

سنتز فوم نیکل متخلخل با کاربری در صنایع مرتبط با هیدروژن

سید خطیب الاسلام صدر نژاد^{1*}، معصومه ظفر دعاگو²

¹استاد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

² دانشجوی دکترا، دانشگاه صنعتی شریف، پردیس بین الملل، دانشکده مهندسی مواد
*ایمیل نویسنده مسئول: sadrmez@sharif.edu

چکیده

دسته جدیدی از مواد پیشرفته فلزی از نوع متخلخل، اخیراً، کاربردهای متنوع صنعتی پیدا کرده‌اند. فوم های فلزی متخلخل در الکتروود باتری ها مانند باتری Ni-MH خودروهای هیبریدی، فیلترها، پایه های کاتالیست، ذخیره سازی و انتقال، عایقهای صوتی، مبدل های حرارتی، مخازن ذخیره سازی هیدروژن و سایر کاربرد دارند. در این تحقیق هدف سنتز فوم متخلخل نیکل می باشد. روش تولید فوم نیکل شامل رسوب دهی الکتروولس نیکل بر روی پایه پلی یورتان می باشد. پس از رسانا نمودن پایه پلیمری، لایه ضخیم تری از نیکل با روش الکتروشیمیایی بر روی لایه قبلی نشانده می شود. در کوره تبوئی با جریان گاز آرگون پایه پلیمری با تجزیه حرارتی زدوده می شود. فرایندهای تکمیلی مختلفی شامل عملیات حرارتی، آلیاژ سازی با توجه به کاربرد و خواص مواد مورد نیاز، قابل انجام می باشد. نتایج حاصل از تست های شناسایی XRD فاز نیکل، استحکام فشاری ۱۰۰۰ Kpa، میکروسختی ۱۴۰ ویکرز و سطح ویژه SBET ۱۸۰،۰۰۰ سانتیمتر مربع برگرم بدست آمد.

کلمات کلیدی: فوم سلول باز، رسوبدهی نیکل، الکتروود باتری، پلی یورتان

۱- مقدمه

در دو دهه اخیر، بدلیل حجم بالای تولید گازهای گلخانه ای حاصل از مصرف منابع انرژی سوخته‌های فسیلی و گرم شدن روزافزون کره‌زمین، محققین جهت دستیابی به منابع انرژی پاک جایگزین، تحقیقات گسترده‌ای را درپیش‌گرفته‌اند. استحصال هیدروژن از منابع فسیلی اعم از نفت و گاز طبیعی بعنوان منبع انرژی پاک مطرح می‌باشد^{۱}. انرژی احتراقی بالای هیدروژن، حرارت پایین برای مشتعل شدن و سرعت زیاد سوختن و عدم تولید آلودگی از دلایلی است که استفاده از هیدروژن را جایگزین مناسبی برای متان، گازوئیل و ذغال نموده‌است. مقدار انرژی تولید شده حاصل از احتراق هیدروژن نسبت به متان، گازوئیل و ذغال به ترتیب ۲/۴، ۲/۸ و ۴ برابر بیشتر می‌باشد^{۲}. در باتری های نیکل-فلز-هیبرید^۱ خودروهای هیبریدی، الکتروود فوم نیکلی متخلخل بجای الکتروودهای متداول صفحه ای بدلیل راندمان بالاتر ذخیره انرژی کاربرد دارند^{۲}. با همین رویکرد تحقیقات بر روی دسته ای از مواد پیشرفته با عنوان مواد متخلخل و فومی حاوی تخلخلهای سه بعدی در تحقیقات متعدد علمی با کاربردهای صنعتی ظهور یافته‌اند. مواد متخلخل و فوم ها بسیار سبک بوده و دانسیته کم و تخلخل بالای ۷۵ تا ۹۵ درصد دارند و دارای ترکیبی جالب از خواص مختلف مواد می‌باشند. تحقیق بر روی خواص فوم های جامد فلزی اعم از خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و صوتی و نیز در مواردی عایق صوتی و حرارتی، نفوذپذیری بالای گاز و سایر خواص مواد جذابیت زیادی برای محققین یافته اند. خواص فوم های فلزی و ساختارهای فلزی حفره دار به خواص فلز پایه، چگالی نسبی و توپولوژی حفرات (باز یا بسته بودن حفرات، اندازه حفرات و غیره) بستگی دارد. انتخاب و کاربرد فوم های فلزی منوط به خصوصیات ذاتی اجزاء سازنده آنها می‌باشد. فوم های فلزی در رقابت با فوم های پلیمری و سرامیکی دارای مزایا و معایبی می‌باشند^{۳-۵}. مزیت عمده فوم های فلزی نسبت به فوم های پلیمری استحکام بالاتر، تحمل دمای بیشتر و همچنین مقاومت در برابر برخی محیط های خورنده است. از طرفی قابلیت ارتجاع پذیری آنها، مزیت اصلی در برابر فومهای سرامیکی می‌باشد. قابلیت انتقال حرارت و الکتریسیته نیز خاصیت ویژه فوم های فلزی می‌باشد. عیب عمده فوم های فلزی، قیمت بالای روش تولید و عدم مقرون به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی بود اما این معضل با استفاده از روش های جدید و مقرون به صرفه تر تولید و نیز بدست آوردن خواص منحصر به فرد از فوم های فلزی با توجه به نیاز صنایع توجیه گردیده‌است^{۶،۷}. روشهای تولید مواد فومی به چهار روش تولید شامل تولید فوم از ۱. مذاب فلز، ۲. پودر جامد فلزی، ۳. بخار فلزی یا اجزای گازی فلزی، ۴. محلول یونی فلزی (رسوب الکتروشیمیایی) دسته بندی می‌شوند^{۸}. برخی از روش ها به مرحله تجاری رسیده‌اند و محصولاتشان در بازار بین المللی وجود دارند^{۹،۱۰}. روش تولید، بر روی خواص فوم حاصله مانند سطح ویژه تاثیر زیادی دارد. بعنوان مثال سطح ویژه فوم نیکل (اندازه گیری شده به روش BET) برای محصولات دو شرکت که با اندازه حفرات یکسان معادل ۶۰۰ میکرومتر و تخلخل ۰/۹۵-۰/۹۹، ساخت شرکت اینکو فوم با فرایند رسوب دهی شیمیایی اجزاء گازی^۲ مقدار ۲۹۲ cm²/gr و در فوم نیکلی ساخت شرکت میتسوبیشی با فرایند فومینگ دوغابی^۳ ۱۹،۷۱۰ cm²/gr گزارش شده‌است. {۹} فوم های فلزی با توجه به خصوصیات منحصر به فرد خود، در بسیاری از صنایع و تجهیزات اعم از الکتروود باتری ها، پایه های کاتالیست، فیلترها و مبدل های حرارتی و تجهیزات بیو مواد و سایر موارد عملکرد بهتری از خود نشان داده‌اند^{۷}. همچنین تحقیقات زیادی بر روی مواد فلزی متخلخل و بررسی خواص کاتالیستی آنها، در واکنشهای مختلف شیمیایی هیدروکربن ها در فرایندهای پترو شیمی در

¹ Ni-MH

² CVD

³ Slurry foaming

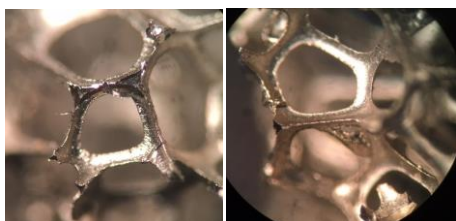
کشورهای پیشرفته صنعتی در حال انجام می‌باشد {۱۲,۱۰}. از روشها و تکنولوژیهای تولید هیدروژن، روش ریفرمینگ هیدروکربن ها می‌باشد. در این فرایندها، گاز متان توسط واکنش های شیمیایی و عوامل اکسیدکننده به محصول با ارزشی بنام گاز هیدروژن تبدیل می‌شود {۱۹-۱۰}. فرایند ریفرمینگ گاز متان توسط واکنشهای شیمیایی بخار آب یا گاز دی اکسیدکربن و یا ترکیبی از هر دو، برای تولید گاز سنتز از گاز طبیعی می‌باشند {۱۲}. از مهمترین کاتالیستهای مصرفی در فرایندهای ریفرمینگ متان، کاتالیست نیکل می‌باشد. اخیرا تحقیقات جهت استفاده از فوم نیکل بعنوان پایه کاتالیست رو به افزایش می‌باشد {۱۳}. فوم نیکل تجاری به عنوان ماده پایه و جزء اصلی در کاربردهای متعدد صنعتی می‌باشد. با توجه به کاربرد و خواص مورد نیاز، فرایندهای تکمیلی مختلفی بر روی فوم نیکل شامل عملیات حرارتی، آلیاژ سازی با عناصری مانند کروم، آهن، آلومینیوم، تیتانیوم، قلع و سایر عناصر انجام می‌شود {۱۱}.

۲- روش انجام کار تجربی

جهت سنتز فوم نیکل، ابتدا فوم پلی یورتان با حفرات به اندازه ۴۰ حفره بر اینچ^۴ خریداری شده، برش داده می‌شود. مراحل سنتز فوم نیکل ابتدا توسط چربی گیری قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم، کربنات سدیم و فسفات سدیم با مقدار مشخص به مدت ۳ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود تا کلیه ناخالصی ها و گرد و غبار حذف شوند. سپس نمونه از حمام خارج شده و پس از شستشو کامل توسط آب مقطر، عملیات اچ بر روی نمونه توسط محلول حاوی پرمنگنات پتاسیم و اسید سولفوریک با مقدار مشخص در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد انجام می‌گردد. در همه حمام ها از همزن سرامیکی مغناطیسی جهت یکنواخت سازی محیط استفاده می‌شود. مجددا نمونه کاملا توسط آب مقطر شستشو داده شده و فرایند حساس سازی بر روی نمونه با استفاده غوطه ور نمودن نمونه در حمام حاوی کلرید قلع و اسید کلریدریک به مقدار مشخص در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. این مرحله در واقع مرحله مهم و تاثیرگذار برای کمک به مرحله فعال سازی می‌باشد زیرا برخی زیرلایه ها بدون تغییر در شارژ سطحی یا فیلم شکل گرفته توسط حساس سازی، قابل آبکاری نیستند. مجددا نمونه کاملا توسط آب مقطر شستشو داده می‌شود تا هیچگونه آلودگی از حمامهای قبلی وارد حمام بعدی نشود. حمام فعال سازی گرانترین حمام در این فرایند می‌باشد و هدف از فعال سازی ایجاد محللهای فعال بر روی سطح زیر لایه است و اولین ذرات رسوب شیمیایی در این محل ها می‌نشینند. ترکیب شیمیایی این حمام حاوی ۰/۵ گرم بر لیتر کلرید پالادیوم و مقدار مشخص اسید کلریدریک می‌باشد و واکنش در مدت ۵ دقیقه و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. سپس نمونه مجددا با آب مقطر کاملا شسته می‌شود و وارد حمام رسوب دهی نیکل که حاوی ۲۰ گرم بر لیتر سولفات نیکل، فسفات سدیم، اسید لاکتیک، استات سدیم به مقدار مشخص در دمای بین ۸۲ تا ۹۰ درجه سانتیگراد، pH معادل ۷ تا ۸، زمان رسوب دهی حدود ۳ دقیقه می‌شود و رسوب نقره ای رنگ و یکنواختی به روش الکترولس بر روی تمام سطح فوم پلیمری آماده شده می‌نشیند. فسفات سدیم در این حمام نقش تامین الکترون جهت انجام واکنش شیمیایی را به عهده دارد. سپس بلافاصله نمونه با آب مقطر کاملا شسته شده و توسط خشک کن، خشک می‌شود. حال نمونه فوم سلول باز پلیمری بوسیله رسوبدهی الکترولس، توسط لایه نازک نیکل در حد ۲ الی ۵ میکرون رسانا می‌گردد و می‌توان توسط روش الکتروشیمیایی، رسوب دهی نیکل را ادامه داد (شکل-1). در روش رسوبدهی الکتروشیمیایی، بر روی لایه نازک نیکلی حاصل از رسوب دهی الکترولس از روش الکترو فرمینگ استفاده می‌شود و با استفاده از حمام سولفامات نیکل لایه ضخیمتری از نیکل بر روی لایه نازک قبلی نیکل نشانده می‌شود. سپس پوشش دهی به روش رسوب الکترو فورمینگ

⁴ Pore per inch (ppi)

توسط حمام سولفامات نیکل انجام می‌شود. رسوب نیکل با استفاده از حمام نیکل سولفامات انجام می‌شود زیرا تنش‌های داخلی رسوب حاصله از این روش نسبت به روش حمام وات پایین‌تر می‌باشد {۱۲، ۱۸}. روش رسوب دهی توسط حمام سولفامات نیکل، شامل فعال‌سازی لایه قبلی توسط رسوب یک لایه نیکل استرایک و سپس رسوب نیکل، در حمام حاوی نیکل سولفامات می‌باشد. این حمام حاوی کلرید نیکل به مقدار ۲۰۰ گرم بر لیتر و اسید کلریدریک در دمای محیط (۲۵ درجه سانتیگراد) می‌باشد و با همزن مغناطیسی در مدت ۵-۶ دقیقه، با اعمال جریان مشخص یک محلول کاملاً شفاف سبز رنگ بدست می‌آید. نیکل کاتدی به قطب مثبت و نمونه به قطب منفی رکتیفایر متصل می‌شود. آند و کاتد توسط سیم تیتانیومی در حمام قرار می‌گیرند. پس از خروج نمونه از حمام، نمونه کاملاً توسط آب مقطر آبکشی می‌شود. سپس در مرحله بعد جهت رسوب دهی، از حمام صنعتی سولفامات نیکل استفاده می‌شود. نیکل‌های آندی به صورت دو به دو در کاغذ صافی قرار داده می‌شوند و با استفاده از سیم تیتانیومی در حمام قرار می‌گیرند. نیکل آندی به قطب مثبت و نمونه به قطب منفی رکتیفایر متصل شده و در دمای محیط با همزن مغناطیسی به مدت ۶۰ دقیقه و با اعمال جریان مشخص، pH ۳-۴، رسوب دهی می‌شود. پس از خروج نمونه از حمام، نمونه کاملاً توسط آب مقطر آبکشی می‌شود. ضمناً در رسوب دهی الکتروشیمیایی از جریان مستقیم جهت افزایش زبری پوشش بدلیل اهمیت آن، استفاده می‌شود. مرحله بعدی، فرایند حذف پایه پلی‌یورتان در کوره می‌باشد. این مرحله بسیار حساس می‌باشد و در مرحله زدودن فوم پلیمری، نمونه در کوره تیوبی با جریان آرام گاز آرگون با خلوص بالا قرار می‌گیرد. در این مرحله، کوره با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد گرم شده و به مدت نیم ساعت در این دما نگهداری می‌شود تا شوک حرارتی به نمونه وارد نشود سپس کوره تا دمای ۴۲۰ درجه سانتیگراد حرارت دهی شده و به مدت مشخص در این دما نگه‌داری شده و سپس در کوره سرد می‌شود و جریان آرام گاز آرگون در مدت زمان خنک شدن نمونه نیز ادامه می‌یابد. بدین ترتیب نمونه فوم نیکل نقره‌ای رنگ بدست می‌آید. وضعیت نمونه (شکل‌های ۱ تا ۴) نشان داده شده است.



شکل ۲- لایه نازک نیکل رسوب داده شده به روش الکترولس + رسوب الکتروشیمیایی نیکل و حذف زیر لایه پلی‌یورتان

شکل ۱- لایه نازک نیکل رسوب داده شده به روش الکترولس

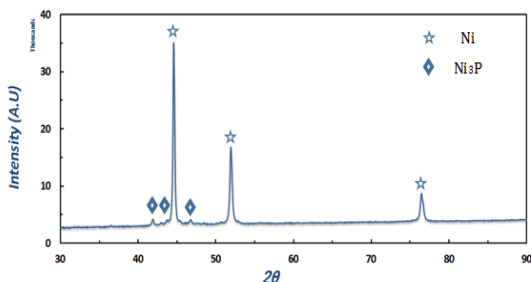


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی از مقطع نمونه پوشش شده (۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ میکرومتر)

شکل ۴- فوم نیکل

۳- آزمایشات و تستهای انجام شده

نمونه سنتز شده، مورد تست XRD قرار گرفت و گراف بدست آمده مطابق شکل زیر می باشد و فازهای تشکیل شده بیشتر فاز نیکل خالص و مقدار کمی فسفید نیکل می باشد. تست XRD جهت تعیین ساختار کریستالوگرافی از سیستم پراش اشعه ایکس مجهز به آند مس استفاده می شود. الگوهای پراش در محدوده $20 < 2\theta < 80$ با فایل های موجود مورد مقایسه قرار گرفت.



شکل ۷- نتایج حاصل از آزمایش XRD، منحنی حاصل از نرم افزار High score

ضخامت پوشش نیکل نمونه فومی (مانت سرد) توسط میکروسکوپ نوری اندازه گیری شده و ضخامت پوشش حاصل از حمام الکترولس نیکل، حدود ۲ الی ۵ میکرون می باشد. ضخامت پوشش نیکل توسط رسوب دهی در حمام سولفاماتی نیکل افزایش یافته و سبب افزایش استحکام مکانیکی فوم نیکل بدست آمده می شود. مقدار میکروسختی بدست آمده بر روی نمونه های حاصل از رسوب نیکل در حمام سولفامات نیکل ۱۴۵ ویکرز می باشد. با اندازه گیری استحکام فشاری روی نمونه های بدست آمده پس از حذف پایه پلیمری تست فشار انجام می شود. استحکام فشاری حاصل از تست اندازه گیری استحکام فشاری نمونه با ۱۰۰۰ کیلو پاسکال می باشد. سطح ویژه اندازه گیری می شود. نمونه خرد می شود و در سلول شیشه ای دستگاه BET ریخته می شود محاسبه سطح ویژه با استفاده از معادلات ابداع شده توسط برنر، آمیت تلر^۵ محاسبه می شود. ابتدا در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد جهت دفع گازها و یا رطوبت جذب شده، گاززدایی انجام می شود و سپس نمونه در جریان مخلوطی از ۲۰ درصد گاز نیتروژن در هلیوم قرار می گیرد در دمای ۱۹۶- درجه سانتیگراد توسط گاز نیتروژن فرایند ایزوترم جذب نیتروژن اتفاق می افتد. پس از کامل شدن عمل جذب، نمونه تا دمای محیط گرم شده و فرایند دفع اتفاق می افتد و غلظت گاز نیتروژن در مخلوط گازی دوباره افزایش می یابد. عدد S_{BET} برای نمونه خرد شده فوم نیکل سنتز شده، ۱۸۰،۰۰۰ سانتیمتر مربع بر گرم بدست آمد.

۴- نتایج

سنتز فوم نیکل با تخلخل سه بعدی سلول باز به عنوان ماده پایه و جزء اصلی به روش های مختلف رو به افزایش بوده و با هدف کاربری در صنایع متعدد اعم از باتری ها، مبدل های حرارتی و پایه کاتالیست و سایر موارد مورد توجه مرکز تحقیق و توسعه های زیادی در کشورهای پیشرفته می باشد. با توجه به کاربرد و خواص مواد مورد نیاز، فرایندهای تکمیلی مختلفی شامل عملیات حرارتی های آنیل و همگن سازی، آلیاژ سازی با عناصری مانند کروم، آهن، آلومینیوم، تیتانیوم، قلع و سایر عناصر بر روی فوم نیکل سنتز شده قابل انجام می باشد و همین موضوع بیانگر روند رو به افزایش تقاضای صنایع مختلف اعم از صنایع مرتبط با هیدروژن به فوم نیکل بعنوان جزء اصلی برای تولید مواد مورد نیاز توسط فرایندهای تکمیلی سنتز می باشد.

⁵ BET

۵- تشکر و قدردانی

بدینوسیله از حمایت های شرکت مشاورین مهندسی ناموران صمیمانه تشکر می نمایم.

۶- مراجع

1. Dhaou, H., Askri, F., Jemni, A., & Nasrallah, S. B. (2009). Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(23), 9393-9401.
2. Muhammad Awais Naeem, Ahmed Sadeq Al-Fatesh, Anis Hamza Fakeeha, Ahmed Elhag Abasaeed. Hydrogen production from methane dry reforming over nickel-based nanocatalysts using surfactant-assisted or polyol method. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 17009-17023.
3. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams; Fraunhofer-Institute for Manufacturing and Advanced Materials, Wiener Strasse 12, 28359 Bremen, Germany; 2001.
4. Zhao, C. Y. (2012). Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(13), 3618-3632.
5. INAZAWA, S., HOSOE, A., MAJIMA, M., & NITTA, K. (2010). Novel Plating Technology for Metallic Foam. *SEI Technical Review*, (71), 23.
6. Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave, N.K. Shah. Applications of nano-catalyst in new era. *Journal of Saudi Chemical Society* (2012)16, 307-325.
7. Louis Philippe Lefebvre, John Banhart, David C. Dunand; *MetFoam* (2007) Porous Metals and Metallic Foams
8. Cellular solids; Structure & properties; 2nd edition; Lorna J. Gibson and Michael F. Ashby (1997)
9. Diao, K. K., Xiao, Z., & Zhao, Y. Y. (2015). Specific surface areas of porous Cu manufactured by Lost Carbonate Sintering: Measurements by quantitative stereology and cyclic voltammetry. *Materials Chemistry and Physics*, 162, 571-579.
10. Dalin Li, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. *Applied Catalysis A: General* 408 (2011) 1-24.
11. Pang, Q., Wu, G. H., Xiu, Z. Y., Chen, G. Q., & Sun, D. L. (2012). Synthesis and mechanical properties of open-cell Ni-Fe-Cr foams. *Materials Science and Engineering: A*, 534, 699-706.
12. Wu, W., Eliaz, N., & Gileadi, E. (2016). Electrodeposition of Re-Ni alloys from aqueous solutions with organic additives. *Thin Solid Films*, 616, 828-837.
13. Gerhard Ertl, Helmut Knözinger, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp (Editors). *HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS*. Volume 1 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ISBN: 978-3-527-31241-2, 2008
14. Steinhauer, B. et al.; Genre: Journal Article; Final published: 2009; Title: *Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming*
15. A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, A. Fabregat, J.E. Sueiras. Characterization and activity of copper and nickel catalysts for the oxidation of phenol aqueous solutions., 1998
16. B.U. Vinay and K.V. Sreenivas Rao. Development of Aluminum Foams by Different Methods and Evaluation of its Density by Archimedes Principle; *Bonfring International Journal of Industrial Engineering and Management Science*, Vol. 2, No. 4, December 2012 148
17. Manonukul, A., Muenya, N., Leaux, F., & Amaranan, S. (2010). Effects of replacing metal powder with powder space holder on metal foam produced by metal injection moulding. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(3), 529-535.
18. ASTM B 832; Standard Guide for Electroforming with Nickel and Copper
19. Zhijie Wu, Yuzhen Mao, Xiaoxiao Wang and Minghui Zhang (2011). Preparation of a Cu-Ru/carbon nanotube catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol via hydrogen spillover. *Green Chemistry*, 1311-1316.