

بررسی نقش غلظت الکترولیت بر نانوساختارهای سولفید آلومینیوم

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

نانوبلورهای سولفید آلومینیوم در یک سلول الکترولیتی حاوی دو الکترود آلومینیومی به عنوان کاتد و آند فداشونده در محلول آبی سولفید سدیم با غلظت‌های مختلف تهیه شدند. این روش تمیز، ارزان و آسان، با تنظیم پارامترهای تجربی، به کنترل اندازه و ساختار محصولات در طول سنتز کمک می‌کند. در این مطالعه، غلظت محلول الکترولیت از ۰/۰۱ مولار تا ۰/۰۵ مولار بر خواص ساختاری محصولات مطالعه شد. نمونه‌ها با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تجزیه و تحلیل شدند. الگوهای XRD بر تشکیل سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 ، دلالت دارند. بر اساس تصاویر SEM، نمونه تولید شده در حضور الکترولیت ۰/۰۱ مولار با اعمال ۲۰ ولت، بافت سطحی متراکم و نامنظمی متشکل از ذرات ریز و نسبتاً بزرگ و ظاهری خشن در سطح دارد. برخی از ذرات ریز شبه کروی و برخی دیگر دارای شکستگی‌های سطحی هستند.

کلیدواژه‌ها: سولفید آلومینیوم، غلظت الکترولیت، ساختار، شکل و مورفولوژی

Investigating the role of electrolyte concentration on aluminum sulfide nanostructures

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 nanocrystals were prepared in an electrolytic cell containing two aluminum electrodes as the cathode and sacrificial anode in aqueous sodium sulfide solution with different concentrations. This clean, cheap and easy method, by adjusting the experimental parameters, helps to control the size and structure of the products during the synthesis. In this study, the concentration of the electrolyte solution from 0.01 M to 0.05 M was studied on the structural properties of the products. The samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD patterns indicate the formation of aluminum sulfide, Al_2S_3 . According to the SEM images, the sample produced in the presence of 0.01 M electrolyte with the application of 20 V has a dense and irregular surface texture consisting of fine and relatively large particles and a rough appearance on the surface. Some of the fine particles are quasi-spherical and some have surface fractures.

Keywords: Aluminum sulfide, Electrolyte concentration, Structure, Shape and morphology

۱- مقدمه

نانوساختارهای سولفید فلزی به دلیل خواص منحصر بفرد الکتروشیمیایی و نوری بسیار مورد توجه هستند (فرزین و موسیوند ۲۰۲۴، گویدی و همکاران ۲۰۱۵). نانوذرات سولفید فلزی می‌توانند بدون نیاز به افزودن مواد دیگر، عملکردهای متعددی را به عنوان سیستم‌های "مستقل" ارائه دهند. نانوذرات سولفید فلزی را می‌توان با موفقیت برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی و بیولوژیکی، از جمله ذخیره‌سازی هیدروژن، ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، توموگرافی کامپیوتری، تصویربرداری فوتوآکوستیک، فوتوترایی و ایمونوترایی استفاده کرد (شتی و همکاران ۲۰۲۳).

تاکنون روش‌های مختلفی برای تولید نانوذرات سولفید فلزی پیشنهاد شده است مانند آسیاب گلوله‌ای، سل-ژل، رسوب بخار شیمیایی، روش هیدروترمال و روش شیمیایی مرطوب. هر یک از روش‌های فوق در کنار مزایای خود، 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 دارند. (دوان و همکاران ۲۰۲۳ و نیگام و همکاران ۲۰۲۲).

ساده‌ترین روش برای تولید نانوذرات سولفید فلزی، آسیاب گلوله‌ای است که در آن محصولات با حرکت سنگ‌زنی در یک محفظه استوانه‌ای که حول محور خود می‌چرخد، تولید می‌شوند و هیچ عملیات شیمیایی یا حرارتی اضافی مورد نیاز نیست. پاتاک و همکارانش نقاط کوانتومی سولفید روی با قطر حدود ۲ نانومتر را با استفاده از آسیاب گلوله‌ای تولید کردند (پاتاک و همکاران ۲۰۱۳). لی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ همچنین با استفاده از همین روش موفق به تولید ساختارهای سولفید مس شش ضلعی شدند. نتایج نشان می‌دهد که زمان تولید نانوذرات با افزایش سرعت آسیاب کاهش می‌یابد. از روش‌های شیمیایی مرطوب نیز برای سنتز نانوذرات سولفید فلزی استفاده شده است. تجزیه حرارتی اولیات‌های فلزی به عنوان یک روش تولید مقیاس پذیر برای تولید نانوذرات سولفید مس، روی، کادمیوم، منگنز و سرب استفاده شده است. یکی از معایب این روش این است که سنتز اولیات‌های فلزی پیچیده است، زیرا کمپلکس‌های اولیات فلزی ابتدا از نمک‌های کلرید/نیترات فلزی سنتز می‌شوند و سپس در محلولی حاوی دودکانتیول و اولئیل آمین حل شده و در نهایت در دماهای بالا تیمار می‌شوند (چوی و همکاران ۲۰۰۹). سولفیدهای فلزی دوتایی و سه‌تایی را می‌توان با ترکیب یک منبع گوگرد با چندین منبع فلزی از طریق شیمی تر تولید کرد. دان و همکارانش در سال ۲۰۱۶ راکتور هیدروترمال جریان پیوسته برای سنتز نانوذرات سولفید فلزی در دماهای بالا استفاده کردند. آنها در مورد چگونگی واکنش پیش‌سازهای فلزی مختلف با تیواوره در دماهای مختلف گزارش دادند و نشان دادند که این برهمکنش از فلزی به فلز دیگر به طور قابل توجهی متفاوت است. عیب اصلی این روش این است که نمک‌های مورد استفاده ممکن است در داخل لوله‌ها رسوب کنند. علاوه بر این، هزینه‌های بالای نگهداری و انرژی مرتبط با این روش، تجهیزات پیچیده مورد نیاز و دمای بالای تولید، افزایش مقیاس آن را محدود می‌کند. تاکنون ساختارهای هشت‌وجهی FeS_2 و Fe_3S_4 مغناطیسی با روش سولوترومال سنتز شده‌اند (لیو و همکاران ۲۰۱۹). مهم‌ترین تفاوت این روش با روش هیدروترمال این است که در روش سولوترومال از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. علاوه بر این، فرآیندهای هسته‌زایی و تبلور مجدد در دما و فشار بالا رخ می‌دهد و می‌توان با تنظیم عوامل مؤثر بر رشد کریستال مانند حلال، دما، اتمسفر گاز، فشار و زمان، ساختار و نقص‌های شیمیایی کریستال‌ها را بهبود بخشید و ساختار آنها را کنترل کرد (هو و همکاران ۲۰۲۳). یکی از معایب روش سولوترومال این است که یک روش سبز نیست و قبل از کاربرد، مراحل اصلاح لازم است. با توجه به اهمیت نانومواد سولفیدی، دانشمندان تحقیقات خود را برای یافتن بهترین راه برای سنتز این مواد ادامه می‌دهند.

در مطالعه حاضر، نانوساختارهای سولفید آلومینیوم برای اولین بار با استفاده از روش کارآمد، ساده، سریع و سازگار با محیط زیست ما در یک سلول الکتروشیمیایی حاوی دو الکتروالکترود آلومینیومی در حضور سولفید سدیم به عنوان الکترولیت با موفقیت تهیه شدند. از جمله مزایای این روش در مقایسه با سایر تکنیک‌ها، می‌توان به ارزان بودن، سمیت کم، ارزانی، سهولت و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت اشاره کرد. این روش امکان کنترل خواص محصول را با تنظیم شرایط آزمایشگاهی فراهم می‌کند. علاوه بر این، با کمک این روش توانمند می‌توان سولفید آلومینیوم را بدون استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و در

شرایط متعارفی تولید کرد. در این مقاله، نقش غلظت محلول الکترولیت بر خواص ساختاری و شکل و نانوبلورهای سولفید آلومینیوم بررسی می‌شود.

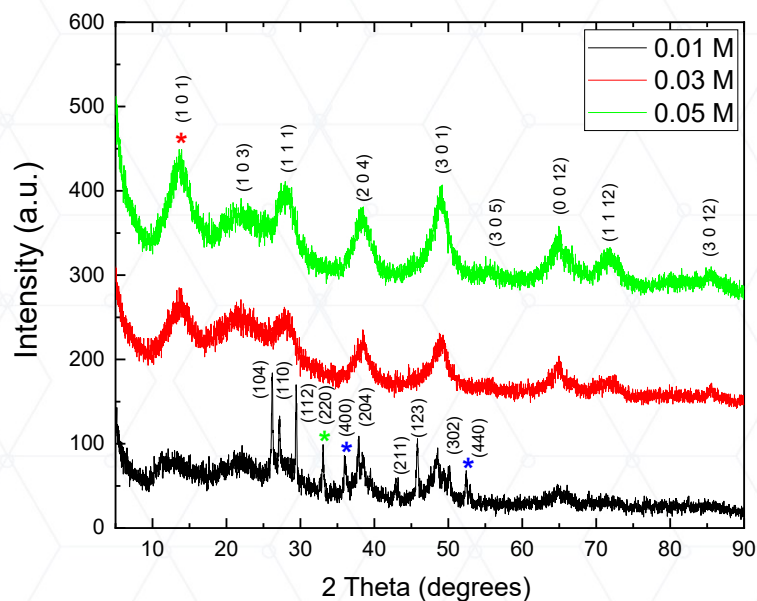
۲- مواد و روش‌ها

نانوساختارهای سولفید آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری سنتز شدند. دو الکتروالومینیومی 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 محصولات، 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 قرار گرفتند. چند نمونه متفاوت در محلول الکترولیت حاوی سولفید سدیم حل شده در آب دیونیزه با غلظت‌های متفاوت از ۰/۰۱ مولار تا ۰/۰۵ مولار با اعمال ولتاژ ۲۰ ولت تهیه شدند. محصولات پس از اعمال اختلاف پتانسیل مناسب با استفاده از یک منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) مدل [PHYWE-11709.93]، 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. محصولات از محیط واکنش جدا شده، با آب دیونیزه شسته شده و در دمای اتاق خشک شدند.

ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنخ پرتو ایکس (XRD) مدل Panalytical X'Pert PRO STADI 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 اسپکتروفتومتر Perkin elmer مدل Spectrum S8400 ثبت شدند.

۳- بحث

شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف محلول الکترولیت را نشان می‌دهد. تمام الگوهای XRD با استفاده از نرم‌افزار X-pert plus تجزیه و تحلیل شدند. الگوهای XRD نشان می‌دهند که تغییرات غلظت محلول الکترولیت بر ساختار نمونه تأثیر می‌گذارد. در شکل ۱ تمام پیک‌های اندیس‌گذاری شده که بدون ستاره هستند، متعلق به ساختار شش‌ضلعی Al_2S_3 هستند (کدهای کارت‌های استاندارد مرجع JCPDS: ۰۱-۰۸۱-۰۸۱۱ و ۰۱-۰۸۱-۱۸۱۱). همانطور که به وضوح مشاهده می‌شود، نمونه تولید شده در سلول الکتروشیمیایی با غلظت محلول الکترولیت ۰/۰۱ مولار، تغییرات بسیار قابل توجهی را در مقایسه با دو نمونه دیگر نشان می‌دهد. در این نمونه، دو پیک مشخص شده با ستاره‌های آبی متعلق به ساختار مکعبی سولفید آلومینیوم هستند که با کد کارت مرجع: ۰۰-۰۲۶-۰۰۳۷ مطابقت دارند. پیکی در حدود ۳۰ درجه که با ستاره سبز مشخص شده است، وجود ساختار رومبوهدرال گوگرد را در نمونه تأیید می‌کند (کدهای استاندارد مرجع: ۰۱-۰۱۳-۰۱۴۴).



شکل ۱. الگوهای XRD نمونه‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف محلول الکترولیت.

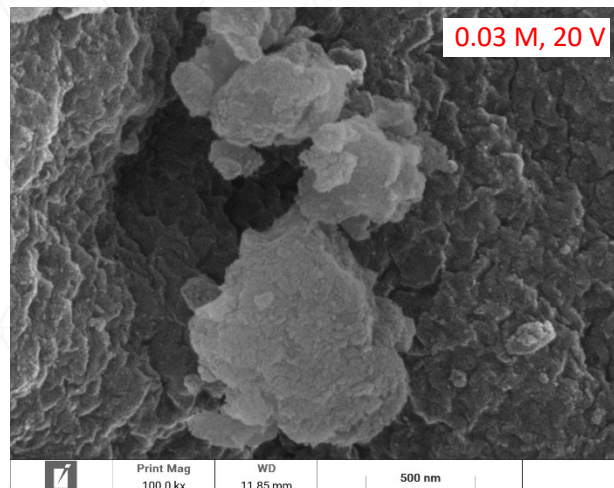
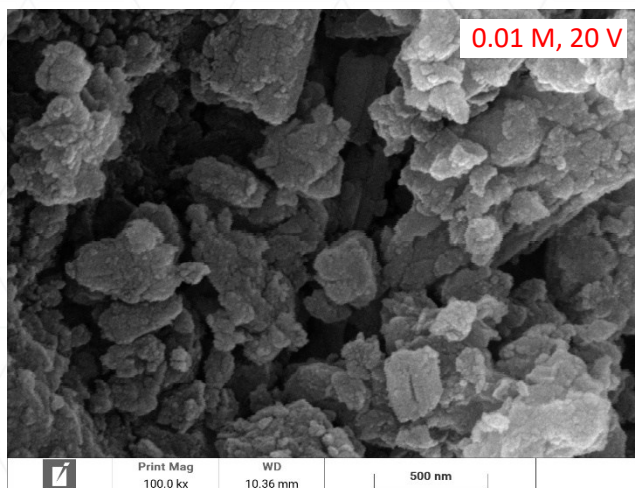
مورفولوژی، شکل و اندازه محصولات با استفاده از SEM مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۳ تصاویر نوعی نمونه‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف الکترولیت دیده می‌شود. بافت سطحی نمونه تهیه شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با غلظت الکترولیت ۰/۰۵ مولار شامل ذرات ریز تا توده‌های بزرگ است که اندازه آنها از چند صد نانومتر تا تقریباً 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 نشان دهنده تجمع ذرات است. در این نمونه، ساختارها عمدتاً به شکل کشیده و میله‌ای شکل رشد کرده‌اند. نمونه تولید شده در حضور الکترولیت ۰/۰۱ مولار با اعمال ۲۰ ولت، بافت سطحی متراکم و نامنظمی متشکل از ذرات ریز و نسبتاً بزرگ دارد و ظاهر سطح آن ناهموار است. برخی از ذرات ریز شبه کروی و برخی دیگر دارای شکستگی‌های سطحی هستند. نمونه تهیه شده تحت ۲۰ ولت با غلظت ۰/۰۳ مولار الکترولیت، مخلوطی از تجمعات بزرگ و کوچک ذرات را نشان می‌دهد که به طور نامنظم در کنار هم قرار گرفته‌اند. سطح نمونه ناهمگن است و نواحی وسیعی با چگالی بالا از ذرات ریز مشاهده می‌شود.

پارامترهای تجربی مؤثر بر رشد ذرات، مانند غلظت الکترولیت، منجر به تغییراتی در سرعت هسته‌زایی و سرعت رشد ذرات می‌شوند و در نتیجه بر شکل، مورفولوژی و ساختار ذرات تأثیر می‌گذارند. تعادل بین این دو اثر بسیار ظریف و مهم است و نتیجه نهایی می‌تواند خواص نمونه‌ها، از جمله خواص ساختاری را تغییر دهد. اخیراً ساختارهای سولفید آهن را با اندازه‌های مختلف از ۵۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر، در اشکال مختلف، مانند شبه کروی، پر، ورق و ساختارهای گل‌مانند، با استفاده از روش الکترواکسیداسیون با تغییر ولتاژ اعمال شده و دمای بازپخت تولید شده اند (فرزین و موسیوند ۲۰۲۴).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوبلورهای سولفید آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی تولید شدند. دو الکتروکاتد آلومینیومی، با مساحت سطح ۳ سانتی‌متر مربع و ۶ سانتی‌متر مربع به ترتیب به عنوان کاتد و آند فداشونده آماده شدند و در محلول الکترولیت حاوی سولفید سدیم در آب دیونیزه قرار گرفتند. چند نمونه با غلظت‌های مختلف الکترولیت از ۰/۰۱ مولار تا ۰/۰۵ مولار در مدت ۳۰ دقیقه سنتز شدند. الگوهای XRD تشکیل ساختار شش ضلعی سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 با گروه فضایی P61 را تأیید کرد. نمونه

تولید شده در حضور محلول الکترولیت ۰/۰۱ مولار، تغییرات بسیار قابل توجهی را در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد. بر اساس نتایج XRD، این نمونه عمدتاً حاوی ساختار مکعبی سولفید آلومینیوم است. تصاویر SEM نشان می‌دهند که مورفولوژی، شکل و اندازه محصولات به غلظت الکترولیت بستگی دارد. سطح نمونه تهیه شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با غلظت الکترولیت ۰/۰۵ مولار از ذرات ریز تا توده‌های بزرگ چند صد نانومتری تشکیل شده است. همچنین، نمونه سنتز شده با اعمال ولتاژ ۲۰ ولت با غلظت الکترولیت ۰/۰۳ مولار، مخلوطی از توده‌های بزرگ و کوچک ذرات را نشان می‌دهد که به طور نامنظم در کنار هم قرار گرفته‌اند.



شکل ۳. تصاویر SEM نمونه‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف محلول الکترولیت.

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.
- Farzin Sadr, S., Mosivand, S., 2024. Shape-controlled electro-synthesis of pyrrhotite, *Ceramics International*. 50, 33123–33130. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.122.
- 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.
- Huo, Y., Xiu, S.J., Meng, L.Y., Quan, B., 2023. Solvothermal synthesis and applications of micro/nano carbons: A review. *Chem. Eng. J.* 451, 138572. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138572.
- Liu, W., Jin, L., Xu, J., Liu, J., Li, Y., Zhou, P., Wang, C., Dahlgren, R.A., Wang, X., 2019. Insight into pH dependent Cr(VI) removal with magnetic Fe₃S. *Chem. Eng. J.* 359, 564. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.192.
- 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>.