

سنتز نانوذرات کروی نیکل به روش کاهش شیمیایی و بررسی خواص فیزیکی آنها

عربی هادی*، جعفری فاطمه

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند

* arabi_h@yahoo.com

چکیده

در این پژوهش ما نتایج تجربی خود درباره سنتز ذرات نیکل در ابعاد نانو با استفاده از روش کاهش محلول شیمیایی آبی را ارائه می دهیم. نانوذرات نیکل با احیاء کمپلکس نیکل تشکیل شده بین استات نیکل و محلول هیدرازین همراه با کنترل دمای واکنش و زمان تهیه می شوند. در این روش نیازی به استفاده از گاز نیتروژن نمی باشد. در ادامه ما تأثیر پارامترهایی از قبیل نسبت مولی محلول های اولیه و دمای کلسینه را بر روی اندازه نانو ذرات مورد بررسی قرار دادیم. بوسیله الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و با کمک فرمول شرر مشخص شد ذرات بدست آمده دارای ساختار fcc با میانگین اندازه بین ۲۱ تا ۳۰ نانومتر هستند که با اندازه گیریهای حاصل از TEM در توافق می باشد. اندازه گیریهای مغناطیسی توسط دستگاه مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) نشان می دهد که نانوذرات بدست آمده سوپر پارامغناطیس با مغناطش اشباع 40 emu/gr در میدان 18500 گوس هستند.

کلیدواژه: نانوذرات نیکل، احیاء شیمیایی، خواص فیزیکی

۱- مقدمه

نانو مواد در دهه گذشته به خاطر ویژگیهای مغناطیسی، شیمیایی و فیزیکی مرتبط با شکل و اندازه آنها برای استفاده در تکنولوژیهای گوناگون مورد توجه زیادی قرار گرفته اند [1,2]. مواد فلزی در ابعاد نانو بخاطر پتانسیل آنها در ذخیره مغناطیسی، سیال مغناطیسی، تشخیص پزشکی و کاتالیزورها توجه زیادی به خود جلب کرده اند [2-4]. در میان نانو مواد، نانو مواد فلزی شامل نیکل، کبالت و آهن به خاطر ویژگیهای مغناطیسی و پتانسیل کاربردی از اهمیت ویژه ای برخوردارند. در این ذرات خواص شیمیایی و فیزیکی بطور محسوسی به شکل و اندازه آنها بستگی دارد [2-11]. در سالهای اخیر نانو مواد نیکل با اشکال زیر ساخته شده اند: نانولوله ها، نانومیلها، نانوبلورها [2-6]. نانوذرات مغناطیسی نیکل بطور وسیع در باطری های قابل شارژ [7]، اپتو الکترونیک [8]، کاتالیزورهای شیمیایی [9]، رنگهای هادی [10]، وسایل ضبط مغناطیسی، سیال مغناطیسی و تحویل دارو [11] استفاده می شوند. چندین روش برای تشکیل ذرات با اندازه و شکل کنترل شده ابداع شده اند. این روشها عبارتند از کاهش فوتولایتیک [12]، کاهش رادیولایتیک [13]، روش سونوشیمیایی [14]، روش میکرو امولسیون [15]، فرایند پولیول [16] و سایر روشهای شیمیایی [17]. در این مقاله ما نتایج تجربی خود درباره سنتز نانوذرات نیکل با اندازه های مختلف با استفاده از روش کاهش محلول شیمیایی آبی همراه با کنترل دما و زمان انجام واکنش ارائه می دهیم. کمپلکس نیکل تشکیل شده بین استات و محلول هیدرازین مانند $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{CH}_3\text{COO})_2$ یا $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ توسط NaOH تجزیه می شود و تشکیل $\text{Ni}(\text{OH})_2$ می دهد [18]. در ادامه یون Ni^{2+} احیا شده و نانوذرات نیکل تشکیل می شود. در این روش هیدرازین به عنوان یک عامل کاهنده قوی عمل می کند. دما و زمان انجام واکنش نیز محصولات را تحت تأثیر قرار می دهد.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد لازم

برای تهیه نانو ذرات از استات نیکل چهار آب $(\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ni}(\text{C})$ با خلوص ۹۸٪، هیدرات هیدرازین $(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ با خلوص ۱۰۰٪ و سدیم هیدروکساید (NaOH) با خلوص ۹۷٪، که همگی از شرکت مرک خریداری شده اند، و از آب مقطر استفاده شده است.

۲-۲- سنتز نانو ذرات Ni کروی شکل

ابتدا مقدار ۰/۱ مول نیکل استات را در ۴۰ cc آب حل می کنیم. بعد از حل شدن کامل نیکل استات در آب محلول سبزرنگ شفاف بدست می آید. این محلول تا دمای 50°C حرارت داده می شود. سپس مقدار ۰/۲۵ مول هیدرازین به محلول اضافه می شود و بوسیله هموژنایزر با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه محلول را هم می زنیم. در ابتدای اضافه کردن هیدرازین به محلول رنگ محلول آبی تیره می شود. سپس دمای محلول را تا 65°C بالا

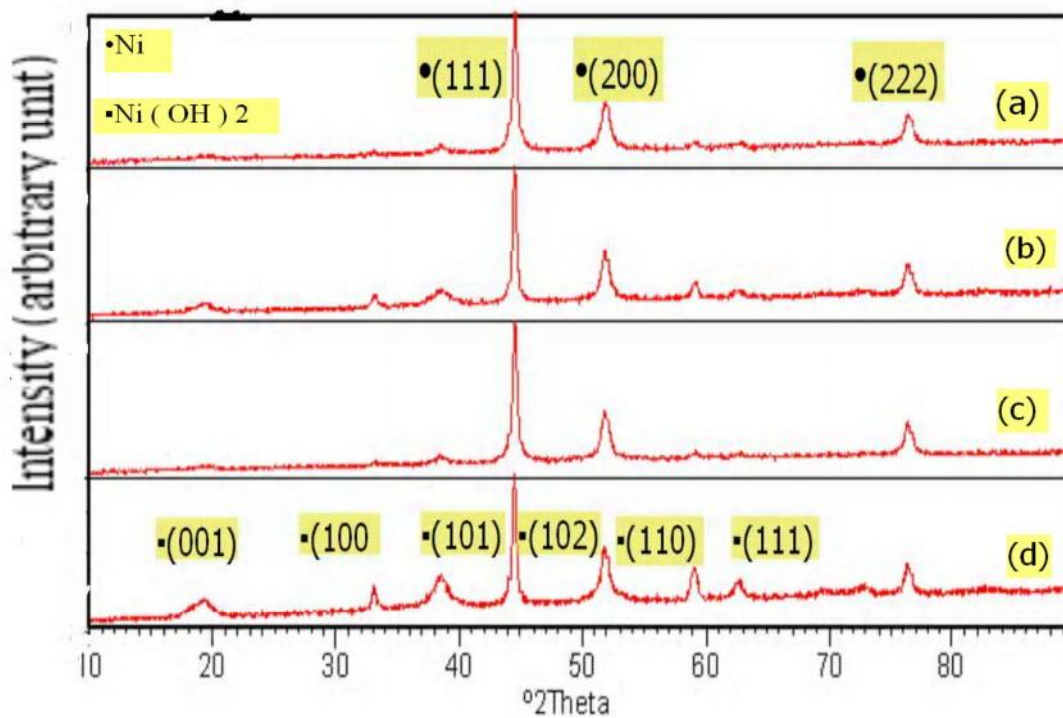
می بریم و به هم زدن محلول ادامه می دهیم تا رنگ محلول به بنفش روشن تبدیل شود. این تغییر رنگ به معنای تشکیل کمپلکس $[Ni(NH_3)_6](CH_3COO)_2$ یا $[Ni(N_2H_4)_2](CH_3COO)_2$ می باشد.

سپس دمای محلول را پایین می آوریم تا به $50^\circ C$ برسد. در این مرحله مقدار $0/3$ مول سدیم هیدروکساید را در 40 cc آب مقطر حل می کنیم و آن را به محلول اضافه می کنیم. با اضافه کردن سود رنگ محلول سبز می شود. برای تهیه نانوذرات کروی نیکل دوباره محلول را حرارت می دهیم تا دمای آن به $55^\circ C$ برسد و به مدت یک ساعت در این دما باقی بماند. با گذشت زمان رنگ محلول کاملاً سیاه می شود بعد از انجام سانتریفیوژ رسوب سیاه رنگی بدست می آید. سپس این رسوب را سه بار با آب مقطر می شوئیم و در دمای حدود $40^\circ C$ در طی یک شب در آون خشک می کنیم. قابل توجه است که در طی مراحل آزمایش برای کار کردن در یک دمای معین از حمام روغن استفاده کردیم.

۳- بحث و داده ها

۳-۱- بررسی تأثیر نسبت مولی محلولهای اولیه بر نانوذرات

اولین پارامتری که تأثیر آن بر روی ساخت نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت نسبت مولی محلولهای اولیه یعنی نیکل استات به هیدرازین بود که این فاکتور را با R نام گذاری می کنیم. جدول ۱ شرایط سنتز و اندازه ذرات بدست آمده با تغییر پارامتر R را نشان می دهد. شکل ۱ الگوهای پراش این نمونه ها و تأثیر پارامتر R را بر روی آنها نشان می دهد. اندازه ذرات مربوط به هر شکل از فرمول شرر محاسبه شده است.



شکل ۱- تأثیر فاکتور R بر الگوی پراش و اندازه نانوذرات. (a) نمونه ۱، (b) نمونه ۲، (c) نمونه ۳، (d) نمونه ۴ که همگی در دمای $55^\circ C$ سنتز شده اند.

نام نمونه	R	دمای واکنش $^\circ C$	اندازه ذرات (nm)
۱	۰/۴	۵۵	۲۱/۱۴
۲	۰/۳۲۵	۵۵	۲۳/۴۸
۳	۰/۲۵	۵۵	۲۳/۴۹
۴	۰/۱	۵۵	۲۶/۴۲

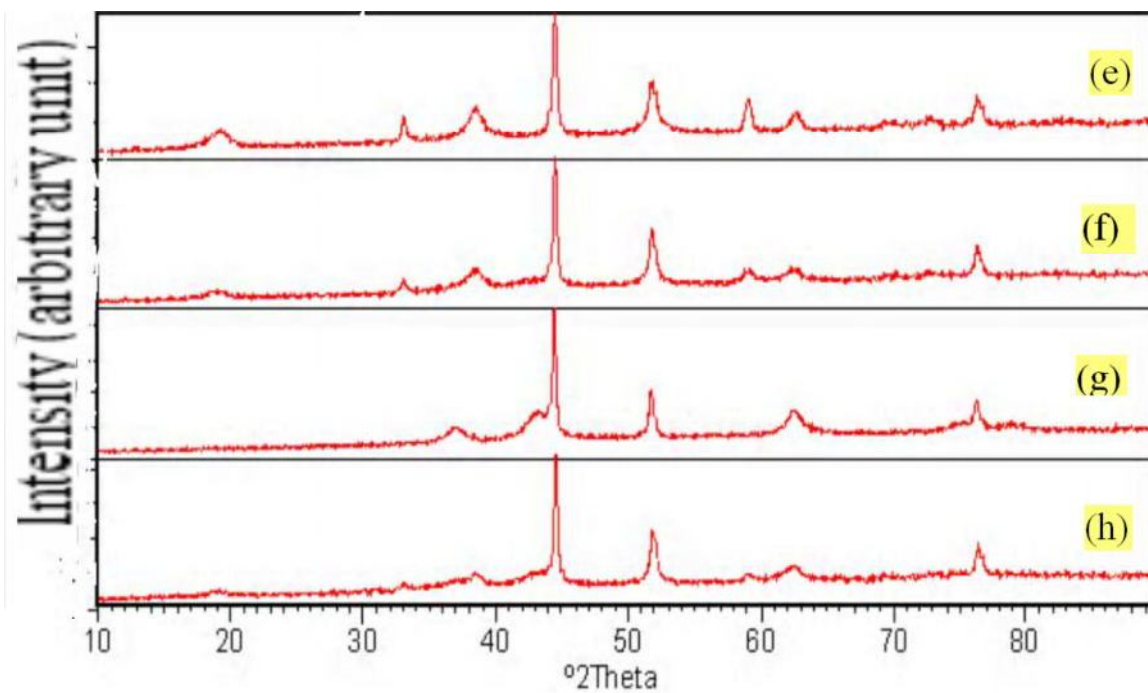
جدول ۱- شرایط سنتز و اندازه نانوذرات مربوط به الگوی پراش شکل ۱.

با توجه به جدول ۱ ملاحظه می شود که با کاهش نسبت مولی در دمای ثابت اندازه ذرات افزایش می یابد تغییر در اندازه ذرات در حد ۵/۲۸ نانومتر است. در سنتز نانوذرات به این روش شامل دو مرحله می باشد:

- ۱- هسته زایی ۲- رشد یا انباشتگی. مرحله هسته زایی یک مرحله کلیدی از فرایند ساخت می باشد که مقدار زیادی از ذرات در این مرحله تولید می شوند. در مرحله رشد این هسته ها تمایل دارند که سریعاً با هم متراکم شوند تا ذرات درشت تر و از نظر ترمودینامیکی پایدارتر را تشکیل دهند. با کاهش نسبت مولی نیکل استات به هیدرازین تعداد هسته های کمتری در دوره های اولیه تشکیل خواهد شد بنابراین به جای تشکیل هسته های جدید، کریستالهای کوچک تشکیل شده تمایل به انباشتگی و ایجاد ذرات درشت تر را دارند. پس با کاهش نسبت مولی اندازه ذرات افزایش می یابد اما تغییر در اندازه ذرات، چشمگیر نمی باشد. از طرف دیگر با بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس شکل ۱ ملاحظه می شود که در برخی از این الگوها پیکهای ناخالصی مربوط به $(OH)_2 Ni$ مشاهده می شود. برای از بین بردن این پیکها و بدست آوردن نیکل خالص باید نمونه های فوق را در دمای مناسب کلسینه کنیم. در قسمت بعد تأثیر دمای کلسینه بر روی نمونه Ni_4 بررسی می کنیم.

۲-۳- بررسی تأثیر دمای کلسینه بر نانوذرات

در این قسمت نمونه Ni_4 را که دارای پیکهای ناخالصی $(OH)_2 Ni$ می باشد تحت دماهای مختلف کلسینه می کنیم. شکل ۲ الگوهای پراش این نمونه ها و تأثیر دمای کلسینه را بر روی آنها نشان می دهد. همچنین شرایط سنتز و اندازه نانوذرات مربوط به هر شکل که با استفاده از فرمول شرر محاسبه شده است، در جدول ۲ ارائه شده است.

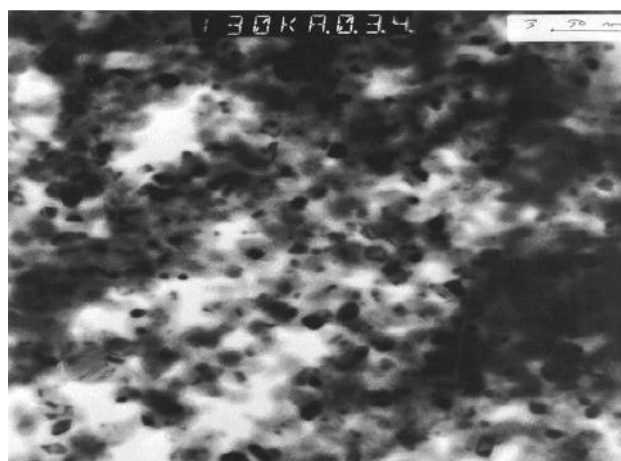


شکل ۲- تأثیر دمای کلسینه بر الگوی پراش و اندازه نانو ذرات (e) نمونه ۵، (f) نمونه ۶، (g) نمونه ۷ و (h) نمونه ۸ که در دماهای مختلف کلسینه شده اند.

نام نمونه	R	دمای کلسینه C°	اندازه ذرات (nm)
۵	۰/۱	۵۵	۲۶/۴۲
۶	۰/۱	۲۰۰	۳۰/۱۹۰
۷	۰/۱	۲۵۰	۳۰/۱۹۷
۸	۰/۱	۳۰۰	۳۰/۲۰۰

جدول ۲- شرایط سنتز و اندازه نانوذرات مربوط به الگوی پراش شکل ۲.

با بررسی الگوهای پراش شکل ۲ ملاحظه می شود که با افزایش دمای کلسینه پیکهای مربوط به $(OH)_2 Ni$ از بین می رود تا اینکه در دمای $300^\circ C$ به یک نمونه تقریباً خالص نیکل می رسیم. اما مشاهده می شود که با کلسینه کردن پهنای پیکها کاهش می یابد و این نشان دهنده افزایش اندازه ذرات با افزایش دما است. زیرا با افزایش دما تمایل به جمع شدن نانو ذرات افزایش می یابد و اندازه آنها بزرگتر می شود. اما از دمای $200^\circ C$ به بالا اندازه ذرات تغییر چندانی نمی کند ولی کریستالیتها بودن نانو ذرات بهبود می یابد. با استفاده از تصویر میکروسکپ الکترونی نیز می توان اندازه ذرات را اندازه گیری نمود. به عنوان مثال تصویر TEM نمونه ۳ در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه تقریبی ذرات $25nm$ است که با مقادیر حاصل از XRD در توافق می باشد.



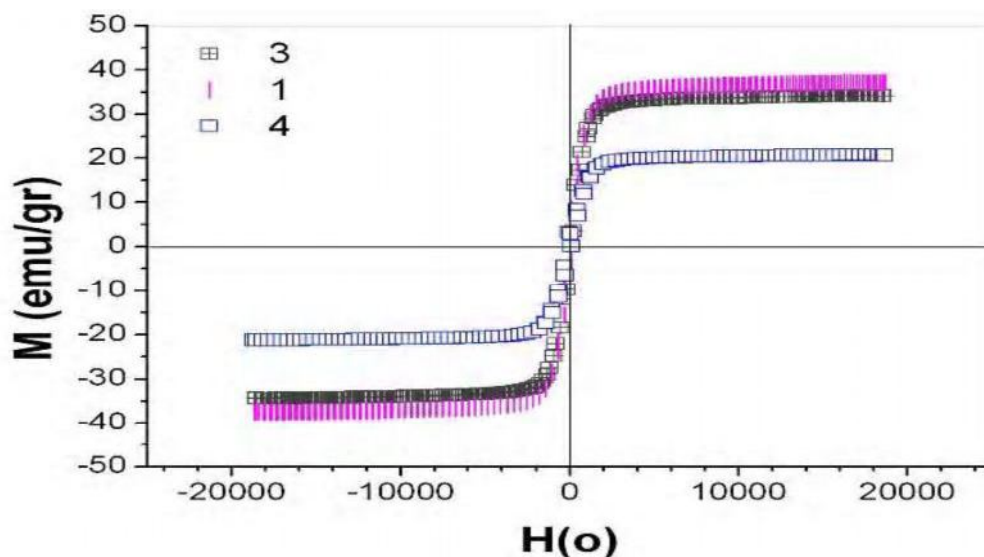
شکل ۳- تصویر TEM مربوط به نمونه ۳

۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی

شکل ۴ منحنی هیسترسیس نمونه های ۱، ۳ و ۴ را در دمای اتاق و در میدانهایی از محدوده $0-18500$ تا 18500 اورستد نشان می دهند. هر سه نمودار از مبدأ می گذرند و بنابراین در آنها نیروی وادارندگی H_c و پسماند مغناطیسی M_r مشاهده نمی شود. می دانیم نیکل حجیم، فرومغناطیس با مغناطش اشباع 55 emu/gr می باشد [19]. با کاهش اندازه ذرات در حد نانو تعداد حوزه های مغناطیسی کاهش می یابد تا این که تبدیل به یک تک حوزه می شود. بنابراین نانو ذرات نیکل بدست آمده سوپر پارامغناطیس هستند و برای آنها نیروی وادارندگی و پسماند مغناطیسی نزدیک به صفر است. جدول 3 اندازه ذرات و مغناطش اشباع مربوط به هر نمونه را نشان می دهد. مشاهده می شود با افزایش اندازه نانو ذرات مغناطش اشباع آنها کاهش می یابد به طوری که نمونه ۱ بیشترین مقدار M_s را دارا می باشد. از طرفی نمونه ۱ و ۳ نیکل خالص هستند اما نمونه ۴ دارای پیکهای $(OH)_2 Ni$ می باشد که باعث کاهش اندازه مغناطش اشباع در آن می شود. بنابراین خالص بودن نمونه و کوچک بودن اندازه ذرات باعث افزایش مغناطش اشباع می شود.

نام نمونه	مغناطش اشباع emu/gr	اندازه ذرات (nm)
۱	۴۰	۲۱/۱۴
۳	۳۴	۲۳/۴۹
۴	۲۰	۲۶/۴۲

جدول ۳- اندازه ذرات و مغناطش اشباع نمونه های ۱، ۳ و ۴



شکل ۴- منحنی هیستریسیس نمونه های ۱، ۳ و ۴

۴- نتیجه گیری

در این مقاله ما نانوذرات کروی نیکل را با روش کاهش محلول شیمیایی ابی سنتز کردیم. الگوهای پراش اشعه X نشان می دهد که ذرات حاصله دارای میانگین اندازه بین ۲۱ تا ۳۰ نانومتر هستند. همچنین مشاهده شد نانو ذرات نیکل حاصله دارای سه پیک شاخص هستند که مربوط به صفحات با اندیسهای میلر (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۲) می باشد و بیانگر این است که نانو ذرات حاصله دارای ساختار fcc هستند. با افزایش نسبت مولی نیکل استات به هیدرازین اندازه متوسط ذرات کاهش می یابد. همچنین با کلسینه کردن نانو ذرات بدست آمده پیکهای ناخالصی مربوط به $(OH)_2 Ni$ از بین می رود به طوری که در دمای $300^\circ C$ پیکهای ناخالصی حذف می گردد و یک نمونه خالص نیکل بدست می آید، اما با کلسینه کردن ذرات اندازه آنها افزایش می یابد. بررسی خواص مغناطیسی نشان می دهد نانو ذرات نیکل حاصله سوپر پارامغناطیس با مغناطش اشباع 40 emu/gr هستند.

مراجع

- [1] C.M. Lieber, *Solid State Commun.* 107 (1998) 607.
- [2] V.F. Puentes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos, *Science* 291 (2001) 2115.
- [3] Y. Hou, S. Gao, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1510.
- [4] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* 287 (2000) 1989.
- [5] C.C. Chen, A.B. Herhold, C.S. Johnson, A.P. Alivisatos, *Science* 276 (1997) 398.
- [6] Z. Liu, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Z. Hu, Y. Qian, *Adv. Mater.* 22 (2003) 1946.
- [7] E. Antolini, M. Ferretti, S. Gemme, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 2187.
- [8] L.L. Beecroft, C.K. Ober, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1302.
- [9] L.N. Lewis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2693.
- [10] H. Eisazadeh, G. Spinks, G.G. Wallace, *Mater. Forum* 17 (3) (1993) 241.
- [11] H.T. Zhang, G. Wu, X.H. Chen, X.G. Qiu, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 495.
- [12] S. Remita, M. Mostafavi, M.O. Delcourt, *Radiat. Phys. Chem.* 47 (1996) 275.
- [13] J.H. Hodak, A. Henglein, M. Giersig, G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11708.
- [14] Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T.A. Yamamoto, R. Oshima, Y. Nagata, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7033.
- [16] D.H. Chen, S.H. Wu, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1354.
- [17] L.K. Kurihara, G.M. Chow, P.E. Schoen, *Nanostruct. Mater.* 5 (1995) 607.
- [18] Z. Libor, Q. Zhang, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 902-907.
- [19] S. H. Wu, D. H. Chen. *Journal of Colloid and Interface Science* 259(2003) 282- 286