

# سنتز نانوذرات نیکل و اکسید نیکل

## بر مبنای روش آلی بدون سورفکتانت

یاسر بهاری، داود حسینی و سید خطیب الاسلام صدرنژاد

نانوذرات اکسید نیکل مانند رسوب آمونیاکی، روش سل ژل، واکنش حالت جامد، الکتروشیمی، پیرولیز، میکروامولسیون و... وجود دارد. روش های رسوب شیمیایی یک روش جذاب برای افزایش یکنواختی اندازه و ترکیب ذرات کروی می باشد. Niderberger در گزارشات متعددی روشی کلی را برای تولید نانومواد معدنی بر پایه استفاده از شیمی آلی ارائه نموده است. این روش امروزه به نام «غیر آبی» شناخته می شود و در مقایسه با روش های آبی مزایایی را در بر دارد.

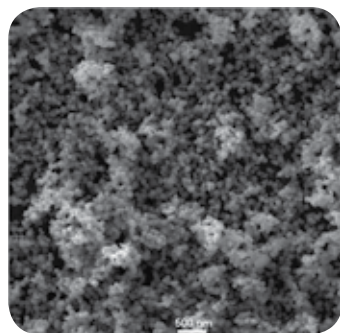
تولید نانوذرات بدون استفاده از سورفکتانت، کریستالی شدن شدید، حذف آب و نقش دوگانه آن به عنوان حلال و لیگاند (که خصوصاً در تولید نانواکسیدهای فلزی باعث ایجاد پیچیدگی می شود) و ارائه روشی که شکل و اندازه ذرات را کنترل کند، از جمله این مزایا می باشد. گرچه استفاده از سورفکتانت در تولید نانومواد روشی کاملاً کارآمد بوده است و موجب کاهش آگلومره و توزیع مناسب ذرات شده و توانایی دستکاری خواص سطحی را می دهد اما به سبب آنکه موجب مسموم شدن نانوذرات می شود و نیز سطح مؤثر آن ها را کاهش می دهد (که خصوصاً در کاربردهای کاتالیستی و حسگری گازی مهم می باشد) دارای مشکلاتی می باشد. در روش غیر آبی، حلال وظیفه دوگانه ای دارد. حلال به صورت هم زمان هم محیط مناسب را فراهم می آورد (نقش حلالی) و هم موجب کاهش آگلومره شدن ذرات و پیوستگی آن ها به یکدیگر از طریق ایجاد سد نفوذ می شود (نقش سورفکتانتی). علاوه بر مطالب یاد شده روش غیر آبی (که خصوصاً در تولید نانوذرات اکسیدی کارآمد بوده است) مسیری را بیان می دارد که محصول نهایی در طی واکنش های ساده تر و حتی تک مرحله به وجود آید. در مقاله حاضر ابتدا به تولید نانوذرات فلزی نیکل توسط روش غیر آبی اشاره می شود. سپس با استفاده از تغییرات جزئی در مسیر واکنش و به کمک حضور پیش ماده معدنی نیکل، نانوذرات اکسید نیکل تولید می شود.

### نحوه آزمایش

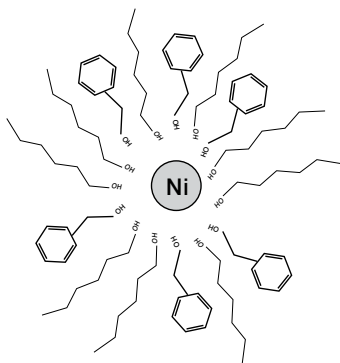
تولید نانوذرات فلزی نیکل: ابتدا مقدار یک گرم از پیش ماده نیکل شامل نیکل استیل استنت در مخلوط حلال آلی هگزانول و بنزیل الکل به نسبت ۱:۴ حل شد. سپس این مخلوط به یک اتوکلاو منتقل شده و درون کوره با دمای مناسب (۱۹۰-۱۵۰) قرار داده

مقاله

در رابطه فوق،  $D$  اندازه کریستالیت،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس ( $CuK_{\alpha} = 1.505 \text{ \AA}$ )،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم (FWHM)،  $\theta$  زاویه پراش و  $k$  ثابتی است که تقریباً  $0.9$  در نظر گرفته می‌شود. با جاگذاری مقادیر مربوطه اندازه کریستالیتی برابر با  $25 \text{ nm}$  بدست خواهد آمد. شکل ۲ عکس SEM نانوذرات نیکلی بدست آمده را نشان می‌دهد. اندازه اکثر ذرات در محدوده  $90-80 \text{ nm}$  می‌باشد و ذرات مورفولوژی کروی و توزیع مناسبی دارند. همانطور که گفته شد در روش غیرآبی، حلال آلی وظیفه جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات را دارد و همانند یک سورفکتانت باید عمل کند. ملکول بنزین الکل تا حدی می‌تواند این موضوع را برآورده کند. در عین حال اندازه ذرات با وجود هگزانول کاهش می‌یابد زیرا به سبب ساختار زنجیری هگزانول به آسانی می‌تواند ملکول‌های نیکل را احاطه کند. در واقع هگزانول فضاهای خالی موجود در میان ملکول‌های بنزین الکل را پر کرده و از بهم چسبیدن ذرات جلوگیری می‌کند. شکل ۳ به صورت شماتیک این مسئله را نشان می‌دهد. البته این شکل کاملاً صحیح نمی‌باشد زیرا در واقع به سبب آنکه از پیش ماده شلاتی استفاده شده است، پس از آنکه دما به حد معینی برسد، ترکیب کمپلکس نیکل-آلی شکسته می‌شود و نیکل رها می‌شود که در نتیجه خود این ترکیب آلی نیز اطراف نیکل را احاطه خواهد نمود.



شکل ۲- عکس SEM نانوذرات فلزی نیکل.



شکل ۳- نحوه فراگیری ذرات نیکل توسط حلال.

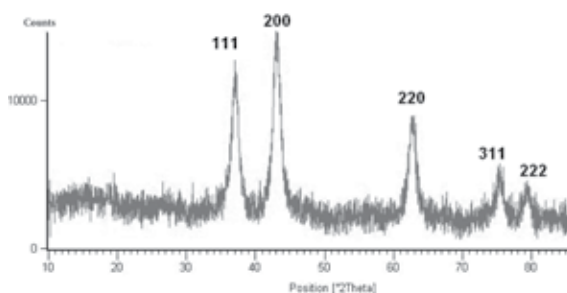
شد. پس از گذشت زمان کافی به نحوی که رسوب سیاه‌رنگ تشکیل شود، اتوکلاو از کوره خارج شده و خنک می‌شود. رسوب سیاه‌رنگ فیلتر شده و در آن خشک می‌شود.

### تولید نانوذرات اکسید نیکل:

ابتدا مقدار یک گرم از پیش ماده نیکل شامل نیکل کربنات هیدروکسید در مخلوط حلال آلی هگزانول و بنزین الکل به نسبت ۵:۱ حل شد. سپس این مخلوط به یک اتوکلاو منتقل شده و درون کوره با دمای مناسب ( $190-150^{\circ}\text{C}$ ) قرار داده شد. پس از گذشت زمان کافی به نحوی که رسوب سبزرنگ تشکیل شود، اتوکلاو از کوره خارج شده و خنک می‌شود. رسوب سبزرنگ فیلتر شده و در آن خشک می‌شود. از این پودر ابتدا آنالیز حرارتی گرفته می‌شود تا در دمای مناسب ( $300^{\circ}\text{C}$ ) به مدت یک ساعت کلسینه می‌شود.

### نتایج و بحث

شکل ۱ دیاگرام XRD مربوط به رسوب سیاه‌رنگ را نشان می‌دهد.

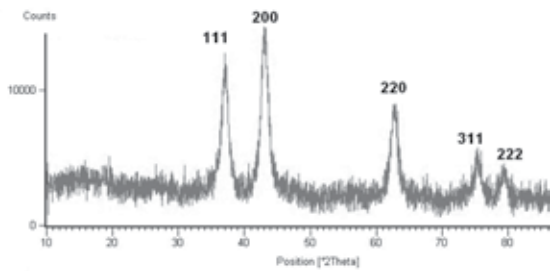


شکل ۱- دیاگرام XRD رسوب سیاه‌رنگ.

مشخصات طیف XRD در تمامی موارد منطبق بر زوایای تفرق نیکل فلزی مطابق با شماره کارت  $04-085$  JCPDS می‌باشد. از شکل ۱ مشخص است که ذرات در جهت (۱۱۱) به شدت کریستالی شده‌اند. یکی از مسائل مورد برخورد در سنتز توسط روش‌های آبی، کریستالی شدن نسبتاً ضعیف می‌باشد. در حالی که یکی از محاسن روش غیرآبی شدت کریستال شدن بالا می‌باشد که در نقطه مقابل روش‌های آبی قرار می‌گیرد. در شکل ۱ شدت پیک (۱۱۱) بالاتر از  $40000$  می‌باشد که در نوع خود عدد بزرگی می‌باشد و نشان‌دهنده جهت کاملاً کریستالی می‌باشد. از رابطه دبای-شرر جهت بدست آوردن اندازه کریستالیت‌ها استفاده می‌شود:

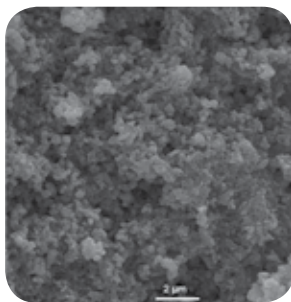
$$D (nm) = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

است. که اندازه کریستالیت آن تقریباً برابر با ۹nm می‌باشد.



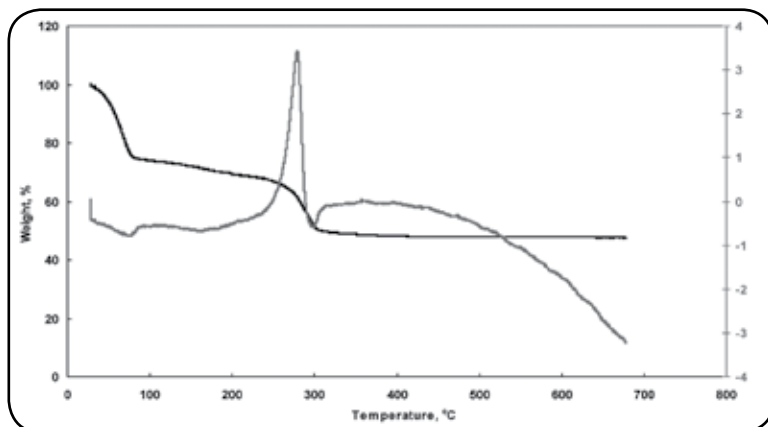
شکل ۶- دیاگرام XRD نانوپودر اکسید نیکل پس از کلسینه‌سازی رسوب سبز رنگ هیدروکسید نیکل.

شکل ۷ تصویر SEM نانوپودر اکسید نیکل نهایی را نشان می‌دهد. به سبب حضور فاز آبی (حضور هیدروکسید در پیش ماده)، ذرات آگلومره شده‌اند و اندازه آن‌ها کاملاً مشخص نمی‌باشد.



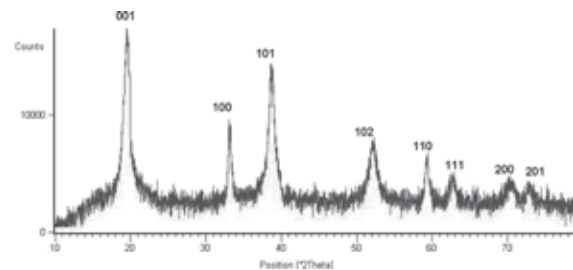
شکل ۷- عکس SEM نانوپودر اکسید نیکل.

برای محاسبه دقیق اندازه ذرات، تصویر TEM از نمونه گرفته شد (شکل ۸). اندازه ذرات در محدوده ۲۰ nm بوده و مورفولوژی آن‌ها تقریباً کروی می‌باشد.



شکل ۵- دیاگرام TG- DTA رسوب هیدروکسید نیکل.

مکانیزم رشد ذرات نیکلی تشکیل شده نفوذ کنترل می‌باشد. به دلیل حضور سدهای رشد توسط حلال و ملکول‌های آلی، ذرات برای بهم پیوستن و رشد باید از این سدها عبور کنند که در نتیجه نفوذ ذرات مشکل می‌شود. از مزیت عمده این روش علاوه بر حذف سورفکتانت آن است که نانوپودر فلزی نیکل تنها در طی یک مرحله واکنش تولید می‌شوند و از واکنش‌های پیچیده اجتناب می‌شود. نمودار XRD رسوب سبزرنگ بدست آمده در تولید نانوذرات اکسید نیکل در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- دیاگرام XRD رسوب سبزرنگ هیدروکسید نیکل.

پیک‌های این طیف کاملاً منطبق بر هیدروکسید نیکل (JCPDS Card Num. ۰۳-۰۱۷۷) می‌باشد. دمای مناسب کلسینه‌سازی نیز توسط نمودار TG محاسبه می‌گردد (شکل ۵).

از شکل ۵ مشخص است که ابتدا تا ۱۰۰°C فازهای آبی باقی مانده در رسوب سبزرنگ تبخیر می‌شوند. در فاصله دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای مزاحم موجود در پودر که عمدتاً فازهای کربنی می‌باشند حذف می‌شوند که با کاهش ملاپیم در نمودار TG دنبال می‌شود. در دمایی کمتر از ۳۰۰°C تحولی هیدروکسیدی به اکسیدی رخ می‌دهد. و در طی آن اکسید نیکل پایدار به دست خواهد آمد که همراه با افزایش ناگهانی در نمودار DTA می‌باشد. در شکل ۶ دیاگرام XRD اکسید نیکل نهایی آورده شده

Materials Letters, 61 (2007) 2096–2099.

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

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

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

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

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

12- 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

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

14- Jaehoon Kim, Daewoo Kim, Bambang Veriansyah, Jeong Won Kang, Jae-Duck Kim, Materials Letters 63 (2009) 1880–1882.

15- J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim et al., Advanced Materials, 17 (2005) 429-434.

16- Soon-Gil Kim, Yoshitake Terashi, Agus Purwanto, Kikuo Okuyama, Colloids and Surfaces, 337 (2009) 96–101.

17- Y. Hattori and E. Matijevic, Colloid and Interface Science, 335 (2009) 50–53.

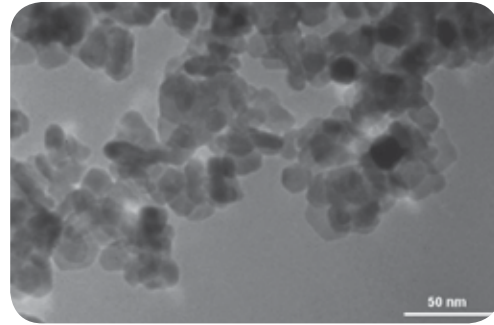
18- Hui Bi, Kai-Chang Kou, Kostya (Ken) Ostrikov, Lu-Ke Yan, Zhi-Chao Wang, Alloys and Compounds, 478 (2009) 796–800.

19- Nicola Pinna and Markus Niederberger, Angewandte Chemie, 47 (2008) 5292 – 5304.

20- G. Garnweitner and M. Niederberger, Materials Chemistry, 18(2008) 1171–1182.

21- M. Niederberger and G. Garnweitner, Chemistry European Journal, 12 (2006) 7282 – 7302.

22- M. Niederberger, Accounts of Chemical Research, 40 (2007) 793-800.



شکل ۸- عکس TEM نانوپودر اکسید نیکل.

## نتیجه گیری

در این مقاله ابتدا سنتز نانوذرات نیکل توسط روش غیرآبی بیان شد. اندازه کریستالیت نانوذرات نیکلی برابر  $25\text{nm}$  و اندازه نانوذرات برابر با  $90\text{nm} - 80\text{nm}$  می باشد. شدت کریستالی شدن در این ذرات زیاد می باشد. حذف سورفکتانت نیز از محسنات دیگر این روش می باشد. اهمیت دیگر سنتز نانوذرات نیکلی توسط این روش آن می باشد که عمدتاً در فازهای محلولی محصول نهایی اکسید نیکل می باشد. به منظور تعمیم فرآیند با عوض نمودن پیش ماده نیکلی نانوذرات هیدروکسید نیکل تولید شدند که پس از کلسینه سازی در دمای  $300^\circ\text{C}$  نانوذرات اکسید نیکل حاصل شدند. اندازه ذرات اکسید نیکل بدست آمده تقریباً  $20\text{nm}$  می باشد. بنابراین فرآیندی توسط رسوب دهی شیمیایی به کمک حلال آلی ارائه شد که در طی آن نانوذرات فلزی نیکل و نانوذرات اکسید نیکل تولید شدند.

## مراجع

- 1- I. Djerdj, D. Arcon, Z. Jaglicic, and M. Niederberger, Solid State Chemistry, 181 (2008) 1571– 1581.
- 2- S. Mourdikoudis, K. Simeonidis, A. Vilalta-Clemente, F. Tunab, I. Tsiaoussis, M. Angelakeris, et al., Magnetism and Magnetic Materials, 321 (2009) 2723–2728.
- 3- Shan Xu, Xingbin Yan, Xiaolai Wang, J. Fuel, 85(2006) 2243-2247.
- 4- 21-A.M. Alsobaai, R. Zakaria, B.H. Hameed, J. Chemical Engineering Journal, 132 (2007) 77–83.
- 5-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.
- 6-Noboru Yoshikawa, Etsuko Ishizuka, Ken-ichi Mashiko, Shoji Taniguchi, J.