سنتز نانو پودر اکسید نیکل به روش رسوب دهی شیمیایی و بررسی اثر غلظت سرفکتانت بر روی اندازه ذرات

یاسر بهاری ملا محله[1]، سید خطیب الاسلام صدرنژاد[2]، داود حسینی

دانشکده مواد دانشگاه صنعتی شریف

Yaser_bahari@mehr.sharif.edu

چکیده

نانو پودر اکسید نیکل در قطعات الکتریکی، مواد مغناطیسی، کامپوزیت‌ها، خازن‌ها، سنسورهای شیمیایی، کاتالسیت‌ها و تهیه فلز کاربرد دارد. تولید این ماده به روش رسوب دهی شیمیایی موضوع این مقاله است. مواد اصلی شامل نیترات نیکل شش آبه(ماده اصلی حاوی نیکل) و سود(ماده راسب) و سرفکتانت(برای کاهش اندازه ذرات) می‌باشد. سرفکتانت مورد استفاده CTAB و در غلظت‌های مختلف بوده است. خواص پودر تولید شده از قبیل اندازه و شکل از طریق XRD، FTIR، SEM، TEM تعیین شده که نتایج گواه بر نانو بودن ذرات اکسید نیکل بدست آمده است.

کلمات کلیدی: اکسید نیکل، نانو پودر، رسوب دهی شیمیایی، سرفکتانت

۱- مقدمه

۱- دانشجوی دکتری نانو مواد، پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه صنعتی شریف

۲- استاد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

NiO یک اکسید فلزی انتقالی مهم با ساختار شبکه مکعبی(a_0=0/4195nm) می‌باشد که به سبب خواص مغناطیسی جالبش مورد توجه می‌باشد[۱و۲] و همچنین بعنوان کاتالیست در تشکیل متان با اکسیژن و دی اکسید کربن کاربرد دارد[۳و۴]. ذرات بسیار ریز NiO با پراکندگی خوب برای کاربردهای بسیاری از جمله در ساخت فیلم‌های الکتروکرمیک، مواد مغناطیسی، سنسورهای گازی، کاتالیست‌ها، کاتدهای باتری‌های قلیایی و آند سل-های سوخت اکسید جامد مناسب است[۱۰-۵]. ذرات بسیار ریز NiO دارای رفتار سوپرمغناطیس می‌باشد[۱]. رفتار مغناطیسی ذرات NiO بسیار پیچیده بوده و قویاً متأثر از دما، تأثیرات هسته اندازه ذره، تأثیرات سطح و مرز دانه می‌باشد[۱۱]. الکترود نانوساختاری NiO به سبب قابلیت‌های بیشتر نسبت به الکترودهای مشابه در خازن‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این خازن‌ها چگالی توان بزرگتری نسبت به خازن‌های رایج دارند و می‌توانند بدون هیچ‌گونه تأثیر زیان آور بر روی زمان عمر، بطور کامل تخلیه گردند.[۱۲و۱۳]. روش‌های بسیاری برای تولید نانوذرات NiO مانند رسوب آمونیایی، روش سل- ژل، واکنش حالت جامد، الکتروشیمی، پیرولیز، میکروامولسیون و... وجود دارد. اکثر این روش‌ها پیچیده و گران‌قیمت هستند. روش رسوب شیمیایی یک روش جذاب برای افزایش یکنواختی اندازه و ترکیب ذرات کروی به علت آسانی نسبی و مصرف انرژی پایین می‌باشد[۱۳].

۲- کار تجربی

مواد مورد استفاده شامل نیترات نیکل شش آبه($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)، سود ($NaOH$) و سرفکتانت CTAB می‌باشد. کلیه مواد مورد استفاده از شرکت آلمانی Merck تهیه شده و خلوص آنها ۹۹/۰٪ می‌باشد. روش کار بدین ترتیب است که ابتدا مقدار معینی از نیترات نیکل هیدراته و سود درون دو ظرف به طور جداگانه ریخته می‌شود. از آب مقطر به عنوان حلال هم برای سود و هم برای نیترات نیکل استفاده می‌شود. هدف در این مرحله آماده سازی دو محلول یکی حاوی یون نیکل و دیگری حاوی سود با غلظت‌های برابر(نیم مول بر لیتر) می‌باشد. برای رسوب دادن کامل نیکل، بر طبق واکنش‌های ۱-۳، تعداد مول سود باید حداقل ۲ برابر تعداد مول نیکل باشد:

$$Ni(NO_3)_2.6H_2O \rightarrow Ni^{2+} + 2NO_3^- + 6H_2O \quad (1)$$

$$2NaOH \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- \quad (2)$$

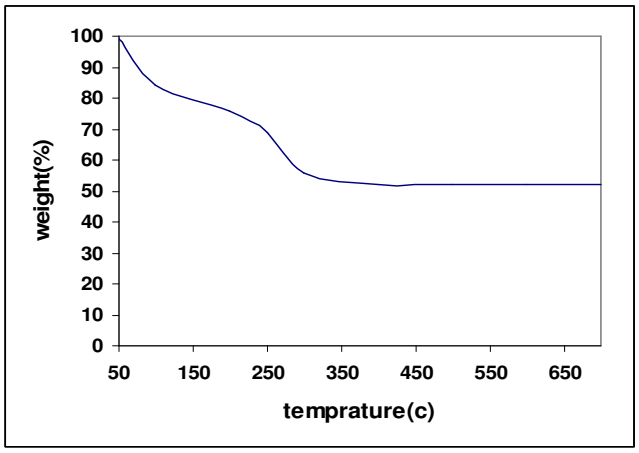
$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow \quad (3)$$

واکنش کلی به صورت زیر خواهد بود:

$$Ni(NO_3)_2.6H_2O + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2Na^+ + 2NO_3^- + 6H_2O \quad (4)$$

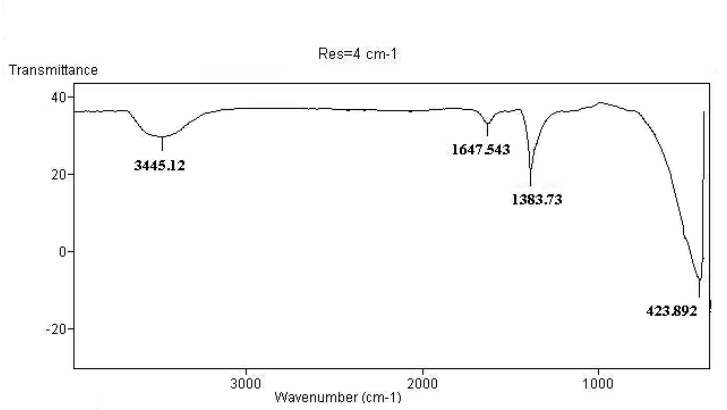
توسط همزن مغناطیسی محلول هموژنی از هر کدام بدست می‌آید. هم نیترات نیکل و هم سود به سرعت در آب حل می‌شوند. پس از مدت بسیار کوتاهی، از انحلال اولی، محلول هموژن و سبز رنگی حاوی یون نیکل و از انحلال دومی محلول بی‌رنگی حاوی یون هیدروکسید حاصل می‌گردد. به منظور تولید نانو ذرات یکنواخت از سرفکتانت CTAB و در چهار غلظت مختلف (۴، ۲، ۱، ۰/۵ گرم در ۱۵۰ سی‌سی محلول) برای بررسی تأثیر غلظت سرفکتانت استفاده شده است. سپس دور همزن مغناطیسی تا نزدیک ۱۰۰۰ دور بر دقیقه افزایش می‌یابد. محلول حاوی یون نیکل به صورت کاملاً قطره قطره به محلول حاوی سود وارد می‌شود. به موازات افزودن محلول حاوی نیکل به محلول حاوی سود، رسوب سبز رنگی پدیدار خواهد شد. پس از فیلترسازی، رسوب سبز رنگ هیدروکسید نیکل در پشت کاغذ صافی باقی خواهد ماند و محلولی که از کاغذ صافی عبور می‌نماید کاملاً بی‌رنگ بوده و محتوی مواد مزاحم است. برای اطمینان از حذف کامل مواد مزاحم، رسوب حاصله توسط آب مقطر و اتانول شسته می‌شود. رسوب بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود. در نهایت توسط کلسینه‌سازی به مدت ۲ ساعت در دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پودر نیکل بدست خواهد آمد.

۳- نتایج و بحث



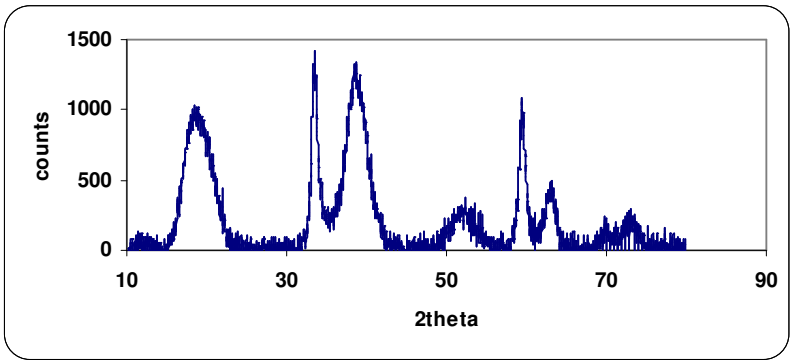
شکل ۱- نمودار TG رسوب هیدروکسید نیکل.

شکل ۱ نمودار TG رسوب هیدروکسید نیکل را نمایش می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود در دمای $300\,^{\circ}C$ به بعد تغییر جرمی ملاحظه نمی‌شود که در نتیجه در دماهای بالای $300\,^{\circ}C$ می‌توان کلسینه‌سازی نمود. تغییر جرم در محدوده $150-50\,^{\circ}C$ مربوط به تبخیر آبی است که بصورت فیزیکی همراه پودر می‌باشد و تغییر جرم در محدوده $300-250\,^{\circ}C$ مربوط به تبخیر آب ساختاری و تبدیل هیدروکسید نیکل به اکسید نیکل می‌باشد. شکل ۲ طیف FTIR نمونه نهایی(پس از کلسینه‌سازی) می‌باشد.



شکل ۲- طیف FTIR اکسید نیکل.

اعداد موج در طیف‌سنجی انجام شده در محدوده $400\ cm^{-1}$ تا $4000\ cm^{-1}$ می‌باشد. اگر به ترتیب از سمت چپ به راست پیش برویم، پیک‌های مشاهده شده مربوط به باندهای جذبی $O-H$ در عدد موج $3445\ cm^{-1}$ و $1647\ cm^{-1}$ و باند جذبی مربوط به یون کربنات در عدد موج $1383\ cm^{-1}$ و نیز باند جذبی مربوط به پیوند $Ni-O$ در عدد موج $423\ cm^{-1}$ می‌باشد. علت آنکه باندهای آب و کربنات هنوز در طیف FTIR دیده می‌شوند آن است که ذرات بسیار ریز حاصله سعی در جذب آنها بصورت فیزیکی دارند که البته مقدار آنها ناچیز است.



شکل۳-نمودار XRD هیدروکسید نیکل.

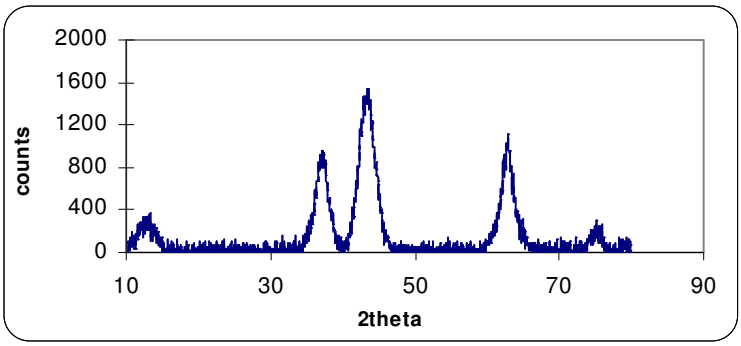
شکل۳ نمودار XRD رسوب هیدروکسید نیکل می‌باشد. نمودار XRD مربوط به $Ni(OH)_2.H_2O$ با شکل۳ همخوانی بسیاری دارد و پیک‌های آن کاملاً مشابه پیک‌های بدست آمده است. در جدول۱ اطلاعات کامل این پیک‌ها آورده شده است.

جدول۱- اطلاعات مربوط به طیف XRD ماده متشکله اکسید نیکل

2θ	$d(A^{\circ})$	intensity	hkl
19/25	4/67	67	001
33/06	2/7	100	100
38/53	2/33	100	101
52/09	1/76	16	102
59/05	1/56	53	110
62/72	1/48	32	111
69/34	1/35	4	200

جدول ۲- اطلاعات مربوط به طیف XRD اکسید نیکل

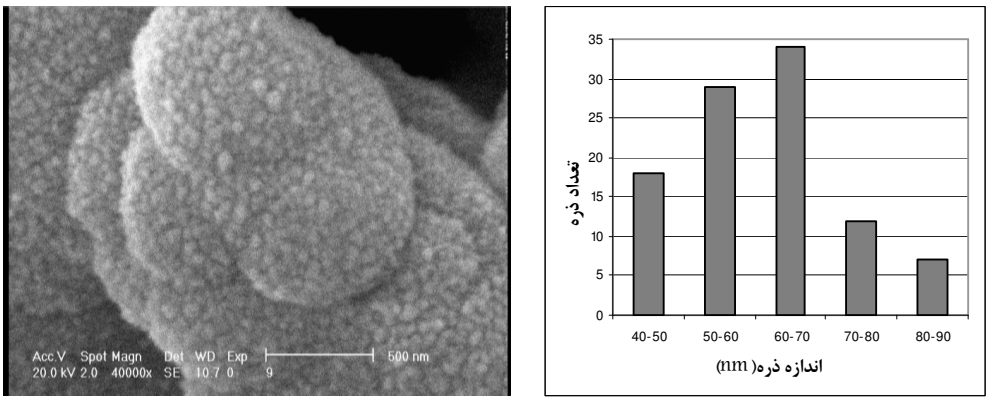
2θ	$d(A^{\circ})$	intensity	hkl
۳۷/۲۴	۲/۴۱	۵۳	۱۱۱
۴۳/۲۷	۲/۰۸۹	۱۰۰	۲۰۰
۶۲/۸۷	۱/۴۷	۵۰	۲۲۰
۷۵/۴۱	۱/۲۵	۲۲	۳۱۱
۷۹/۴۰	۱/۲۰	۱۴	۲۲۲



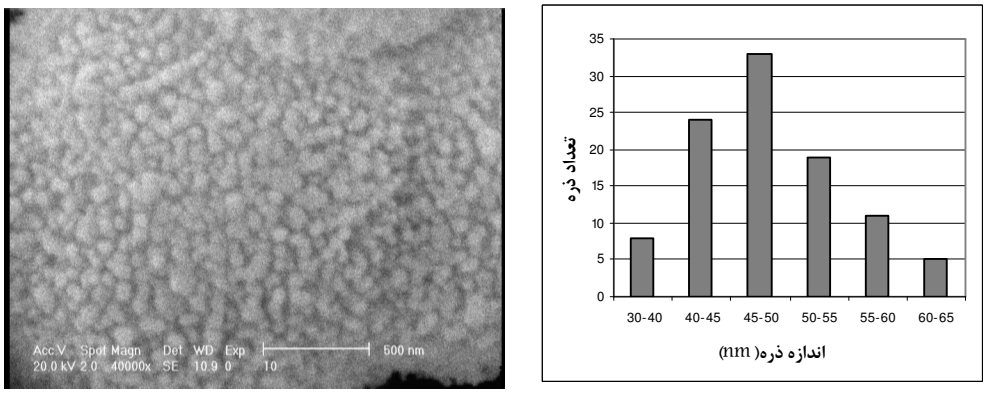
شکل ۴- نمودار XRD ذرات کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت.

پیک‌های نمودار XRD در شکل۴ کاملاً منطبق بر پیک‌های اکسید نیکل بوده و در نتیجه محصول بدست آمده قطعاً اکسید نیکل می‌باشد. شکل‌های ۵ تا ۸ عکس‌های SEM مربوط به چهار نمونه با غلظت سرفکتانت مختلف می‌باشد. برای بررسی اندازه ذرات از نرم افزار IMAGE ANALAYZER استفاده شده است. در هر مورد ۱۰۰ ذره مورد بررسی قرار گرفته است. این شکل‌ها بیانگر ذرات نانومتری اکسید نیکل با توزیع مناسب می‌باشد. با افزایش غلظت سرفکتانت در محلول اندازه ذرات کوچکتر می‌شود. بطوریکه در شکل ۵ بازه وسیعی از اندازه ذرات از ۴۰ تا ۹۰ نانومتر حاصل شده‌اند و بیش از۸۰٪ ذرات اندازه‌ای بیشتر از ۵۰ نانومتر دارند. و در شکل۸، ۹۸٪ ذرات کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشند و حداقل اندازه ذرات نیز به کمتر از ۳۰ نانومتر تقلیل یافته است. میانگین

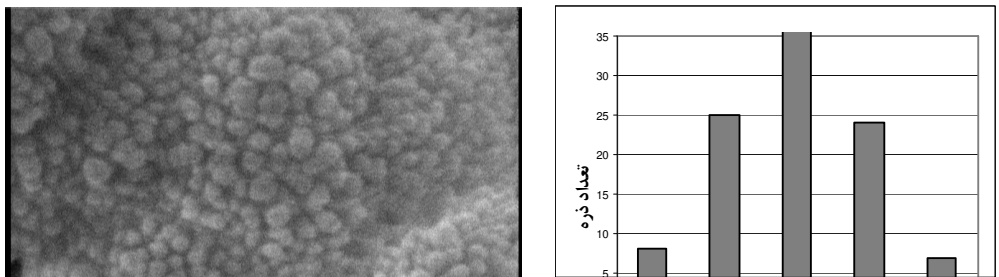
اندازه ذرات در شکل۹ آورده شده است. عکس TEM مربوط به نمونه محتوی چهار گرم CTAB در شکل۱۰ نیز نشان دهنده ذرات نانومتری اکسید نیکل با توزیع مناسب است.



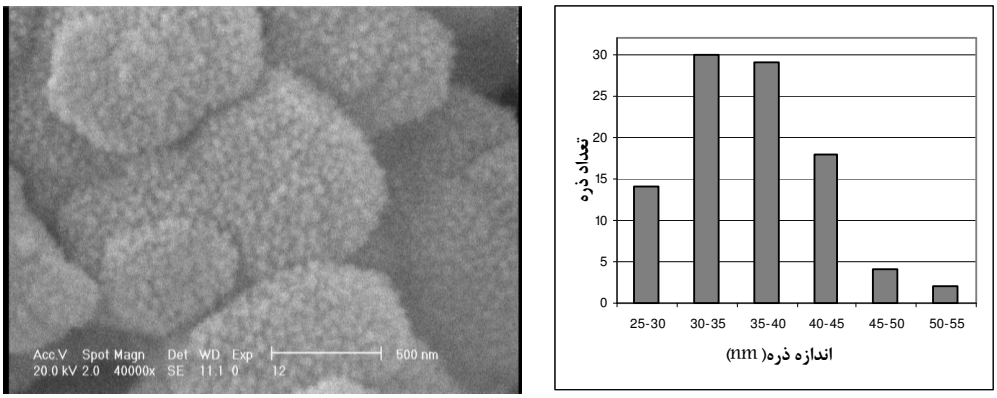
شکل۵- عکس SEM نمونه محتوی نیم گرمCTAB ، t=2h، $T=300^{\circ}C$ ، (شکل سمت چپ) و نمودار توزیع اندازه ذرات حاصله (شکل سمت راست)



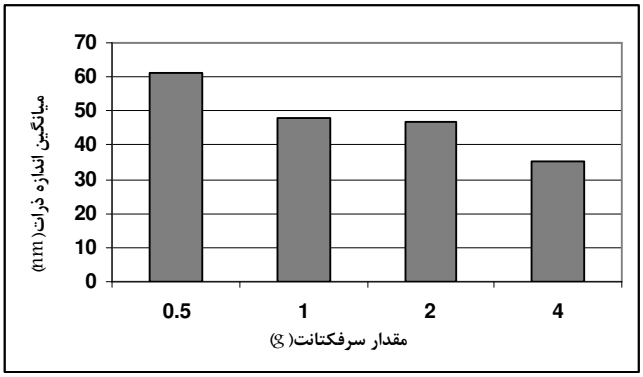
شکل۶- عکس SEM نمونه محتوی یک گرمCTAB ، t=2h، $T=300^{\circ}C$ ، (شکل سمت چپ) و نمودار توزیع اندازه ذرات حاصله (شکل سمت راست).



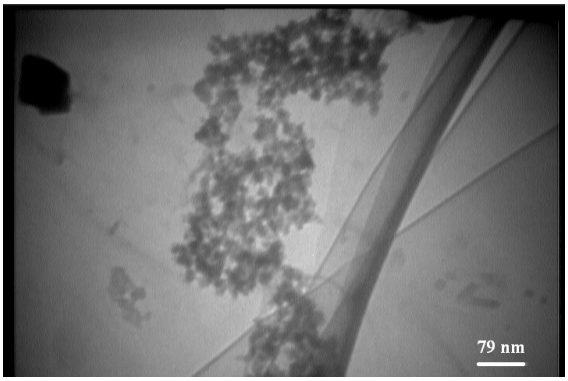
شکل۷- عکس SEM نمونه محتوی دو گرمCTAB ، t=2h، $T=300^{\circ}C$ ، (شکل سمت چپ) و نمودار توزیع اندازه ذرات حاصله (شکل سمت راست).



شکل۸- عکس SEM نمونه محتوی چهار گرمCTAB ، t=2h، $T=300^{\circ}C$ ، (شکل سمت چپ) و نمودار توزیع اندازه ذرات حاصله (شکل سمت راست).



شکل۹- مقایسه متوسط اندازه ذرات در مقادیر مختلف CTAB.



شکل ۱۰- عکس TEM نمونه محتوی چهار گرم CTAB، t=2h، $T=300^{\circ}C$

۴- نتیجه‌گیری

- بر طبق دیاگرام TG حداقل دمای کلسینه‌سازی رسوب هیدروکسید نیکل ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

- طیف XRD رسوب اولیه نشان دهنده تشکیل هیدروکسید نیکل است و طیف XRD نهایی گواه بر تشکیل بلورهای اکسید نیکل می‌باشد.

- عکس‌های بدست آمده از SEM و همچنین TEM نشان‌دهنده ذرات اکسید نیکل نانومتری با توزیع مناسب می‌باشد.

- با افزایش غلظت سرفکتانت CTAB در محلول اندازه ذرات از ۶۱ نانومتر در مقدار نیم‌گرم تا ۳۵ نانومتر در مقدار چهار گرم کاهش می‌یابد.

تشکر و قدردانی

از کلیه مسئولان آزمایشگاه الکتروشیمی پژوهشگاه مواد و انرژی و جناب آقای دکتر واعظی به خاطر همکاری و راهنمایی ایشان قدردانی می‌شود.

مراجع

۱- Tokeer Ahmad, Kandalam V. Ramanujachary, Samuel E. Lofland, Ashok K. Ganguli, J. Solid State Siences, 8 (2006) 425-430.

۲- Qiang Li, Lin-Sheng Wang, Bing-Yuan Flu, Cui Yang, Lin Zhou, Li Zhang, J. Matterials Letters, 61 (2007)1615-1618.

۳- Shan Xu, Xingbin Yan, Xiaolai Wang, J. Fuel, 85(2006) 2243-2247.

۴- 21-A.M. Alsobaai, R. Zakaria, B.H. Hameed, J. Chemical Engineering Journal, 132 (2007) 77–83.

۵-K. C. Min, M. Kim, Y.-H. You, S.S. Lee, Y.K. Lee, T.-M. Chung, C.G. Kim, J.-H. Hwang, K. S. An, N.-S. Lee, Y. Kime, J. Surface & Coatings Technology, 201 (2007) 9252-9255.

۶-Noboru Yoshikawa, Etsuko Ishizuka, Ken-ichi Mashiko, Shoji Taniguchi, J. Materials Letters, 61 (2007) 2096–2099.

۷- I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, H. Romanus, D. Buc, R. Kosiba, J. Thin Solid Films, 515 (2006) 658 – 661.

۸- Lan Zhang, San Ping Jiang, Wei Wang, Yujun Zhang, J.Power Source, 170 (2007) 55-60.

۹- Chang-Zhou Yuan, Bo Gao, Xiao-Gang Zhang, J. Power Source, 170 (2007) 131-147.

۱۰- Xianshuang Xin, Zhe Lu, Baibin Zhou, Xiqiang Huang, Ruibin Zhu, Xueqing Sha, Yaohui Zhang, Wenhui Su, J. Alloys & Compands, 427(2007)251-255..

۱۱. R. D. Zysler, E. Winkler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, J. Physica B, 384(2006)277-281.

۱۲. X. H. Huang, J. P. Tu, B. Zhang, C. Q. Zhang, Y. Li, Y.F. Yuan, H. M. Wu, J. Power Sources, 161 (*2006)*, *541-544*

۱۳- Xian-Ming Liu, Xiao-Gang Zhang, Shao-Yun Fu, J. Matterials Research Bulletin, 41 (2006) 620-627.

Synthesis of Nickel oxide Nanopowder by chemical precipitation and study the effect of surfactant on the size of particles

Y. Bahari*, S. K. Sadrnezhaad, D. Hosseini
Yaser_bahari@mehr.sharif.edu

Abstract
Nickel oxide Nanopowder is used in production of nickel, electric objects, magnetic materials, composites, capacitors, chemical sensors and chemical catalysts. Production of NiO by chemical precipitation is the approach utilized in this project. Materials mainly used in this project are nickel nitrate hexahydrate (as a basic material), sodium hydroxide (as a precipitator material) and the following surfactants (for reduction in particle size). Applied the cationic surfactant (CTAB) surfactants, from 0.5 up to 4.0 gram. Nanopowders properties such as size and shape are identified by XRD, FTIR, SEM and TEM. The results obtained confirm the presence of nickel oxide nanopowders produced during chemical precipitation

Keywords: Nickel oxide Nanopowder, surfactant**,** chemical precipitation