

الکتروسنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید با استفاده از محلول‌های الکترولیت حاوی دی‌هیدروکسی الکل‌ها: از دیدگاه تجربی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

بی‌تا راهب، مریم حیدری دوکوهکی، امین‌رضا ذوالقدر*
دانشگاه شیراز، بخش شیمی، گروه شیمی فیزیک

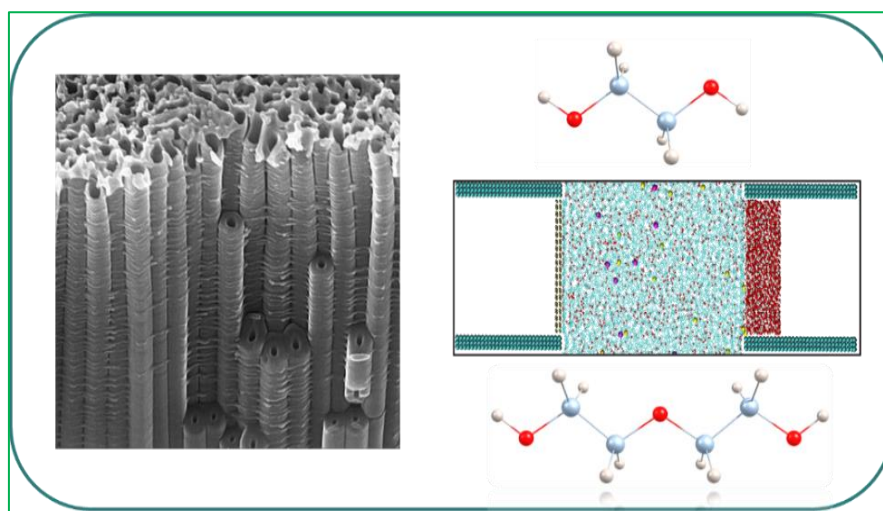
تاریخ پذیرش: ۲۶ مهر، ۱۴۰۲

تاریخ دریافت: ۳۰ مرداد، ۱۴۰۲

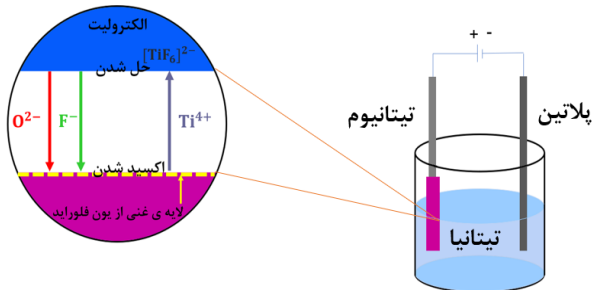
چکیده: در این مطالعه، برای رسیدن به درک بهتر از سنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید با استفاده از روش آندی کردن الکتروشیمیایی، محلول‌های الکترولیت مبتنی بر دی‌هیدروکسی الکل‌های اتیلن گلیکول و دی‌اتیلن گلیکول در حضور نمک سدیم فلورید مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این راستا، دو محلول الکترولیت مختلف برای اکسایش آندی فویل تیتانیوم استفاده شده که نسبت درصد حجمی آب به حلال آلی در آن‌ها ۱۰ به ۹۰ و مقدار نمک ۰/۳ درصد وزنی تنظیم شده است. سنتز نانولوله‌ها تحت شرایط یکسان با ولتاژ ۶۰ ولت و در دمای اتاق به مدت ۳ ساعت انجام گرفته است. طبق این مطالعات مشاهده کردیم که سرعت رشد نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید توسط محلول مبتنی بر دی‌اتیلن گلیکول بر خلاف اتیلن گلیکول کند بوده و لایه‌های اکسیدی شکل گرفته ضخامت کمی داشتند. در حالی که در محلول مبتنی بر اتیلن گلیکول به ترتیب آرایه منظم نانولوله‌ها با طول حدود ۴ میکرومتر تشکیل شدند؛ جالب توجه است که این محلول الکترولیت گرانیوی کمتری نسبت به محلول الکترولیت بر پایه دی‌اتیلن گلیکول نشان داده که به‌طور ویژه بر فرایند آندی کردن تاثیر گذاشته است. علاوه بر این، ما یک مطالعه دقیق در مورد آرایش ساختاری اجزای محلول الکترولیت در نزدیکی سطوح جامد الکترودها برای آشکار کردن عوامل حاکم بر تفاوت توزیع گونه‌های یونی در محلول با استفاده از روش‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام داده‌ایم. این مطالعات نشان می‌دهند که دینامیک اجزای محلول به‌ویژه آنیون فلورید و برهم‌کنش گونه‌های یونی با دیواره‌های آند تیتانیوم دی‌اکسید تأثیر قابل توجهی بر روی نانولوله‌های حاصل دارد.

کلید واژه: اتیلن گلیکول، آندی کردن، دی‌اتیلن گلیکول، سدیم فلورید، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نانولوله‌های تیتانیوم دی-

اکسید



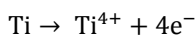
شده است. سیستم مد نظر برای سنتز نانولوله‌ها می‌تواند یک سلول الکتروشیمیایی شامل دو الکترود (شکل ۱) باشد که در این سلول فویل تیتانیوم به‌عنوان آند و یک فلز بی‌اثر مانند پلاتین به‌عنوان کاتد عمل می‌کند.



شکل ۱: فرایند آندی کردن در حضور یون فلورید

در فرایند آندی کردن الکتروشیمیایی از طریق کنترل پارامترهای فرایند از جمله مدت زمان آندی کردن، دمای الکترولیت، pH الکترولیت، ولتاژ اعمال شده، چگالی جریان، الکترولیت شامل غلظت مختلف یون‌های فلئور، آب و غیره می‌توان ساختارهای مختلف تیتانیوم دی‌اکسید از جمله یک اکسید فشرده منظم، یک لایه متخلخل نامنظم، یک لایه متخلخل بسیار خودسازمان یافته و/یا در نهایت یک لایه نانولوله‌ای بسیار خودسازمان یافته به‌دست آورد [۱۲]. وجود یون فلورید به‌شدت بر فرایند آندی کردن تاثیر می‌گذارد. یون فلورید یک فاکتور اساسی برای تشکیل ساختارهای لوله‌ای شکل می‌باشد، چرا که یون فلورید توانایی تشکیل یون کمپلکس محلول هگزافلورورو تیتانیوم $[TiF_6]^{2-}$ را دارد. علاوه بر این کوچک بودن شعاع یونی این یون باعث نفوذ به شبکه TiO_2 در حال رشد می‌شود و از طرفی با اعمال میدان از طریق اکسید منتقل می‌شود. به بیان ساده‌تر یون فلورید به‌عنوان یک عامل انحلال اکسید عمل می‌کند. یک پارامتر کلیدی دیگر که بر رشد نانو لوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید تاثیرگذار است، غلظت یون‌های فلورید می‌باشد که در غلظت‌های خیلی بالا ریخت‌شناسی لوله از بین می‌رود. از طرفی لازم به ذکر است که مهاجرت سریع فلورید از محلول الکترولیت به سطح تیتانیوم دی‌اکسید منجر به تجمع فلورید در سطح مشترک تیتانیوم/ تیتانیوم دی‌اکسید می‌شود [۲۱]. ساز و کار تشکیل نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید (شکل ۲) را می‌توان به‌صورت زیر نوشت [۲۲]:

الف- اکسایش فویل تیتانیوم



۱- مقدمه

نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید در زمینه‌های مختلف کاربرد دارند که این گستردگی در کاربرد را مرهون ویژگی‌هایی از جمله: پایداری شیمیایی بالا، مساحت سطح بالا جهت پشتیبانی محیط‌های بازی و اسیدی، هزینه تولید پایین، غیرسمی بودن و سایر ویژگی‌های برجسته دیگری می‌باشند [۱۰-۱]. به‌عنوان مثال این نانولوله‌ها در حوزه پیل‌های سوختی در نقش پشتیبان کاتالیزگر، در حوزه سیستم‌های فتوکاتالیستی به‌عنوان فتوآند-های مناسب در سلول‌های فتوالکتروشیمیایی، در حوزه حسگرها به‌عنوان حسگر گازی و pH، در حوزه ذخیره انرژی جهت ذخیره‌سازی هیدروژن و ذخیره‌سازی لیتیوم و در سلول‌های خورشیدی به‌عنوان لایه انتقال دهنده الکترون مورد استفاده قرار می‌گیرند. در خصوص آنالیزهای محیطی در اندازه‌گیری اکسیژن و هم‌چنین حذف آلاینده‌ها کاربرد دارند و اخیراً در حوزه پزشکی به‌عنوان حامل‌های دارو مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. البته لازم به ذکر است که حوزه‌های استفاده این نانولوله‌ها در حال افزایش می‌باشد [۱۷-۱۱].

برای سنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید روش‌های مختلفی وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به فرایند سل-ژل، فرایند آب‌حرارتی و حلال‌حرارتی، روش بر پایه قالب، آندی کردن الکتروشیمیایی، فرایند سونوالکتروشیمیایی، استفاده از امواج ماکروویو، و سنتز بازی اشاره داشت [۱۸]. آندی کردن الکتروشیمیایی یکی از روش‌های سنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد که به‌علت قابلیت کنترل فرایند به‌منظور سنتز آرایه‌های منظم، متراکم و هم‌تراز نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید به یک روش محبوب برای سنتز تبدیل شده است [۱۹]. از جمله مزایای دیگر این روش می‌توان به دمای پایین، هزینه سرمایه‌گذاری و عملیاتی نسبتاً کم، و عمل کرد آسان اشاره کرد. توانایی کنترل ساز و کار فرایند رشد نانولوله در این روش سبب می‌شود اندازه منافذ، طول، ضخامت دیواره قابل تغییر باشد و امکان اعمال لایه نازک روی هر سطحی با هر شکل و ساختار پیچیده‌ای فراهم شود [۲۰].

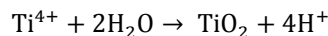
در ادامه به شرح روش آندی کردن الکتروشیمیایی می‌پردازیم. دستگاه آندی کردن الکتروشیمیایی از سه قسمت اصلی منبع تغذیه، محلول الکترولیت حاوی یون‌ها و الکترود تشکیل

استفاده از محلول‌های اتیلن گلیکول حاوی منابع مختلف فلورید شامل آمونیوم فلورید و مایع یونی بر پایه ایمیدازول دارای آنیون تترا فلئورو بورات را مقایسه کرده‌ایم [۲۱]. نتایج این مطالعه نشان داده است که حضور مایع یونی در محلول، باعث کاهش سرعت رشد و افزایش قطر نانولوله‌ها می‌شود. هم‌چنین، با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اثر زمان جدایی یون‌ها بر فرایند آندی کردن مورد بررسی قرار گرفته است.

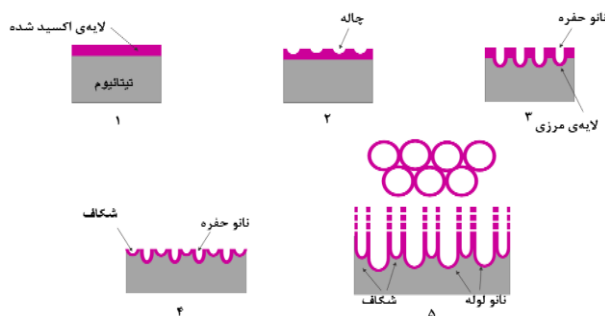
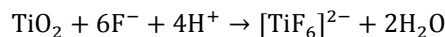
به‌منظور جایگزینی حلال مورد استفاده در سنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید، الکترولیت‌های بر پایه حلال‌های اتیلن-گلیکول و دی‌اتیلن گلیکول محتوی ۲ درصد وزنی HF و ۴ درصد وزنی آب و تحت ولتاژ ۶۰ ولت با هم مقایسه شده‌اند [۳۱]. نتایج این تحقیق نشان داده است که در محلول حاوی اتیلن گلیکول نانولوله‌ها با فاصله نزدیک شکل گرفته‌اند، در حالی که محلول حاوی دی‌اتیلن گلیکول منجر به تشکیل نانولوله‌هایی شده که با فضایی بیش از ضخامت دیواره از یکدیگر جدا شده‌اند. در مطالعه دیگری، تغییرات ریخت‌شناسی نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید در سه الکترولیت حاوی فلورید متشکل از اتیلن گلیکول، گلیسرول، و دی‌اتیلن گلیکول مورد مقایسه قرار گرفته است [۳۲]. نتایج این تحقیق نشان داده است که در محلول الکترولیت مبتنی بر اتیلن گلیسرول و گلیسرول نانولوله‌ها به‌صورت پک‌های بسته و در محلول الکترولیت مبتنی بر دی-اتیلن گلیکول نانولوله‌های فاصله‌دار تشکیل می‌گردد.

در پژوهش حاضر به بررسی سنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی-اکسید در محلول‌های الکترولیت حاوی دی‌هیدروکسی الکل‌ها به‌روش آندی کردن الکتروشیمیایی می‌پردازیم. در این راستا، دی‌هیدروکسی الکل‌های اتیلن گلیکول و دی‌اتیلن گلیکول به‌عنوان حلال و نمک سدیم فلورید به‌عنوان منبع آنیون فلورید جهت سنتز این نانولوله‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. بدین منظور، ابتدا جهت تهیه محلول‌های الکترولیت، نسبت ۱۰:۹۰ درصد حجمی- حجمی آب و دی‌هیدروکسی الکل‌ها تهیه و مقادیر مشخص نمک فلوریدی به آن اضافه شده و با روش آندی کردن الکتروشیمیایی، فرایند سنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی-اکسید تحت ولتاژ معین انجام می‌گیرد. هم‌چنین با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و با به‌کارگیری مجموعه‌های هم‌دما- هم‌فشار و کانونی و در ولتاژ معین، ساختار و دینامیک این محلول‌های الکترولیت در حالت محصور شده بین الکترودهای جامد مورد بررسی قرار می‌گیرد.

ب- تشکیل لایه اکسیدی



پ- انحلال لایه اکسیدی



شکل ۲: فرایند تشکیل نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید

در سال ۱۹۹۹، Zwilling و همکارانش اولین نانولوله‌های خودسازمان‌دهی شده را با روش آندی کردن بر روی فویل تیتانیوم با استفاده از محلول الکترولیت حاوی یون‌های فلورید بر پایه کرومیک اسید سنتز کردند [۲۳]. بعد از این گزارش، شکل‌گیری نانولوله‌ها به‌روش آندی کردن به‌سرعت مورد توجه قرار گرفت و زمینه تحقیقاتی سایر محققان شد [۲۸-۲۱]. برای مثال در یک مطالعه، این نانولوله‌ها با قطر خارجی ۱۲۰ نانومتر، قطر داخلی ۹۰ نانومتر و طول ۴ میکرومتر توسط محلول الکترولیت حاوی اتیلن گلیکول به‌همراه دی‌متیل سولفوکسید، آب و آمونیوم فلورید ۰/۵ درصد وزنی به‌مدت ۱ ساعت و تحت ولتاژ ۴۰ ولت ایجاد شده است [۲۴]. در یک مطالعه دیگر به‌منظور بررسی اثر فتوکاتالیزی نانولوله‌های تیتانیوم دی-اکسید سنتز شده با استفاده از محلول الکترولیت بر پایه اتیلن گلیکول، آمونیوم فلورید (۰/۳ درصد وزنی)، HF (۰/۵ درصد وزنی) و آب (۲ درصد حجمی)، انجام پذیرفته است [۲۵]. اخیراً نانولوله‌های سنتز شده در محلول‌های الکترولیت حاوی آمونیوم فلورید و مخلوط دوتایی آب/اتیلن گلیکول یا آب/گلیسرول جهت استفاده در فرایند دارورسانی به دو روش تجربی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۹ و ۳۰].

در یک مطالعه دیگر، جهت جایگزینی گونه‌های فلورید، محلول الکترولیت به‌همراه مایعات یونی مختلف بر پایه آنیون‌های حاوی اتم فلئور استفاده شده‌اند [۲۶]. در سال ۲۰۲۰، در گروه تحقیقاتی خود، الکتروسنتز نانولوله‌ها را با

سطح B3LYP-D3/6-311+G** توسط بسته نرم‌افزاری Gaussian 09 محاسبه شد [۳۵ و ۳۶].

به‌منظور به تعادل رسیدن سیستم‌های توده، برای هر محلول الکترولیت در ابتدا بهینه‌سازی انرژی صورت گرفت. در مرحله بعد اجرای شبیه‌سازی در مجموعه NVT، به مدت ۱ نانوثانیه و سپس اجرای شبیه‌سازی در مجموعه NPT، به مدت ۱ نانوثانیه با گام زمانی ۲ فمتوثانیه انجام شد. در نهایت شبیه‌سازی محلول‌ها به مدت ۲۰ نانوثانیه ادامه یافت.

جدول ۱: تعداد ملکول‌ها در سیستم‌های شبیه‌سازی شده

سیستم الکترولیت	DEG/ EG	NaF	water
water + EG + NaF	۲۰۰۰	۸	۶۸۶
water + DEG + NaF	۲۰۰۰	۱۶	۱۱۶۸

به‌منظور انجام فرآیند شبیه‌سازی سل الکتروشیمیایی آندی‌کردن، دو دیواره موازی از تیتانیوم دی‌اکسید آمورف با اندازه $۵/۶۶ \times ۳/۷۸ \times ۱/۸۹$ نانومتر و پلاتین با اندازه $۵/۶۵ \times ۳/۶۲ \times ۰/۳۱$ نانومتر به فاصله ۱۰ نانومتر رو به‌روی یکدیگر قرار گرفت. در این کار، با استفاده از روش تشکیل تیتانیوم دی‌اکسید آمورف و بهره‌مندی از یک دستورالعمل تجربی که قبلاً در گروه تحقیقاتی ما مورد بررسی قرار گرفته، سطح جامد تیتانیوم دی‌اکسید آمورف تهیه شد [۲۱]. در این راستا، ابتدا لایه‌های نازک تیتانیوم دی‌اکسید روتیل ساخته شده، در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰۰ کلوین در مجموعه کانونی پخته شد. بعد از رسیدن به دمای ۵۰۰۰ کلوین، سیستم تحت مجموعه هم‌دم-هم‌فشار به تعادل بیشتری رسید. سپس مسیری که درجه حرارت به‌طور تصاعدی تا دمای اتاق (۳۰۰ کلوین) کاهش یابد را دنبال کردیم. به این ترتیب، لایه‌های نازک تیتانیوم دی‌اکسید با تقارن منظم بلوری ذوب شدند و به یک ساختار آمورف همگن تبدیل شدند. سپس هر محلول الکترولیت در داخل فضای حفره بین دو سطح جامد با ضخامت ۱۰ نانومتر قرار داده شد. در طول انجام فرآیند شبیه‌سازی سطوح جامد تیتانیوم دی‌اکسید و پلاتین به‌صورت ثابت نگه‌داشته شدند. در همین راستا به‌منظور به تعادل رساندن سیستم‌های حاوی سطح جامد، ابتدا بهینه‌سازی انرژی صورت گرفت و سپس اجرای شبیه‌سازی در مجموعه NVT، به مدت ۱ نانوثانیه انجام شد. نهایتاً شبیه‌سازی در مدت زمان ۱۰ نانوثانیه

۲- روش‌های مطالعات

۱-۲- جزئیات روش تجربی

در بخش تجربی این پروژه تحقیقاتی، فرایند آندی‌کردن در یک سل استاندارد دو الکترودی با فویل تیتانیوم به‌عنوان الکتروآند و پلاتین به‌عنوان الکتروکاتد که در فاصله ۱/۵ سانتی‌متری از هم قرار گرفته‌اند، تحت ولتاژ ثابت ۶۰ ولت در دمای اتاق به مدت زمان ۳ ساعت انجام شد. قبل از انجام فرایند آندی‌کردن، به‌منظور چربی‌زدایی و شستشوی فویل تیتانیوم (با ضخامت ۰/۲۵ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۷ درصد خرداری شده از شرکت آلدریچ) توسط حمام اولتراسونیک، هر قطعه فویل در حلال‌های استون، اتانول و آب دیونیزه هر کدام به‌صورت جداگانه ۱۵ دقیقه تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت. دو محلول الکترولیت مورد استفاده در این کار شامل:

الف) ۹۰ درصد حجمی اتیلن گلیکول، ۱۰ درصد حجمی آب دیونیزه و ۰/۳ درصد وزنی نمک سدیم فلورید
ب) ۹۰ درصد حجمی دی‌اتیلن گلیکول، ۱۰ درصد حجمی آب دیونیزه و ۰/۳ درصد وزنی نمک سدیم فلورید
در این کار به‌منظور تعیین طول نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید و شکل ظاهری این ساختارها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3-XMU (ساخت شرکت TESCAN) استفاده شده است.

۲-۲- جزئیات روش محاسباتی

در این پژوهش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با استفاده از نرم‌افزار گرومکس [۳۳] در مجموعه کانونی (NVT) و در دمای ۲۹۸ کلوین انجام شد. در تمام شبیه‌سازی‌ها شرایط مرزی دوره‌ای در تمام جهت‌ها در نظر گرفته شده و شعاع قطع کوتاه‌برد در فواصل ۱/۲ نانومتر و شعاع قطع دوربرد در فواصل ۱/۵ نانومتر با روش PME [۳۴] محاسبه گردید. در این مطالعه دو نوع سیستم مختلف شبیه‌سازی گردیده است که مشخصات هر سیستم در جدول ۱ لیست شده است. لازم به ذکر است که تعداد ملکول هر سیستم با توجه به غلظت تجربی محلول الکترولیت تنظیم شده است. ساختار بهینه اجزای محلول شامل حلال‌ها (اتیلن گلیکول و دی‌اتیلن گلیکول) و نمک (سدیم فلورید) و بار جزئی آن‌ها با استفاده از روش CHELPG در

۳- بحث و نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، ما بیشتر بر روی بررسی دقیق اثر محلول-های الکترولیت مختلف مبتنی بر دی‌هیدروکسی الکل‌های اتیلن گلیکول و دی‌اتیلن گلیکول در سازوکار آندی کردن تمرکز کرده‌ایم. رفتار محلول‌های الکترولیت مبتنی بر این حلال‌های آلی حاوی گونه هالوژن (NaF) روی ریخت‌شناسی نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، ما محاسبات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی این محلول‌های الکترولیت محصور شده در بین دیواره‌های Pt-TiO₂ را به‌عنوان مدلی از یک سلول الکتروشیمیایی انجام داده‌ایم. این روش به ما کمک می‌کند که آرایش ساختاری اجزای محلول الکترولیت نزدیک سطوح جامد را شناسایی کرده و همچنین مشاهده ویژگی جدایی یا جفت ماندن گونه‌های یونی موجود در محلول الکترولیت را سبب می‌شود. در ادامه ابتدا به بررسی نتایج تجربی می‌پردازیم.

۳-۱- بررسی رشد نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید در

محلول‌های الکترولیت حاوی دی‌هیدروکسی الکل‌ها

همان‌طور که در قسمت روش تجربی اشاره شد هدف مطالعه حاضر بررسی تاثیر محلول‌های الکترولیت مختلف حاوی دی‌هیدروکسی الکل‌ها بر تشکیل نانولوله‌ها می‌باشد. برای این منظور، آندی کردن الکتروشیمیایی در یک نسبت ثابت مخلوط الکل و آب (۱۰:۹۰ v/v) با مقدار ثابت نمک (برابر با ۰/۳ درصد وزنی) انجام گرفت. بنابراین، خواص فیزیکی محلول‌های الکترولیت، مانند رسانایی و گرانیوی، به‌دلیل منابع مختلف حلال متفاوت است. شکل ۳ نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید شکل گرفته در محلول الکترولیت حاوی اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب را از دو نمای بالا (ردیف اول) و نمایی از سطح مقطع (ردیف پایین) نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، میانگین اندازه قطر حفره‌های شکل گرفته ۹۴/۳۸ نانومتر و طول نانولوله‌های سنتز شده در این حالت حدود ۴ میکرومتر می‌باشد.

شکل ۴ نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید شکل گرفته را در محلول‌های الکترولیت حاوی دی‌اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر به‌دست آمده از نمای بالا برای هر دو محلول، در بعضی نواحی حفره‌های سر نانولوله‌ها مشاهده می‌شود و با توجه به تصاویر سطح مقطع، یک لایه نازک نانومتخلخل تیتانیوم دی‌اکسید بر روی فویل شکل گرفته است.

ادامه یافت. در این شبیه‌سازی پتانسیل الکترواستاتیک ۶۰ ولت با استفاده از رویکرد میدان الکتریکی بر روی سیستم اعمال شد. در تمام محاسبات از میدان نیروی OPLS-AA استفاده کردیم و به‌منظور مدل‌سازی اتم‌های سطوح جامد از پارامترهای لنارد-جونز لیست شده در جدول ۲ استفاده شده است.

جدول ۲: پارامترهای لنارد-جونز و بارهای اتم‌های دیواره‌ها

بار (e)	ϵ (kcal/mol)	σ (nm)	نام اتم
۰,۰۰۰	۷,۸۰۰	۰,۲۸۵	پلاتین
+۲,۱۹۶	۰,۰۴۱	۰,۳۹۲	تیتانیوم
-۱,۰۹۸	۰,۱۲۰	۰,۳۰۳	اکسیژن
۰,۰۰۰	۰,۰۵۶	۰,۳۴۰	کربن

معادله استوکس-انیشیتین، ارتباط یک ذره که در محلول با گرانیوی مشخص η منتشر می‌شود را براساس رابطه زیر ارائه می‌دهد:

$$\eta = \frac{K_B T}{c \pi \alpha D}$$

که در این رابطه K_B ثابت بولتزمن، c عدد ثابت، α قطر مولکولی و D ضریب نفوذ ذره می‌باشد. در جدول ۳ دانسیته و گرانیوی محلول‌های الکترولیت شبیه‌سازی شده و مقادیر تجربی به‌دست آمده در همین مطالعه خلاصه شده است. مقدار محاسبه شده دانسیته و گرانیوی چهار محلول الکترولیت در دمای ۲۹۸ کلوین، مطابقت بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد که این مشاهده، میدان نیروی استفاده شده در فرایند شبیه‌سازی را تأیید می‌نماید.

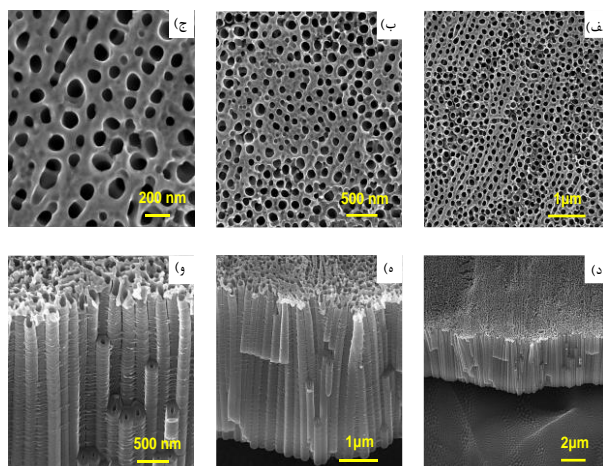
جدول ۳: مقادیر دانسیته و گرانیوی محاسباتی و تجربی در دمای

نام سیستم	۲۹۸ کلوین	
	دانسیته محاسباتی ($\frac{g}{cm^3}$)	دانسیته تجربی ($\frac{g}{cm^3}$)
+ NaF + EG water	۱/۱۰۶	۱/۱۰۹
NaF + DEG water +	۱/۱۴۵	۱/۱۴۸

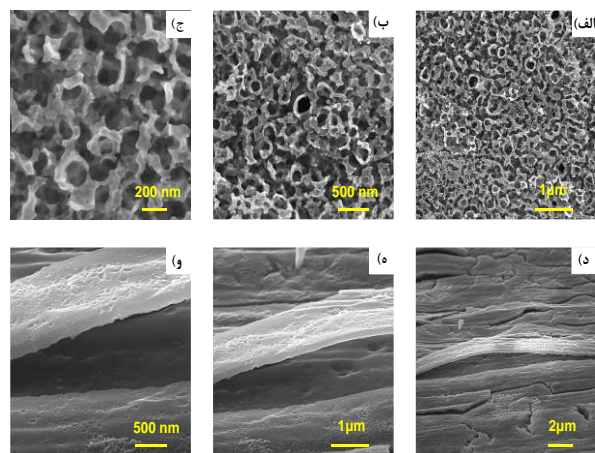
۲-۳- بررسی محلول‌های الکترولیت حاوی دی-هیدروکسی الکل‌ها با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

در اینجا با دیدگاه مولکولی به تعاملات بین انواع گونه‌های مختلف حلال، نمک، سطح تیتانیوم دی‌اکسید (آند) و سطح پلاتین (کاتد) در طول فرایند آندی کردن می‌پردازیم. با توجه به مطالعات تجربی یک سوال محوری در مورد توزیع اجزای محلول الکترولیت در نزدیکی الکترودها، به‌ویژه در مراحل اولیه آندی کردن، بدون پاسخ می‌ماند. بنابراین، در مطالعه مولکولی به بررسی ساختاری و دینامیکی محلول‌های مورد بررسی پرداخته و ساز و کار فرایند سنتزی را مورد کاوش قرار می‌دهیم. همان‌طور که در فرایند آندی کردن برهم‌کنش آنیون‌های فلورید با سطح TiO_2 به‌طور قابل ملاحظه‌ای بر تشکیل نانولوله در آزمایش تاثیر می‌گذارد، ما در این قسمت نقش کاتیون، آنیون و حلال‌های مختلف و همچنین برهم‌کنش‌های متناظر آن‌ها را با سطوح جامد از دیدگاه مولکولی در نظر گرفتیم.

باید توجه داشت که تحت شرایط یکسان سنتز، در محلول اتیلن گلیکول ساختارهای نانولوله‌ای تشکیل شده است اما در لایه اکسیدی شکل گرفته توسط محلول حاوی دی‌اتیلن گلیکول ساختار لوله‌ای شکل قابل مشاهده نیست.



شکل ۳: تصاویر SEM نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید تشکیل شده در سیستم الکترولیت اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب

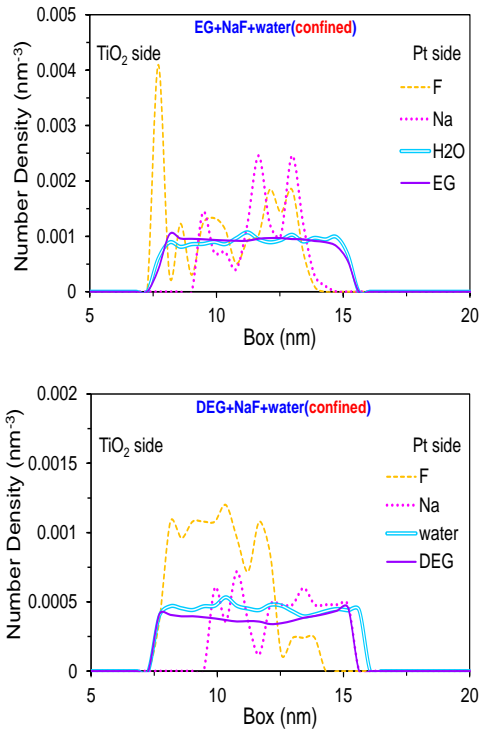


شکل ۴: تصاویر SEM نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید تشکیل شده در سیستم الکترولیت دی‌اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب

با مقایسه تصاویر شکل ۳ و ۴ نتیجه می‌گیریم که تحت شرایط یکسان سنتز، اثر دی‌هیدروکسی الکل‌ها در فرایند آندی کردن بسیار مهم است. براساس مشاهدات، حلال اتیلن گلیکول نسبت به دی‌اتیلن گلیکول نقش بالقوه‌ای در پیشبرد فرایند سنتز و سرعت رشد نانولوله‌ها داشته و این می‌تواند به دلیل تفاوت در میزان گرانشی محلول و تحرک یون‌ها به‌ویژه آنیون فلورید در هر محلول باشد. در مطالعات قبلی هم از گرانشی حلال به‌عنوان یک عامل کلیدی و تاثیرگذار بر شکل ظاهری نانولوله‌ها یاد شده است [۲۱]. در همین خصوص گرانشی دینامیکی دو محلول الکترولیت مورد مطالعه در این پژوهش در سه دمای مختلف با توجه به جدول ۴ مقایسه شده است که نشان می‌دهد گرانشی محلول‌های الکترولیت بر پایه دی‌اتیلن گلیکول بیشتر از حالت مشابه بر پایه اتیلن گلیکول می‌باشد و حدود ۱/۸ برابر افزایش می‌یابد. این ویژگی محلول‌های الکترولیت حاوی دی‌اتیلن گلیکول می‌تواند به‌عنوان یک عامل کلیدی باعث سرعت کند رشد نانولوله‌ها شده و تحرک آنیون‌های فلورید برای فرایند آندی کردن را به تعویق اندازد.

جدول ۴: گرانشی در دماهای مختلف برای دو محلول الکترولیت

نام سیستم	گرانشی (mPa.s) در ۲۹۳ کلوین	گرانشی (mPa.s) در ۲۹۸ کلوین	گرانشی (mPa.s) در ۳۶۵ کلوین
EG + NaF + water	۱۴/۸۴	۱۳/۵۷	۲/۲۷
DEG + NaF + water	۲۵/۷۷	۲۳/۴۰	۳/۲۲

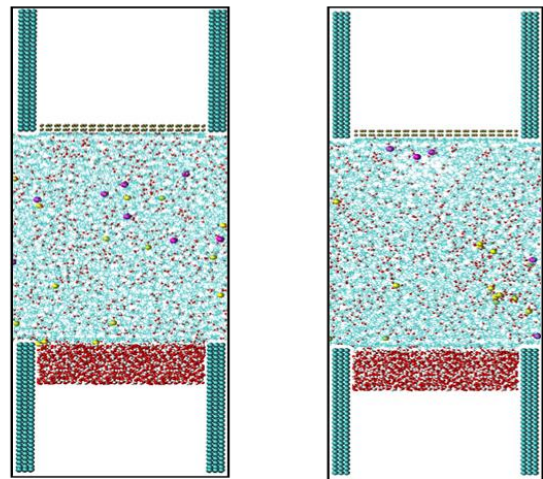


شکل ۶: نمودارهای توزیع دانسیته محلول‌های الکترولیت بین دو سطح جامد

با توجه به نمودارهای به دست آمده تجمع یون فلورید روی سطح آند در محلول بر پایه اتیلن گلیکول بیشتر از محلول الکترولیت بر پایه دی‌اتیلن گلیکول می‌باشد. قرارگیری یون فلورید بر سطح تیتانیوم دی‌اکسید بر روی تشکیل نانوساختارهای تیتانیوم دی‌اکسید تاثیر می‌گذارد از همین رو با توجه به پروفایل‌های دانسیته و تصاویر SEM به دست آمده در شکل‌های ۳ و ۴، می‌توان نتیجه گرفت که محلول الکترولیت بر پایه دی‌اتیلن گلیکول در سنتز نانولوله‌ها و رشد آن‌ها به دلیل عدم تجمع موثر آنیون فلورید بر روی سطح تیتانیوم دی‌اکسید مناسب نیست. از طرفی شایان ذکر است که توزیع یون‌ها بر روی سطح الکتروود پلاتین به این صورت است که ابتدا کاتیون سدیم و سپس آنیون فلورید در نزدیکی سطح قرار گرفته است. هرچند در هر دو سیستم لایه اول پوشش سطح کاتد توسط حلال‌ها صورت گرفته است.

در این قسمت با استفاده از نمودارهای تابع توزیع شعاعی (RDF) به بررسی ساختار محلول‌ها که بین سطوح جامد قرار گرفته و برهم‌کنش بین اجزای سیستم می‌پردازیم. بررسی

در شکل ۵ تصاویر پیکربندی دو محلول الکترولیت محصور شده بین دو سطح جامد کاتد و آند قابل مشاهده می‌باشد. بر اساس این شکل به صورت کیفی می‌توان چنین برداشت کرد که تجمع یون آنیون بر روی سطح تیتانیوم دی‌اکسید در محلول الکترولیت اتیلن گلیکول/سدیم فلورید/آب بیشتر از محلول بر پایه دی‌اتیلن گلیکول می‌باشد، به نحوی که در محلول الکترولیت دی‌اتیلن گلیکول/سدیم فلورید/آب یون فلورید بر روی سطح تیتانیوم دی‌اکسید دیده نمی‌شود که این موضوع اثرگذاری خود را بر تشکیل نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید در بخش تجربی نشان می‌دهد. همچنین از این تصاویر می‌توان چنین نتیجه گرفت که در اثر ولتاژ اعمالی جهت‌گیری کاتیون‌های سدیم به سمت الکتروود کاتد (پلاتین) می‌باشد و توزیع آن‌ها در نزدیکی سطح تیتانیوم به ندرت دیده می‌شود.

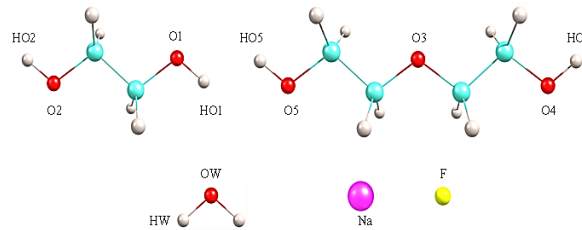


سیستم دی‌اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب / سیستم اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب

شکل ۵: تصاویر پیکربندی سیستم‌های الکترولیت محصور شده بین دو سطح جامد. در این تصاویر کاتیون سدیم و آنیون فلورید به ترتیب با رنگ‌های بنفش و زرد مشخص شده است. اتم‌های تیتانیوم و اکسیژن مربوط به سطح تیتانیوم دی‌اکسید و اتم پلاتین به ترتیب به رنگ‌های قرمز و زرد نشان داده شده‌اند و مولکول‌های حلال به رنگ آبی روشن است.

در شکل ۶ نمودارهای دانسیته محلول‌های الکترولیت محصور شده بین دو سطح جامد قابل مشاهده می‌باشند. بر اساس این نمودارها می‌توانیم یک تفسیر کمی از توزیع اجزای محلول الکترولیت بین دو سطح جامد داشته باشیم. در ابتدا توزیع آنیون فلورید به همراه آب و دی‌هیدروکسی الکل‌ها بر روی سطح تیتانیوم دی‌اکسید قابل مشاهده است.

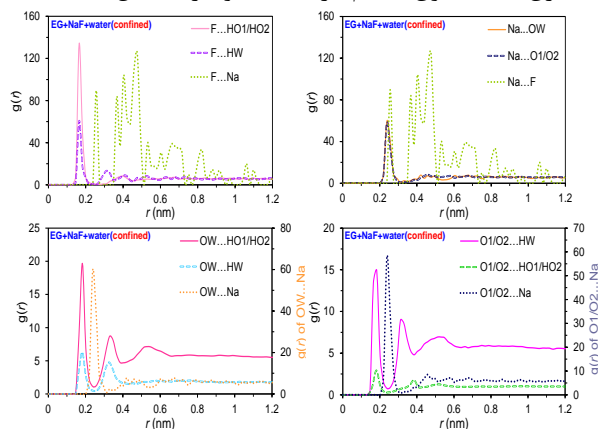
موتارهای تابع توزیع شعاعی اطلاعات سودمندی در مورد ساختار سیستم می‌دهد. محاسبه تابع توزیع شعاعی مولکولی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا بینش قابل اعتمادی را در مورد احتمال توزیع مولکول‌های حلال در اطراف کاتیون و آنیون‌های نمک ارائه می‌دهد. در شکل ۷ نام‌گذاری اتم‌های مولکول‌های اتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول، آب و هم‌چنین نمک سدیم فلورید نشان داده شده است. برای این بخش، ما اتم‌های موثر مولکول‌ها را به‌عنوان سایت‌های مرجع به‌منظور محاسبه RDFهای سایت-سایت انتخاب کرده‌ایم.



شکل ۷: نام‌گذاری مولکول‌های تشکیل دهنده محلول‌های الکترولیت

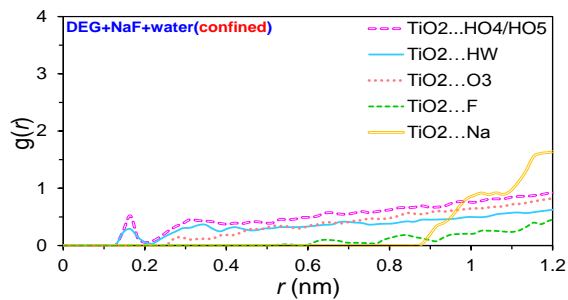
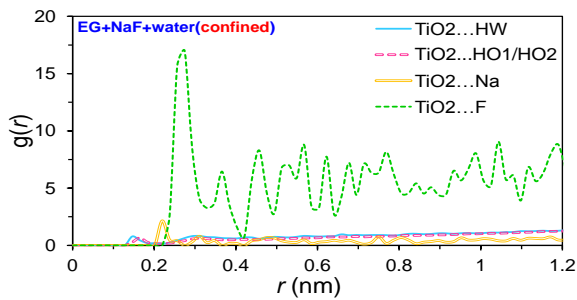
حال به بررسی نمودارهای تابع توزیع شعاعی سیستم مبتنی بر دی‌اتیلن گلیکول می‌پردازیم. برای این منظور پنج دسته‌بندی شامل برهم‌کنش‌های آنیون فلورید، کاتیون سدیم، اکسیژن آب، اکسیژن گروه اتری در مولکول دی‌اتیلن گلیکول و اکسیژن‌های گروه الکلی در مولکول دی‌اتیلن گلیکول در نظر گرفته شده که نمودارهای آن‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. این نمودارها نشان می‌دهند که برهم‌کنش آنیون فلورید با کاتیون سدیم محتمل‌ترین و قوی‌ترین برهم‌کنش را در موقعیت ۰/۲۴ نانومتر دارد. با توجه به نمودارهای حاصل شده موقعیت اولین پیک بین آنیون فلورید- هیدروژن‌های آب و آنیون فلورید- هیدروژن‌های گروه الکلی در مولکول دی‌اتیلن گلیکول در موقعیت ۰/۱۶ نانومتر تشکیل شده‌اند. هم‌چنین با بررسی نمودارهای تابع توزیع شعاعی کاتیون سدیم مشاهده می‌شود که اولین پیک بین کاتیون سدیم-اکسیژن آب، کاتیون سدیم-اکسیژن‌های گروه الکلی، کاتیون سدیم-اکسیژن گروه اتری و کاتیون سدیم- آنیون فلورید در موقعیت ۰/۲۴ نانومتر تشکیل شده‌اند و قوی‌ترین و محتمل‌ترین برهم‌کنش بین کاتیون سدیم با آنیون فلورید می‌باشد. از بررسی نمودارهای تابع توزیع شعاعی اکسیژن آب مشخص شد که محتمل‌ترین و قوی‌ترین احتمال برهم‌کنش اکسیژن آب با کاتیون سدیم می‌باشد که موقعیت اولین پیک اکسیژن آب-کاتیون سدیم در ۰/۲۴ نانومتر تشکیل شده است.

جهت بررسی هر چه دقیق‌تر نمودارهای تابع توزیع شعاعی سیستم‌های الکترولیت شبیه‌سازی شده، دسته‌بندی‌های خاصی برای هر سیستم در نظر گرفته شده است. به‌منظور بررسی نمودارهای تابع توزیع شعاعی سیستم الکترولیت اتیلن گلیکول/ سدیم فلورید/ آب محصور شده بین دو سطح جامد چهار دسته-بندی برهم‌کنش‌های آنیون فلورید، کاتیون سدیم، اکسیژن آب و اکسیژن‌های اتیلن گلیکول مطابق با شکل ۸ در نظر گرفته شده است. شکل ۸ نشان می‌دهد که قوی‌ترین و محتمل‌ترین برهم‌کنش آنیون فلورید با هیدروژن‌های گروه الکلی در موقعیت ۰/۱۶ نانومتری می‌باشد. این شکل نشان می‌دهد که محتمل‌ترین برهم‌کنش کاتیون سدیم با آنیون فلورید در موقعیت ۰/۲۶ نانومتر می‌باشد. در حالی که اولین پیک در توابع توزیع شعاعی کاتیون سدیم-اکسیژن آب و کاتیون سدیم-اکسیژن‌های گروه الکلی در مولکول اتیلن گلیکول در موقعیت ۰/۲۴ نانومتر می‌باشد. نمودار تابع توزیع شعاعی برهم‌کنش‌های اکسیژن آب نشان می‌دهد که برهم‌کنش بین اکسیژن آب و کاتیون سدیم محتمل‌ترین برهم‌کنش می‌باشد که اولین پیک در تابع توزیع شعاعی اکسیژن آب-کاتیون سدیم در موقعیت ۰/۲۴ نانومتر تشکیل شده است. در بررسی برهم‌کنش‌های اکسیژن‌های گروه الکلی در مولکول اتیلن گلیکول مشخص می‌شود که

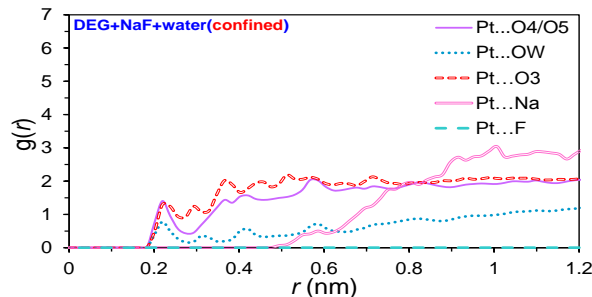
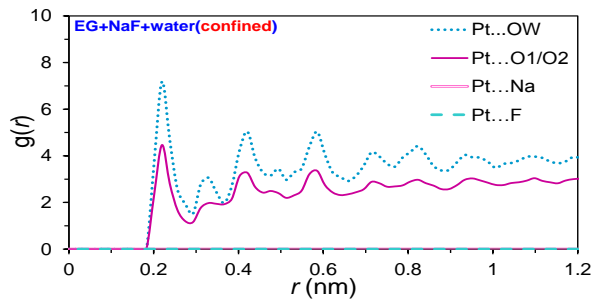


شکل ۸: نمودارهای تابع توزیع شعاعی سیستم اتیلن گلیکول/ سدیم فلورید/ آب محصور شده بین دو سطح جامد

قوی‌تر به حساب می‌آید. لازم به ذکر است که در سیستم‌ها، سطح کاتد برهم‌کنش موثری با کاتیون و آنیون فلورید نشان نمی‌دهد. شایان ذکر است که برهم‌کنش اکسیژن میانی دی-اتیلن گلیکول در سیستم حاوی این ماده در فاصله یکسان مانند اکسیژن‌های گروه الکلی نسبت به کاتد قرار گرفته است.

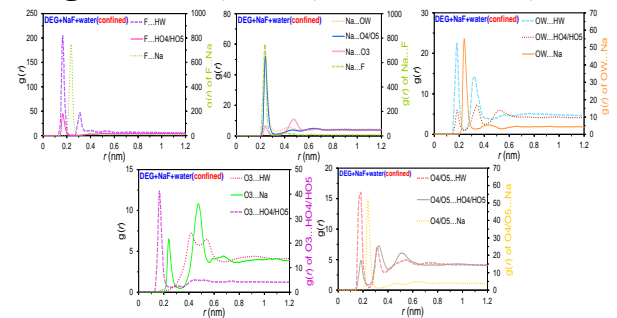


شکل ۱۰: نمودارهای تابع توزیع شعاعی برهم‌کنش تیتانیوم دی-اکسید در محلول‌های محصور شده بین دو سطح جامد



شکل ۱۱: نمودارهای تابع توزیع شعاعی برهم‌کنش پلاتین در دو سیستم محصور شده بین دو سطح جامد

اولین پیک در توابع توزیع شعاعی بین اکسیژن آب-هیدروژن آب و اکسیژن آب-هیدروژن گروه الکلی در مولکول دی‌اتیلن گلیکول در موقعیت ۰/۱۸ نانومتر تشکیل شده است. با توجه به نمودارها، اکسیژن گروه اتری قوی‌ترین و محتمل‌ترین برهم‌کنش را با هیدروژن گروه‌های الکلی در مولکول دی‌اتیلن گلیکول دارد. نمودارهای تابع توزیع شعاعی اکسیژن‌های گروه الکلی در مولکول دی‌اتیلن گلیکول بیانگر این حقیقت هستند که قوی‌ترین و محتمل‌ترین برهم‌کنش اکسیژن‌های گروه الکلی در مولکول دی‌اتیلن گلیکول با کاتیون سدیم می‌باشد و موقعیت اولین پیک در این تابع توزیع شعاعی در ۰/۲۴ نانومتر می‌باشد. در اینجا به بررسی نمودارهای تابع توزیع شعاعی مربوط به برهم‌کنش سطح تیتانیوم دی‌اکسید با اجزای محلول الکترولیت موجود در دو سیستم که در شکل ۱۰ نشان داده شده می‌پردازیم. با توجه به این نمودارها، در محلول الکترولیت اتیلن گلیکول/سدیم فلورید/آب، مشخص است که قوی‌ترین و محتمل‌ترین برهم‌کنش تیتانیوم دی‌اکسید با آنیون فلورید در موقعیت ۰/۲۷ نانومتر نسبت به سایر برهم‌کنش‌ها اتفاق می‌افتد. در حالی که در سیستم دی‌اتیلن گلیکول/سدیم فلورید/آب، برهم‌کنش موثری بین سطح آند با آنیون فلورید مشاهده نمی‌شود. در هر دو سیستم برهم‌کنش بین آب و دی‌هیدروکسی الکلهای با سطح تیتانیوم دی‌اکسید در فاصله ۰/۱۷ نانومتر و با احتمال پایین و دینامیک زیاد (پیک‌های پهن) مشاهده می‌شود.



شکل ۹: نمودارهای تابع توزیع شعاعی در سیستم دی‌اتیلن گلیکول/سدیم فلورید/آب محصور شده بین دو سطح جامد

نمودارهای تابع توزیع شعاعی مربوط به برهم‌کنش سطح پلاتین با اجزای محلول الکترولیت موجود در دو سیستم در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با توجه به این نمودارها، در محلول حاوی اتیلن گلیکول احتمال برهم‌کنش پلاتین با اکسیژن‌های اتیلن گلیکول و اکسیژن آب در موقعیت ۰/۲۲ نانومتر یکسان می‌باشد که نسبت به سایر برهم‌کنش‌های موجود

الکترولیت را طبق معادله نرست- انیشتین براساس روابط زیر به دست آورد:

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-}$$

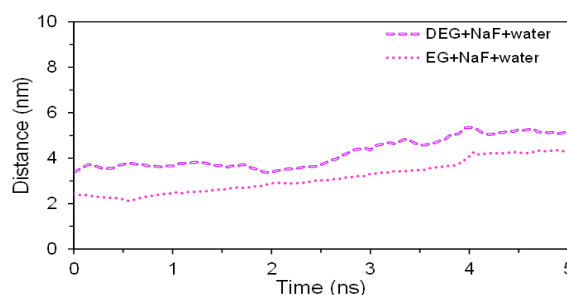
$$t_- = \frac{D_-}{D_+ + D_-}$$

$$\Lambda = \frac{[(|Z_+| \times D_+) + (|Z_-| \times D_-)] F^2}{RT}$$

که Z_+ و Z_- به ترتیب بیانگر بار کاتیون و آنیون و پارامتر F ، ثابت فارادی می باشد.

از مقایسه کلی ضرایب نفوذ ذرات موجود در سیستم های مورد مطالعه در جدول ۵، مشاهده می شود که مقدار دینامیک آب نسبت به سایر اجزای سیستم الکترولیت بیشتر است. در سیستم الکترولیت اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب بیشترین دینامیک به ترتیب شامل آب < کاتیون سدیم < اتیلن گلیکول < آنیون فلورید است. در سیستم مبتنی بر دی اتیلن گلیکول هم روند مشاهده شده به صورت آب < کاتیون سدیم < آنیون فلورید < دی اتیلن گلیکول می باشد. علاوه بر این، در هر دو سیستم ضریب نفوذ کاتیون بیشتر از آنیون است. مهم ترین نتیجه ای که می توان گرفت این است که ترتیب دینامیک آنیون فلورید در دو سیستم به صورت دی اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب < اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب می باشد. با توجه به نمودار تابع توزیع شعاعی نشان داده شده در شکل ۱۰، آنیون فلورید در سیستم حاوی اتیلن گلیکول برهم کنش بسیار موثری با سطح آند دارد که این جذب موثر در این سیستم از دینامیک این یون بر روی سطح آند کاسته است. این مشاهده نشان دهنده این مطلب است که مطابق آنچه در بخش تجربی و فرایند آندی کردن اتفاق افتاده، هرچه دینامیک آنیون فلورید روی سطح جامد بیشتر باشد، برهم کنش موثر با سطح اتفاق نمی افتد و این پدیده می تواند بر رشد نانولوله ها تاثیرگذار باشد؛ به نحوی که در سیستم اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب به دلیل تعامل موثر فلورید با سطح تیتانیوم دی-اکسید بلندترین نانولوله ها شکل گرفته اند.

شکل ۱۲ فاصله بین کاتیون و آنیون را در محلول های الکترولیت شبیه سازی شده در مدت زمان ۵ نانوثانیه آخر نشان می دهد. در سیستم های الکترولیت دی اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب و اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب نهایتاً فاصله کاتیون سدیم از آنیون فلورید به ترتیب برابر ۴/۲۲ و ۳/۱۵ نانومتر می باشد. این نتیجه نشان می دهد که در سیستم های حاوی نمک یکسان، وقتی محلول حاوی حلال اتیلن گلیکول باشد فاصله یون ها از هم نسبت به محلول حاوی حلال دی اتیلن گلیکول کمتر است.



شکل ۱۲: فاصله بین جفت یون ها در محلول های الکترولیت

در این بخش به بررسی خواص دینامیکی محلول های الکترولیت قرار گرفته بین کاند و آند پرداخته می شود. باید توجه داشت که ضمن فرایند آندی کردن الکتروشیمیایی دینامیک موثر آنیون فلورید درون سطح آند، سبب شکل گیری مناسب نانولوله های تیتانیوم دی اکسید با کنترل فرایند تشکیل و انحلال تیتانیوم دی اکسید می شود. با این هدف، دینامیک اجزای محلول در سیستم های شبیه سازی شده را با استفاده از آنالیز میانگین مربع جابجایی ذرات و محاسبه ضرایب نفوذ مقایسه کردیم. میانگین مربع جابجایی ذرات (MSD) به صورت زیر تعریف می شود:

$$\frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |r_i^c(t) - r_i^c(0)|^2 \right\rangle = \Delta |r(t)|^2$$

معادله انیشتین جهت محاسبه ضرایب نفوذ به صورت زیر است:

$$D_i = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r_i^c(t) - r_i^c(0)|^2 \rangle$$

بنابراین، از شیب منحنی های میانگین مربع جابجایی ذرات می توان ضرایب نفوذ را محاسبه کرد. از طرفی با داشتن ضریب نفوذ کاتیون و آنیون، می توان عدد انتقال کاتیون (t_+) و عدد انتقال آنیون (t_-) و هم چنین رسانایی الکتریکی مولی محلول

گرفته است اما ضخامت لایه‌ها بسیار کم و نانولوله‌ها مشاهده نشدند. همچنین، تاثیر گرانیوی محلول الکترولیت بر تشکیل نانولوله‌ها مورد مقایسه قرار گرفت و مشخص گردید محلول با گرانیوی کمتر نانولوله‌های طولانی‌تری شکل می‌دهد. علاوه بر این، تاثیر توزیع یون‌ها بر روی سطح آند نیز توسط شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت و خواص ساختاری و دینامیکی محلول‌های محصور شده بین الکترودهای کاند و آند مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق نتایج تجربی و محاسباتی، وابستگی شدید فرایند آندی کردن به برهم‌کنش موثر آنیون فلورید با سطح تیتانیوم دی‌اکسید مشاهده شد. در این راستا، محلول الکترولیت بر پایه اتیلن گلیکول به دلیل برهم‌کنش موثر بین آنیون فلورید با سطح آند و دینامیک کمتر این یون نسبت به محلول الکترولیت مبتنی بر دی‌اتیلن گلیکول ضمن فرایند آندی کردن موفق عمل کرده و منجر به تشکیل آرایه‌های منظم نانولوله‌ها شده است.

*عهدہ دار مکاتبات

نشانی: ایران، فارس، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده علوم،

بخش شیمی، تلفن: ۰۷۱۳۶۱۳۷۱۰۰

پیام نگار: arzolghadr@shirazu.ac.ir

مراجع

- [1] M. Abdullah, S.K. Kamarudin, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 76 (2017) 212–225.
- [2] M. L. Puga, J. Venturini, C. S. ten Caten, C. P. Bergmann, *Ceram. Int.*, 48 (2022) 19513-19526.
- [3] T. M. David, P. R. Dev, P. Wilson, P. Sagayaraj, T. Mathews, *Electrochem. Sci. Technol.*, 2 (2022) e202100083.
- [4] Y. Feng, H. H. Rijnaarts, D. Yntema, Z. Gong, D. D. Dionysiou, Z. Cao, S. Miao, Y. Chen, Y. Ye, Y. Wang, *Water Res.*, 186 (2020) 116327.
- [5] V. Galstyan, J. M. Macak, T. Djenizian, *Appl. Mater. Today*, 29 (2022) 101613.
- [6] Chen, C.K. Ostrom, A. Chen. *Int. J. Hydrog.*, 38 (2013) 14002-14009.
- [7] O. Zakir, A. Ait-Karra, R. Idouhli, M. Khadiri, B. Dikici, A. Aityoub, A. Abouelfida, A. Outzourhit, *J. Solid State Electrochem.*, (2023) 1-19.
- [8] Faraji, P. Najafi Moghadam, R. Hasanzadeh. *J. Chem. Eng.*, 304 (2016) 841–851.
- [9] M. M. Zhang, J. Y. Chen, H. Li, C. R. Wang, *Rare Met.*, 40 (2021) 249-271.
- [10] T. Li, S. Luo, Y. Luo, L. Yang. *Mater. Lett.*, 180 (2016) 130–134.

جدول ۵: مقادیر ضریب نفوذ ($\times 10^{-11} \frac{m^2}{s}$) اجزای محلول‌های الکترولیت محصور شده بین دو سطح جامد

نام سیستم	EG/DEG	Na ⁺	F ⁻	water
EG + NaF + (confined) water	۶,۱۲	۱۰,۸۸	۲,۸۵	۴۲,۵۶
DEG + NaF + (confined) water	۲,۹۸	۱۰,۵۰	۶,۶۸	۱۲,۹۰

در جدول ۶، عدد انتقال کاتیون و آنیون و هم‌چنین رسانایی الکتریکی مولی محلول‌های الکترولیت لیست گردیده‌اند. با توجه به داده‌های این جدول و در تطابق با مقادیر ضرایب نفوذ، مشخص می‌شود که در محلول‌های الکترولیت عدد انتقال کاتیون بیشتر از عدد انتقال آنیون می‌باشد. هم‌چنین ترتیب رسانایی الکتریکی مولی به‌صورت دی‌اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب < اتیلن گلیکول / سدیم فلورید / آب می‌باشد. در اینجا می‌توان به این موضوع اشاره کرد که برهم‌کنش موثرتر فلورید با سطح آند در حضور مولکول اتیلن گلیکول و دینامیک کمتر این یون بر رسانایی الکتریکی محلول تاثیر گذاشته و آن را کاهش داده است.

جدول ۶: مقادیر عدد انتقال و رسانایی الکتریکی مولی محلول‌های الکترولیت محصور شده بین دو سطح جامد

نام سیستم	عدد انتقال کاتیون	عدد انتقال آنیون	رسانایی الکتریکی مولی
	Na ⁺	F ⁻	($\times 10^{-4} \frac{S.m^2}{mol}$)
EG + NaF + water	۰,۷۹	۰,۲۱	۵,۱۶
DEG + NaF + water	۰,۶۱	۰,۳۹	۶,۴۵

۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، به مقایسه سنتز نانولوله‌های TiO₂ در حضور محلول‌های الکترولیت مختلف مبتنی بر اتیلن گلیکول و دی‌اتیلن گلیکول در حضور نمک یونی سدیم فلورید با استفاده از روش آندی کردن پرداخته‌ایم. در این راستا، شکل‌گیری نانولوله‌ها و سرعت رشد آن‌ها را تحت شرایط یکسان و با تغییر دی‌هیدروکسی الکل مقایسه کرده‌ایم. نتایج این مطالعه نشان داد که سرعت رشد نانولوله‌ها در محلول حاوی اتیلن گلیکول بیشتر از محلول حاوی دی‌اتیلن گلیکول بوده است. هر چند با استفاده از دی‌اتیلن گلیکول حفره‌هایی بر روی سطح شکل

- [26] H. Wender, A.F. Feil, L.B. Diaz, C.S. Ribeiro, G.J. Machado, P. Migowski, D.E. Weibel, J. Dupont, S.R. Teixeira, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011) 1359–1365.
- [27] H. Li, L. Cao, W. Liu, G. Su, B. Dong, *Ceram. Int.*, 38 (2012) 5791–5797.
- [28] F. Mohammadpour, F. Behzadi, M. Moradi, *Mater. Lett.*, 150 (2015) 81–83.
- [29] S. Shirazi-Fard, F. Mohammadpour, A. R. Zolghadr, A. Klein, *J. Phys. Chem. B*, 125 (2021) 5549–5558.
- [30] R. Khodabandeh, F. Mohammadpour, A. R. Zolghadr, A. Klein, *New J. Chem.*, 44 (2020) 16602–16612.
- [31] D. Kowalski, D. Kowalski, J. Mallet, S. Thomas, J. Rysz, B. Bercu, J. Michel, M. Molinari, *Electrochim. Acta*, 204 (2016) 287–293.
- [32] D. Niu, A. Han, H. Cheng, S. Ma, M. Tian, L. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, 735 (2019) 136776.
- [33] Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M.R. Shirts, J.C. Smith, P.M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, E. Lindahl, *Bioinformatics*, 29 (2013) 845–854.
- [34] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 10089–10092.
- [35] M. Frisch et al. *Gaussian 09 Package. Gaussian. Inc.*: Wallingford, CT, USA, (2009).
- [36] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, 11 (1990) 361–373.
- [11] C. Zhang, B. Xie, Y. Zou, D. Zhu, L. Lei, D. Zhao, H. Nie, *Prog. Mater. Sci.*, 132 (2018) 724–803.
- [12] K. Indira, K. Indira, U.K. Mudali, T. Nishimura, N. Rajendran, *J. Bio- Tribo-Corros.*, 1 (2015) 1–22.
- [13] J. Park, A. Cimpean, A. B. Tesler, A. Mazare, *Nanomaterials*, 11 (2021) 2359.
- [14] Y. Xu, G. Zangari, *Coatings*, 11 (2021) 931.
- [15] S. Palmas, L. Mais, M. Mascia, A. Vacca, *Curr. Opin. Electrochem.*, 28 (2021) 100699.
- [16] K. Wang, H. Jin, Q. Song, J. Huo, J. Zhang, P. Li, *Drug Deliv. Transl.*, 11 (2021) 1456–1474.
- [17] X. Hou, K. Aitola, P. D. Lund, *Energy Sci. Eng.*, 9 (2021) 921–937.
- [18] S. Reghunath, D. Pinheiro, S. D. KR, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, 3 (2021) 100063.
- [19] A. Pancielejko, P. Mazierski, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, K. Kosek, J. Łuczak, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6 (2018) 14510–14522.
- [20] Y. Fu, A. Mo, *Nanoscale Res. Lett.*, 13 (2018) 1–21.
- [21] M. Heydari Dokoohaki, F. Mohammadpour, A.R. Zolghadr, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 (2020) 22719–22727.
- [22] D. Kim, F. Schmidt-Stein, R. Hahn, P. Schmuki, *Electrochem. commun.*, 10 (2008) 1082–1086.
- [23] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 921–929.
- [24] M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *Electrochem. commun.*, 12 (2010) 1356–1359.
- [25] K. Srimuangmak, S. Niyomwas, *Energy Procedia*, 9 (2011) 435–439.