاب‌های ساختار تتراگونال Al_2S_3 با گروه فضایی $amd/141$ را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهند که مورفولوژی، شکل و اندازه محصولات به ولتاژ اعمالی و غلظت الکترولیت بستگی دارد. به عنوان مثال، نمونه سنتز شده تحت ولتاژ ۲۵ ولت در سلول با غلظت الکترولیت ۰/۰۵ مولار، ساختارهای درهم تنیده‌ای به شکل ذرات با خوشه‌های نامنظم و ریز را نشان می‌دهد که دارای بافت سطحی ناهموار و زبری قابل توجهی هستند. سطح نمونه تهیه شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با غلظت الکترولیت ۰/۰۵ مولار از ذرات ریز تا توده‌های بزرگ تشکیل شده است که اندازه آنها از چند صد نانومتر تا تقریباً میکرومتر متغیر است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه لرستان قدردانی می‌نمایند.

۴- مراجع

- Balakrishnan, A., Groeneveld, J. D., Pokhrel, S., Mädler, L., 2021. Metal Sulfide Nanoparticles: Precursor Chemistry. Chem. Eur. J. 27, 6390. doi.org/10.1002/chem.202004952.
- Duan, Y., Sun, J., 2023. Preparation of iron-based Sulfides and their applications in biomedical fields, Biomimetics 8, 177. https://doi.org/10.3390/biomimetics8020177.
- Guidi, V., Fabbri, B., Gaiardo, A., Gherardi, S., Giberti, A., Malagù, C., Zonta, G., Bellutti, P., 2015. Metal sulfides as a new class of sensing materials. Procedia Eng. 120, 138. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.586.

Nigam, A., Kala, S., 2022. Structural and bioactive properties of iron sulfide nanoparticles synthesized by Green-route. Mater. Today: Proc. 66, 2144. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.021>.

Shetty, A., Lang, H., Chandra, S., 2023. Metal Sulfide Nanoparticles for Imaging and Phototherapeutic Applications. Molecules 28, 2553. <https://doi.org/10.3390/molecules28062553>.