



## تولید نانوذرات نیکل از فاز گازی با دستگاه قوس الکتریک خلأ و مشخصه‌یابی آن

عربی، هادی؛ کمیلی، مجتبی\*

آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند

### چکیده

در این پژوهش دستگاه قوس الکتریک خلأ برای تولید نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی طراحی و ساخته شد که به کمک آن می‌توان نانو ذراتی (با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر) به روش سنتز فیزیکی از فاز گازی تولید کرد. بدین منظور از نمونه حجمی نیکل خالص استفاده شد. در ابتدا راکتور تا فشار  $10^{-2}$  Bar خلأ شد و فرایند تولید نانوذرات در فشار ۵۰۰ mbar و جریان ۱۵۰ A انجام شد. در الگوی پراش نانوذرات، نسبت به الگوی پراش گرفته شده از نیکل حجمی، هیچ‌گونه فاز اضافی که نشان از وجود ناخالصی باشد دیده نشد. اندازه دقیق و توزیع نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) اندازه‌گیری شد که نتایج این آنالیز نشان داد اندازه نانوذرات بین ۸ تا ۲۰ نانومتر است.

واژه‌های کلیدی: دستگاه قوس الکتریک خلأ، نانوذرات نیکل ۲

شاخه تخصصی: نانو فیزیک

در سال‌های اخیر نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به دلیل خواص جدید آن، از جمله خواص مغناطیسی [۱ و ۲ و ۳]، الکترونیکی [۴]، نوری [۵] و کاتالیستی [۲] به شدت مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند. این خواص شدیداً متأثر از اندازه، شکل، توزیع اندازه، وجود ناخالصی و ساختار داخلی نانوذرات است [۴].

روش‌های متنوعی نیز برای تولید نانوذرات ابداع شده است که در دو شاخه‌ی روش‌های شیمیایی و روش‌های فیزیکی مطالعه می‌شوند. در میان روش‌های فیزیکی، روش‌های سنتز از فاز گازی (PVS) چه به لحاظ تحقیقات بنیادی و چه از لحاظ تکنولوژیکی از درجه اهمیت بالایی برخوردارند. چگالش گاز خنثی [۶ و ۷]، پراکنش اتمی [۸]، انفجار الکتریکی سیم [۹]، روش شعله [۹] و کنده کاری توسط لیزر [۸] از جمله روش‌های سنتز از فاز گازی است. در این روش‌ها پیش ماده اولیه به وسیله یک منبع گرمایشی تبخیر شده و بخار حاصل از آن در یک محیط فوق اشباع پخش می‌شود. فرایند جوانه زنی و رشد خوشه‌های اتمی شکل گرفته و در نهایت نانوذره روی منبع سرد فراوری می‌شود [۴].

اخیراً استفاده از قوس الکتریک به عنوان منبع گرمایشی، در تولید نانوذرات مورد توجه قرار گرفته است [۴ و ۱۰ و ۱۱ و ۱۲]. با استفاده از این روش می‌توان نانوذراتی با خلوص بالا و ساختار کنترل شده تولید کرد و با بهینه سازی مراحل تولید، نانو ساختارها را در مقیاس صنعتی به تولید انبوه رساند [۱۳]. علاوه بر آن دمای بالای قوس الکتریک، امکان تولید نانوذرات مواد دیر گداز همچون تیتانیوم و مولیبدوم را فراهم می‌کند. [۴]

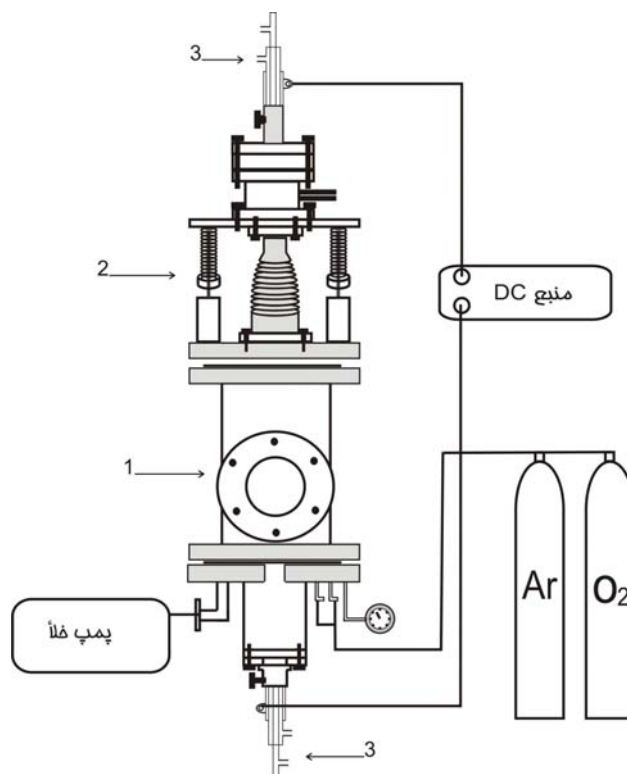
## مواد و روش‌ها

شکل ۱ شماتیکی از دستگاه قوس الکتریک خلأ را برای سنتز نانوذرات فلزی و اکسید فلزی نشان می‌دهد. این دستگاه از چهار بخش اصلی که عبارتند از بخش تولید نانوذره و خنک کننده، منابع اکسیژن و آرگون، منبع تغذیه الکتریکی و پمپ خلأ تشکیل شده است.

بخش تولید از راکتور، سیستم مکانیکی، آند، کاتد، سیستم سرد کننده و صفحه جمع آوری کننده تشکیل شده است. راکتور لوله‌ای به قطر ۲۴ سانتیمتر، طول ۴۵ سانتیمتر و ضخامت ۳ میلی‌متر از جنس استیل ۳۱۶ است. بر روی بدنه آن روزنه دیدی به قطر ۱۰ سانتی متر تعبیه شد تا بتوان در حین فرایند تولید تسلط مناسبی بر روی قوس داشت. دور تا دور راکتور توسط لوله‌های مسی حامل آب پوشیده شده است. راکتور توسط دو فلنج استیل به قطر ۳۰ سانتیمتر به قسمت بالایی (سیستم مکانیکی کاتد) و قسمت پایینی دستگاه (آند و متعلقات آن) متصل است. صفحه‌ای سرد کننده از جنس مس که به طور مداوم با آب سرد می‌شود، بالای راکتور قرار دارد.

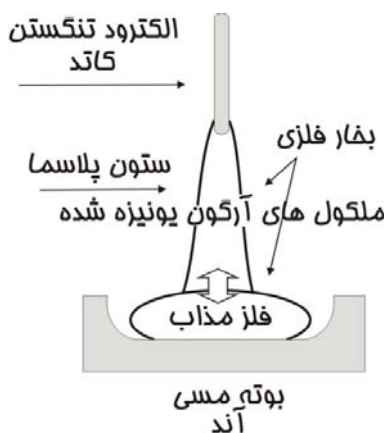
کاتد دستگاه یک الکتروود تنگستن توریوم دار است. الکتروودهای تریوم دار تنگستن در بسیاری از جهات از الکتروودهای تنگستن خالص بهتر هستند. ظرفیت انتقال جریان تریا ( $\text{ThO}_2$ )، ۲۰٪ بالاتر، طول عمر آن‌ها بیشتر و مقاومت در برابر جذب آلودگی و ناخالصی در آن‌ها قوی‌تر است [۱۴]. الکتروود به قطب منفی منبع جریان متصل است. خنک کنندگی الکتروود توسط دو لوله‌ی مسی هم محور که کاتد را در بر گرفته و آب شهری در آن در جریان است، صورت می‌گیرد. سیستم مکانیکی کاتد، حرکتی مخروطی شکل را برای الکتروود تنگستن تأمین می‌کند.

آند، بوت‌های مسی است که پیش ماده اولیه درون آن قرار می‌گیرد و توسط دو لوله‌ی هم محور مسی، که به آب شهری متصل است خنک می‌شود. حرکت بوت‌ها در راستای عمودی توسط یک پیچ و رزوه که در انتهای راکتور واقع است، امکان پذیر است. آند به قطب مثبت منبع جریان متصل است.



شکل (۱): شماتیکی کلی از دستگاه قوس الکتریکی خلأ ساخته شده برای سنتز نانوذرات. (۱)راکتور دستگاه، (۲) سیستم مکانیکی حرکت الکترود درون بوتله، (۳) سرد کننده آند و کاتد

شکل ۲ نموداری شماتیک از مکانیزم تولید نانوذرات به روش قوس الکتریکی است. در این روش پیش ماده اولیه درون بوتله مسی سرد قرار می‌گیرد. با برقراری جریان بالای DC، جریان ترمویونیکی بین بوتله و الکترود تنگستن به وجود می‌آید. این جریان باعث یونیزه شدن مولکول‌های آرگون می‌شود. یون‌های مثبت به سمت کاتد و الکترون‌ها به سمت آند حرکت کرده در آنجا جمع می‌شوند. تجمع یون‌های مثبت روی کاتد از سوئی و تجمع الکترون‌ها روی آند از سوی دیگر، میدان الکتریکی شدیدی به وجود می‌آورد. این میدان باعث شتاب گرفتن الکترون‌ها شده و روند گسیل ترمویونیکی را افزایش می‌یابد. گرمای زیاد ناشی از یونیزه شدن آرگون پیش ماده را تبخیر می‌کند.



شکل (۲): نمودار شماتیک از تولید نانوذرات در جو آرگون [۴].

اتم‌های پیش ماده تبخیر شده در فضای راکتور حرکت کرده و ضمن برخورد به همدیگر و یا برخورد به مولکول‌های آرگون موجود در راکتور، انرژی‌شان را از دست می‌دهند. بدین ترتیب فشار بخار راکتور افزایش پیدا می‌کند. زمانی که فشار بخار، از حد فوق اشباع تجاوز کرد، هسته کوچکی در فاز گازی شروع به شکل‌گیری می‌کند. فرایند شکل‌گیری هسته می‌تواند ناهمگن باشد در صورتی که از قبل تعدادی دانه‌ی هسته در بخار وجود داشته باشد و می‌تواند همگن باشد در صورتی که هیچ دانه‌ای در ابتدا موجود نباشد. در مرحله بعد، هسته اولیه بر اساس مکانیزم رشد سطحی یا رشد توده‌ای (بسته به شرایط بخار و چگالی هسته و ...) رشد و به ذرات بزرگ‌تر تبدیل می‌شود [۱۵].

مکانیزم رشد، اثرات مهمی بر روی خواص ذره‌ی شکل‌گرفته شده دارد. در مکانیزم رشد سطحی، ذرات معمولاً دارای ابعادی کوچک‌تر و منحنی توزیع اندازه‌ی باریک‌تراند. برعکس در مکانیزم رشد توده‌ای، ذرات معمولاً اندازه‌ی بزرگ‌تر و منحنی توزیعی نسبتاً پهن‌تر دارند [۸]. ذرات شکل‌گرفته شده معمولاً ساختار پلی کریستالی داشته و بلورینگی آن به مراتب کمتر است. دلیل این مسئله را می‌توان در چگونگی رشد سطحی جستجو کرد. در رشد سطحی، آهنگ رشد اندازه ذره نسبتاً پایین است. بنابراین اتم‌ها زمان و انرژی کافی برای خودآرایی بر روی سطح ذره دارند، که به طور خودبه‌خود به شکل‌گیری ساختاری کریستالی منجر می‌شود. اتم‌های داغ فلزی در حین فرایند رشد و شکل‌گیری خوشه‌های اتمی، بر اثر جریان ترموفورسیس به سمت منبع سرد حرکت و در آنجا چگالیده می‌شوند [۱۶].

پس از بازدید و شستشوی کامل راکتور با آب مقطر و استون، کلیه اتصالات را با پیچ و اورینگ محکم کردیم. با استفاده از یک پمپ روتاری مدل jisiko W2V20، راکتور را تا  $10^{-2}$  Bar خلا کردیم. پس از بستن شیر خلأ، ورودی گاز آرگون ۹۹/۹۹ را باز کرده و راکتور را به فشار اتمسفر رساندیم. دوباره راکتور را خلأ کرده و درون آن گاز آرگون تزریق می‌کنیم. این فرایند را سه مرتبه تکرار کرده تا اثر هرگونه ناخالصی را تا حد امکان از محیط انجام واکنش حذف کنیم. ورودی آب شهری را به آند، کاتد و صفحه سرد کننده باز کردیم تا اجزاء مزبور سرد باشد.

منبع تغذیه مستقیم، ترانس اینورتر مدل Wemi196 است که در محیط آرگون تا ۱۹۰ آمپر جریان تولید می‌کند. قطعات کوچکی از نیکل حجمی خالص را درون بوته قرار دادیم. فاصله الکترود تا بوته ۶ میلی متر اختیار شد. فشار گاز آرگون را روی ۵۰۰ mbar تنظیم کرده، اندکی صبر کردیم تا فشار آرگون درون راکتور به حالت پایدار برسد. منبع تغذیه را نیز روی ۱۶۰ آمپر (حالت TIG) تنظیم کردیم. فرایند سنتز حدود ۱۲ دقیقه طول کشید. در حین سنتز، با کمک سیستم مکانیکی دستگاه فاصله الکترود تا بوته را ثابت نگه داشتیم.

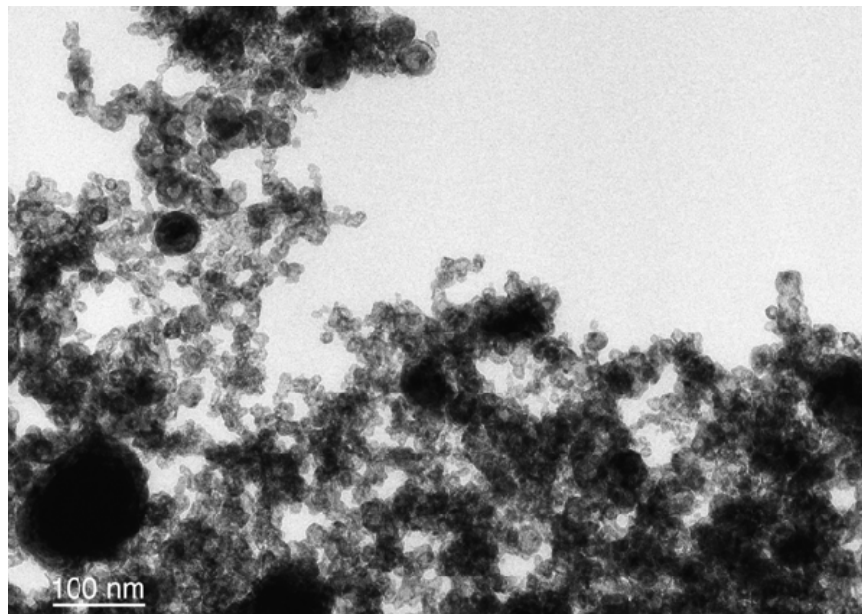
با پایان یافتن مرحله سنتز، راکتور را باز نموده و پودر تشکیل شده روی صفحه سرد کننده و اطراف راکتور را به آرامی جدا می‌کنیم. به منظور بررسی خواص کریستالی و مورفولوژی پودر سنتز شده، به ترتیب از پراش اشعه ایکس XRD و میکروسکوپ الکترون عبوری TEM استفاده کردیم.

## نتیجه‌ها و بحث

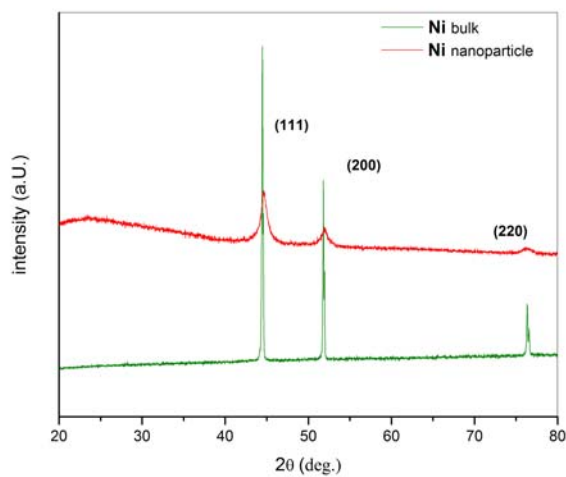
شکل ۳ نتایج TEM از نانوذرات نیکل، سنتز شده به روش قوس الکتریک خلأ را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد اندازه اکثر نانوذرات بین ۸ تا ۲۰ نانومتر است. شکل نانوذرات تقریباً کروی است.

شکل ۴ نتایج XRD از نمونه نیکل حجمی و نانوذره نیکل سنتز شده به روش قوس الکتریک را نشان می‌دهد. سه پیک مربوط به نمونه نانو ذره سنتز شده با سه پیک مربوط به نمونه‌ی حجمی نیکل در تطابق بود که حاکی از آن است که در محصول تولید شده با این روش هیچ‌گونه فاز اضافی، که نشانگر وجود ناخالصی در راکتور دستگاه باشد، وجود ندارد. پهنای الگوی پراش در نمونه نانوذره نیکل پهن‌تر از نمونه نیکل حجمی است که موید این مطلب

است که اندازه بلورکها در طی فرایند کوچکتر شده است. سه پیک این نمودار به ترتیب در زوایای  $2\theta$ ،  $44/62$ ،  $51/96$ ،  $76/22$  درجه مربوط به دسته صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۲۰) ساختار عنصر نیکل مشاهده شد.



شکل (۳): نتایج TEM برای نانوذرات نیکل، سنتز شده به روش قوس الکتریک خلأ در محیط آرگون



شکل (۴): نتایج XRD از نمونه نیکل حجمی و نانوذره نیکل، تولید شده به روش قوس الکتریک خلأ

### نتیجه گیری

توزیع نانوذرات تولید شده به این روش نسبتاً همگن و دارای خلوص بالاست. با توجه به زمان کوتاه فرایند تولید و امکان کنترل ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی محصول، می‌توان از این روش در تولید نانوذرات فلزی در مقیاس نیمه صنعتی استفاده کرد.

## مراجع

- [1] Ho, chang, Hong-ting su, Synthesis and magnetic properties of Ni nanoparticles, Journal of Advance material science, 18(2008) 667-675
- [2] Francisco Alonso, Paola Riente, Juan Alberto Sirvent, Miguel Yus, Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterisation and nature of the catalyst, Applied Catalysis, (2010), 10
- [3] Diandra L. Leslie-Pelecky, Magnetic Properties of Nanostructured Materials, Chemistry of Materials, 8(1996) 1770-1783
- [4] Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama, nanoparticle technology handbook, 1 ed., Elsevier, 2007
- [5] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, journal of American Chemical Society, (2003), 668–677
- [6] Mehmet Turker, Effect of production parameters on the structure and morphology of Ag nanopowders produced by inert gas condensation, Materials Science and Engineering, 367 (2004) 74–81
- [7] Horst Hahn, gas phase syntethis of nanocrystalline material, anostructure material, 9 (1997) 3-12
- [8] Mark T. Swihart, Vapor-phase synthesis of nanoparticles, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8 (2003) 127–133
- [9] Claudia Altavilla, Enrico Ciliberto, Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives, 1ed., Taylor & Francis Group, 2006
- [10] Jesse J. Cole, En-Chiang Lin, Chad R. Barry, and Heiko O. Jacobs, Continuous nanoparticle generation and assembly by atmospheric pressure arc discharge, applied physics letter, 95, 113101 (2009)
- [11] Nikola Koprinarov, Miko Marinov, Mariana Konstantinova, An Arc Discharge by Closely Situated Electrodes for Synthesis of Nanostructures, Solid State Phenomena, 159 (2010), 181-184
- [12] M. Z. Kassae,1 F. Buazar,2 and E.Motamedi, Effects of Current on Arc Fabrication of Cu Nanoparticles, Journal of Nanomaterials, (2010), 5
- [13] A. Gutsch, M. Krämer, G. Michael, H. Mühlenweg, M. Pridöhl and G. Zimmermann, Gas-Phase Production of Nanoparticles, Rodenbacher Chaussee, 20 (2002)
- [14] Guidelines To Gas Tungsten Arc Welding (GTAW), UG-215 994
- [15] James E.McDonalb, Homogeneous Nucleation of vapor condensation. Kinetic Aspects, American Journal of Physics, 31 (1963) 31
- [16] James E. McDonald, Homogeneous Nucleation of Vapor Condensation. I. Thermodynamic Aspects, American Journal of Physics, 30 (1962), 870