



iMat 2022



## سنتز نانو پودر نیکل در حضور نانولوله کربنی به روش سنتز احتراقی در محلول

عطیه نیشابوری<sup>۱</sup>، سمانه صاحبیان سقی<sup>۲</sup>، محسن حداد سبزواری<sup>۳</sup>، جلیل وحدتی خاکی<sup>۴</sup>

s.sahebian@um.ac.ir

### چکیده:

نانولوله کربنی به دلیل خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی مطلوب در چندین دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اما نانولوله کربنی دارای خواص ضعیف مغناطیسی است به همین دلیل می توان با پوشش دهی نانولوله کربنی با ذرات فرو مغناطیسی چون آهن، نیکل و کبالت خاصیت مغناطیسی را افزایش داد و کاربرد این نانو ماده را افزایش بخشید. در این تحقیق از روش سنتز احتراقی در محلول، که روشی ساده، سریع و مقرون به صرفه می باشد برای نشان دادن بیشترین نانولوله کربنی بر روی نیکل خالص بدون ایجاد اکسید نیکل استفاده شده است. بررسی صحت ایجاد نیکل فلزی بدون تشکیل اکسید نیکل در پودر سنتز شده توسط میکروسکوپ های FE-SEM و تفرق اشعه ایکس، طیف سنجی رامان صورت گرفت. نتایج تحقیقات بیانگر این موضوع می باشد که ذرات نیکل خالص در حضور ۱۰٪ نانولوله کربنی بدون تشکیل اکسید نیکل سنتز شده اند.

کلمات کلیدی: سنتز احتراقی در محلول، نانولوله کربنی، نیکل، اکسید نیکل

### ۱-مقدمه:

نانولوله کربنی این درشت مولکول ها از زمان کشف به دلیل خواص مطلوبشان مانند ساختار منحصر به فرد، مساحت سطح بالا، ماهیت حفره ای، چگالی پایین، قدرت بالا، رسانایی الکتریکی مطلوب، خواص مکانیکی و حرارتی فوق العاده و ثبات شیمیایی نسبتا خوب بسیار مورد توجه بوده اند. نانولوله های کربنی، مدول یانگ و استحکام کششی بسیار بالایی دارند که آنها را گزینه های مناسب برای تقویت مواد ترکیبی و بهبود خواص

<sup>۱</sup> - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گرایش شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۲</sup> - استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۳</sup> - استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۴</sup> - استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد



مکانیکی می سازد. مساحت سطح بسیار بالا (حدود  $\frac{m^2}{g}$  ۵۰۰-۱۵۰۰) به همراه توانایی چسبیدن هرگونه ماده شیمیایی به دیواره های جانبی آنها، فرصت برای پایه های کاتالیزور منحصر به فرد را فراهم می کند [۱].

نانولوله های کربنی در کنار خواص حرارتی، مکانیکی و الکتریکی مطلوب، دارای خواص ضعیف مغناطیسی می باشند. با پوشش دهی نانولوله های کربنی توسط نانو ذرات فرومغناطیسی چون آهن، نیکل و کبالت می توان خاصیت مذکور را بهبود بخشید [۲، ۳]. Huiqun و همکاران با روش رسوب دهی شیمیایی ذرات آهن را بر روی نانولوله کربنی نشانند که با تزئین نانولوله کربنی با ذرات آهن خواص مغناطیسی افزایش پیدا کرده است. نانولوله کربنی و نانولوله تزئین شده به ترتیب دارای مغناطش اشباع برابر با  $\frac{emu}{g}$  ۰/۱۷ و ۲۰/۰۷ می باشد [۴].

نیکل به دلیل مقاومت اهمی ناچیز که در سطح تماسی نیکل / نانولوله کربنی وجود دارد و به دلیل فعالیت کاتالیزوری نسبتاً بالا و قیمت پایین در مقایسه با فلزات گرانبها، کاندید ایده آل برای ساخت نانوذرات فلزی- نانولوله کربنی است و از اهمیت بیشتری برخوردار می باشد. افزودن نانو ذرات نیکل بر سطح نانولوله کربنی به اهداف متفاوتی چون بهبود خواص مغناطیسی، کاهش مقاومت اهمی تماسی با نانولوله کربنی، بهبود خاصیت کاتالیستی و افزایش قدرت ذخیره سازی انرژی نانولوله کربنی می باشد [۲، ۳]. صاحبیان و همکاران نشان داده اند که با تزئین نانولوله کربنی با نیکل خاصیت مغناطیسی ماده افزایش می یابد. در نمونه های با ۲۰٪ و ۴۰٪ درصد نیکل مغناطش اشباع به ترتیب برابر با  $\frac{emu}{g}$  ۷/۱ و ۱۵/۰۳ مشاهده شده است که نشان می دهد ماده به طور کامل داری خاصیت مغناطیسی و آهنربایی می باشد [۳].

ساخت فلزات و مواد بین فلزی تقویت شده با نانولوله های کربنی (CNT<sup>۵</sup>) یک حوزه تحقیقاتی قابل توجه در چند سال گذشته بوده است، زیرا CNT ها به عنوان تقویت کننده در بسیاری از کامپوزیت ها مورد استفاده قرار می گیرند [۵، ۶]. تاکنون روش های مختلفی برای تهیه نانولوله های کربنی تزئین شده با نانو ذرات نیکل (Ni-CNTs) استفاده شده است. کیم و همکاران نانوکامپوزیت های Ni-MWNTs<sup>۶</sup> را با نشانند ۶ درصد وزنی نیکل بر روی نانولوله کربنی انجام داده اند. در این پژوهش با غوطه ور کردن نانولوله های کربنی چند جداره (MWNTs) در محلول استون نیترا نیکل تهیه کرده اند، سپس در دمای C ۶۰ خشک شده و با جریان H<sub>2</sub> تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند [۷]. آرایبی و همکاران نیز نانوذرات نیکل را از طریق فرآیند تبخیر الکتریکی روی MWNT ها رسوب داد [۸].

<sup>5</sup> - Carbon Nanotube

<sup>6</sup> -Multi Walled Carbon Nanotube



با این حال، روش‌های پردازش برای ترکیب نانولوله‌های کربنی در چنین مواردی در بهترین حالت ایده‌آل نبوده‌اند و معمولاً به آسیاب گلوله‌ای و به دنبال آن پرس گرم یا پاشش حرارتی متکی بوده‌اند که اغلب منجر به آسیب قابل توجهی به CNT ها می‌شود. Groven و همکاران با روش سنتز احتراقی در محلول فوم فلزی نیکل/نانولوله کربنی تولید کرده است که نشان داده‌اند این روش احتراق محلول اجازه سنتز فلزات خالص، آلیاژها و سرمت‌ها را با تنظیم نسبت اولیه سوخت/اکسیدکننده در محلول می‌دهد و در این مطالعه نانولوله‌های کربنی می‌تواند در احتراق محلول شرکت کرده، بدون اینکه تخریب شوند [۹].

در این تحقیق با توجه به سهولت واکنش، سریع بودن فرایند و مقرون به صرفه بودن از روش سنتز احتراقی در محلول، برای تولید نیکل خالص در حضور نانولوله کربنی استفاده شده است. ما قصد داریم در این پژوهش به بیشترین میزان حضور نانولوله کربنی در کنار نیکل خالص بدون تولید اکسید نیکل دست یابیم و خواستار کمترین آسیب نانولوله کربنی هستیم تا بتوان از خواص فراوان نانولوله کربنی در کنار نیکل فلزی به عنوان تقویت کننده‌ای مناسب در کامپوزیت سازی استفاده نماییم.

## ۲- مواد و روش:

### ۲-۱ مواد:

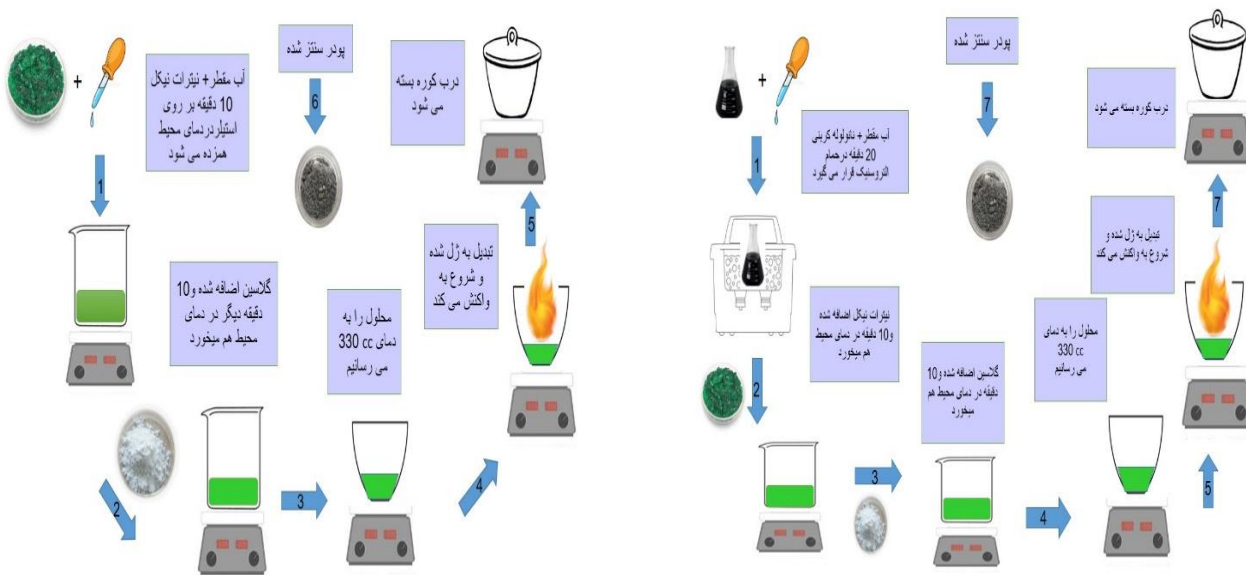
در این پژوهش از نانولوله کربنی چند لایه (MWCNT) به قطر خارجی ۴۰-۶۰ نانومتر و طول ۵-۱۰ میکرومتر و خلوص ۹۹٪ از تولیدات شرکت Vira استفاده شد. به منظور انجام فرایند سنتز احتراقی در محلول، در نتیجه تولید پودر Ni/CNT از نیترات نیکل آبدار  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  مرک خریداری شده از شرکت کیان پارتیان با خلوص ۹۹٪ به عنوان پیش ماده اکسیدی استفاده شده است و از سوخت گلاسین  $C_2H_5NO_2$  مرک با خلوص ۹۹٪ تهیه شده از شرکت کیان پارتیان به عنوان عامل احیا کننده استفاده شد.

### ۲-۲ فرایند سنتز احتراقی در محلول:

به منظور انجام فرایند سنتز احتراقی در محلول (در تمامی درصد های مختلف پودر سنتز شده) برای نمونه های دارای نانولوله کربنی ابتدا مقادیر مشخص نانولوله کربنی در ۵ CC آب مقطر ریخته شده و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام التروسنیک هم می خورد سپس مقادیر مشخص نیترات نیکل به محلول اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده می شود. اما در سنتز نمونه نیکل خالص مقدار مشخص نیترات نیکل به ۵ CC آب مقطر اضافه می شود و به مدت ده دقیقه بر روی همزن مکانیکی هم زده می شود. سپس در همه نمونه های پودری مقدار مشخص شده از سوخت گلاسین به آن اضافه شده و ۱۰ دقیقه دیگر هم زده می شود. در نهایت محلول بر روی هات پلیت با دمای ۳۳۰ C قرار داده شده تا آب آن تبخیر شده و



به صورت ژل درآید. در این شرایط دمای ژل به دمای شروع واکنش یعنی  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  می رسد و منجر به شروع واکنش می گردد. در این روش به منظور جلوگیری از تولید اکسید های ناخواسته به دلیل مجاورت اتمسفر هوا با پودرهای سنتز شده، از درب داری پارافیلیم استفاده می شود. به گونه ای که در لحظات پایانی سنتز، زمانی که شعله در حال فروکش می باشد درب بوتله گذاشته می شود تا پودر از هر گونه اتمسفری تا خنک شدن دور باشند. در شکل ۱ می توان تصویر شماتیک مربوط به فرآیند سنتز احتراقی را مشاهده کرد.



شکل ۱ تصویر شماتیک فرآیند سنتز احتراقی در محلول، الف) نیکل خالص ب) نمونه های شامل نانولوله کربنی

## ۲-۳ طیف سنجی رامان (RAMAN<sup>v</sup>):

جهت تعیین میزان نواقص موجود در ساختار نانولوله کربنی که بدلیل فرایند سنتز احتراقی ممکن است به وجود آمده است. طیف سنجی رامان با استفاده از لیزری با طول موج  $457\text{ nm}$  در محدوده  $5200\text{ cm}^{-1}$  -  $100$  و با دقت  $4\text{ cm}^{-1}$  با دستگاه Alpha Thermo Nicolet انجام گرفته است.

<sup>7</sup> - Raman Spectroscopy Analysis



## iMat 2022



### ۲-۴ پراش اشعه ایکس (XRD<sup>۸</sup>)

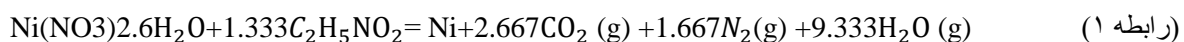
به منظور شناسایی مشخصه های کریستالی و عناصر موجود در نمونه های سنتز شده از دستگاه پرتو اشعه ایکس مدل pw1730 ساخت کمپانی Philips هلند استفاده شد. آزمون ها در گستره  $2\theta$  بین  $0.5^\circ$  -  $80^\circ$  و گام های  $0.05^\circ$  برای نمونه ها سنتز شده انجام شد. آند دستگاه از جنس مس بوده و از اشعه X با طول موج 1.54056A استفاده شد. الگوی پراش پرتوی ایکس بدست آمده با الگوهای پراش پرتو ایکس استاندارد از دیتابیس نرم افزار ( X pert high score ) مقایسه گردید.

### ۲-۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM<sup>۹</sup>)

جهت بررسی توپولوژی سطح نانولوله کربنی تزیین شده با نانو ذرات نیکل از میکروسکوپ الکترونی با دستگاه LEO آلمانی مدل VP1450 ولتاژ کاری KV ۲۰ صورت گرفت. به این منظور ابتدا مقدار ناچیزی از پودرهای سنتز شده در استون توسط حمام التروسنیک توزیع شد. قطره ای از محلول را بر روی صفحه سیلیکون قرار داده و در نهایت پس از خشک نمودن نمونه ها و پوشش دهی با لایه نازکی از طلا یا طلا-پالادیوم ارزیابی سطح خارجی و مورفولوژی آنها مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-نتایج و بحث:

به منظور تولید نیکل فلزی خالص با روش سنتز احتراقی ابتدا واکنش ترمودینامیکی را نوشته که به کمک نرم افزار HSC نسخه ششم صورت گرفته است. سپس مقادیر نیترات نیکل و گلاسین را با توجه به میزان نیکل تولید شده نهایی به راحتی محاسبه می کنیم. رابطه ۱ واکنش های انجام شده حین سنتز احتراقی را نشان می دهد.



$$\Delta G^\circ = -1543.280 \text{ KJ}$$

به منظور تولید gr ۰/۵ نیکل فلزی برای هربار سنتز، چهار نوع نمونه پودری نیاز است که از gr ۲/۴۷۷ نیترات نیکل و gr ۰/۹۳۷ سوخت گلاسین استفاده شود. برای تولید نمونه پودری ۹۰٪ نیکل در حضور ۱۰٪ نانولوله

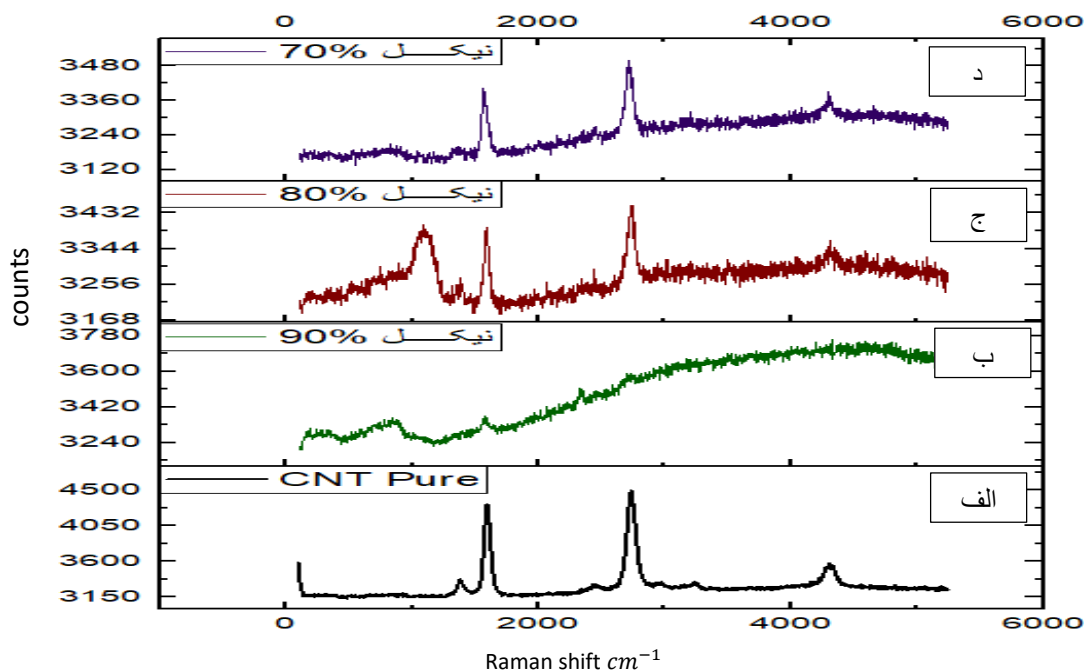
<sup>۸</sup> - X-ray Diffraction

<sup>۹</sup> - Field Emiss Scanning Electron Microscopy



کربنی و نمونه ۸۰٪ نیکل در حضور ۲۰٪ نانولوله کربنی و در نهایت نمونه ۷۰٪ نیکل در حضور ۳۰٪ نانولوله کربنی به ترتیب نیاز است از ۰/۰۵۵gr، ۰/۱۲۵ gr و ۰/۲۱۴gr نانولوله کربنی استفاده شود.

طیف سنجی رامان از سه نمونه های پودری سنتز شده با نانولوله کربنی، به منظور بررسی میزان آسیب احتمالی وارد شده به نانولوله کربنی در حین فرآیند سنتز احتراقی در محلول انجام شد و نتایج حاصل رامی توان در شکل ۲ مشاهده کرد. در طیف رامان حاصل از نمونه های پودری به دلیل وجود نانولوله ها دو پیک مهم در حوالی  $1592\text{ cm}^{-1}$  و  $1372\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود که به ترتیب مربوط به مدهای G و D می باشد. نسبت  $I_D/I_G$  در نانولوله کربنی قبل از فرآیند برابر با  $1/19$  بوده است که حتی در نمونه ۷۰٪ نیکل به میزان  $1/23$  رسیده است که تغییر چندانی نکرده است و نزدیک به نانولوله کربنی خام بوده است و ثابت بودن این مقدار خود نشان دهنده این است که نانولوله کربنی صدمه چندانی ندیده است.

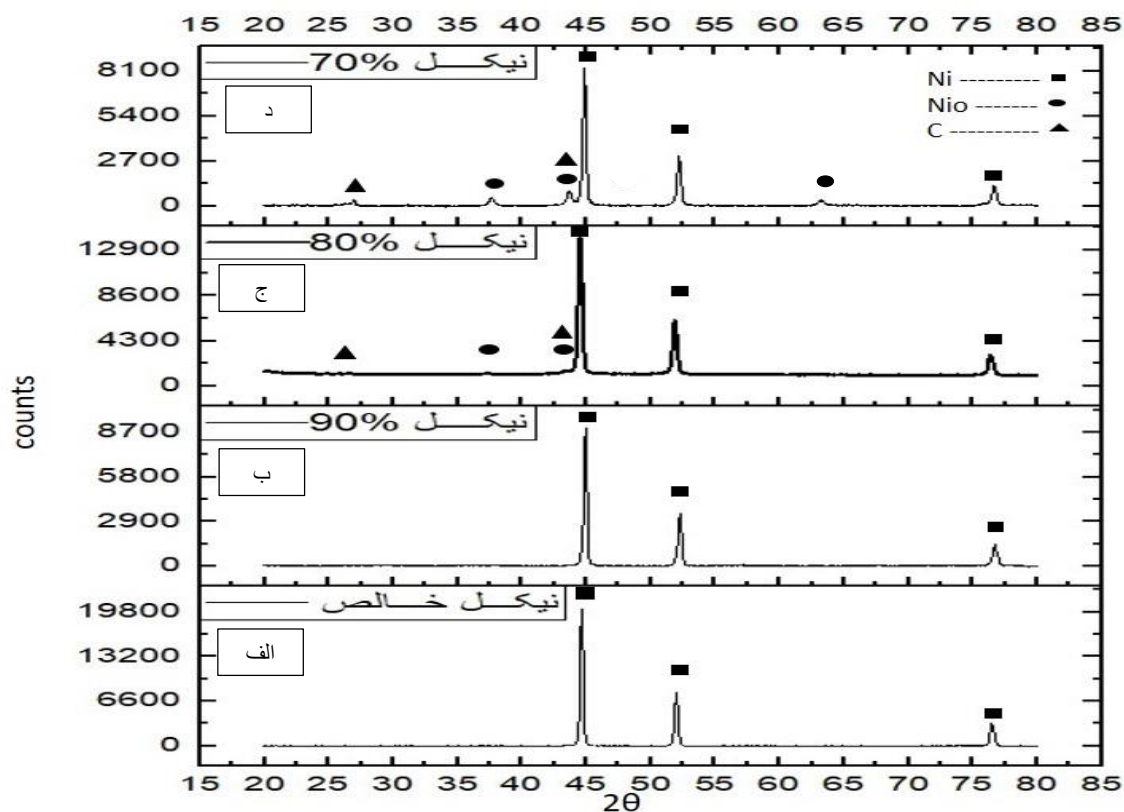


شکل ۲ نتایج طیف سنجی رامان، الف) نانولوله کربنی خالص، ب) نمونه شامل ۹۰٪ نیکل و ۱۰٪ نانولوله کربنی، ج) نمونه شامل ۸۰٪ نیکل و ۲۰٪ نانولوله کربنی، د) نمونه شامل ۷۰٪ نیکل و ۳۰٪ نانولوله کربنی

نتایج آزمون XRD از محصولات پودری بدست آمده در نسبت های مختلف نانولوله کربنی در شکل ۳ نشان داده شده است. در تمامی نمونه ها پیک های مربوط به نیکل فلزی در زاویه های  $44/90^\circ$ ،  $52/11^\circ$  و  $76/41^\circ$  مشاهده می شود. همچنین در نمونه ۸۰٪ نیکل و با شدت بیشتری در نمونه ۷۰٪ نیکل پیک های مربوط به اکسید نیکل در زاویه های  $63/25^\circ$ ،  $43/68^\circ$  و  $37/76^\circ$  مشاهده شد. با افزایش میزان نانولوله کربنی پیک مربوط به کربن در نمونه ۷۰٪ نیکل در زاویه  $26/97^\circ$  به وضوح قابل مشاهده است. در نتیجه همانطور که

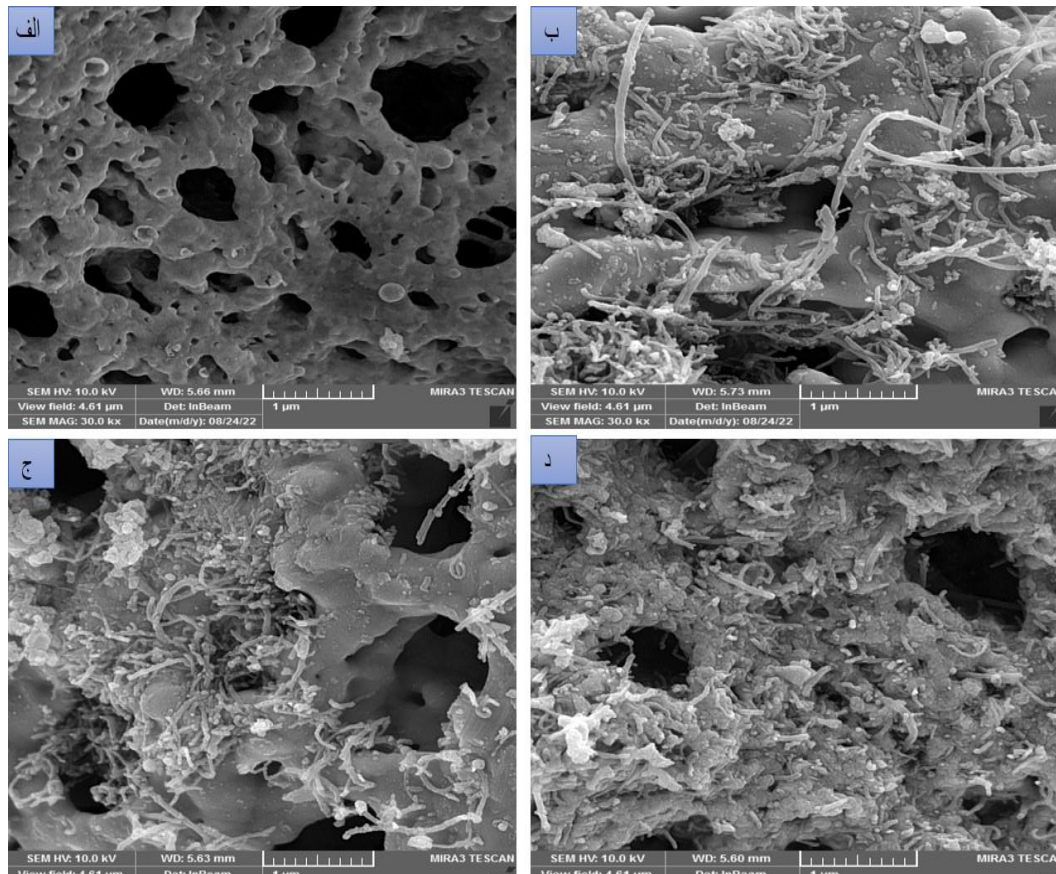


در نتایج حاصل از تحلیل پیک های آزمون xrd بیان شد فقط در نمونه نیکل خالص و نمونه ۹۰٪ نیکل در حضور ۱۰٪ نانولوله کربنی تماما محصول پودری بدست آمده داری نیکل فلزی می باشد. در نتیجه تنها پودری که در حضور نانولوله کربنی تنها به ما نیکل فلزی می دهد نمونه ۹۰٪ نیکل می باشد و با افزایش حضور نانولوله کربنی ابتدا در نمونه ۸۰٪ نیکل و سپس نمونه ۷۰٪ نیکل به ترتیب تشکیل اکسید نیکل و افزایش آن را خواهیم داشت.



شکل ۳ نتایج تفرق اشعه ایکس، الف) نیکل خالص، ب) نمونه شامل ۹۰٪ نیکل و ۱۰٪ نانولوله کربنی، ج) نمونه شامل ۸۰٪ نیکل و ۲۰٪ نانولوله کربنی، د) نمونه شامل ۷۰٪ نیکل و ۳۰٪ نانولوله کربنی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی چهار نمونه پودری سنتز شده در شکل ۴ قابل مشاهده است. همانطور که در تصاویر دیده می شود با افزایش درصد نانولوله کربنی در فرایند سنتز احتراقی، میزان نانولوله بیشتری بر روی سطح نیکل فلزی نشانده شده است به گونه ای که در نمونه ۷۰٪ نیکل تمامی سطح نیکل با نانولوله کربنی پوشانده شده، همچنین می توان با توجه به تصاویر مشاهده کرد که در طی فرآیند سنتز احتراقی نانولوله کربنی دچار آسیب های جدی نشده است.



شکل ۴: تصاویر FE-SEM نمونه های پودری، الف) نیکل خالص، ب) نمونه شامل ۹۰٪ نیکل و ۱۰٪ نانولوله کربنی، ج) نمونه شامل ۸۰٪ نیکل و ۲۰٪ نانولوله کربنی، د) نمونه شامل ۷۰٪ نیکل و ۳۰٪ نانولوله کربنی

#### ۴- نتیجه گیری:

در این پژوهش در طی فرآیند سنتز احتراقی در محلول، پودر نیکل خالص در حضور نانولوله کربنی تولید شد. هدف این پژوهش تولید پودری با بیشترین میزان حضور نانولوله کربنی در کنار نیکل خالص بوده است همچنین پودر حاصل از سنتز فاقد اکسید نیکل باشد که خواص مغناطیسی را افت می دهد و در طی فرآیند سنتز احتراقی به نانولوله کربنی کمترین آسیب وارد شود. نتایج حاصل از تست تفرق اشعه ایکس نشان می دهد که با استفاده از این روش می توان به راحتی نیکل خالص تولید نمود، همچنین با این روش می توان نمونه های پودری شامل ۹۰٪ نیکل و ۱۰٪ نانولوله کربنی بدون تشکیل اکسید نیکل سنتز کرد، که نمونه پودری تولید شده شامل ۱۰٪ نانولوله کربنی، بیشترین حضور نانولوله کربنی بدون تشکیل اکسید نیکل می باشد. مشاهده شد که در نمونه های پودری شامل ۸۰٪ نیکل و ۲۰٪ نانولوله کربنی ذرات اکسید نیکل به





صورت جزئی تشکیل شده اند و به طور مشهود در نمونه های ۷۰٪ نیکل و ۳۰٪ نانولوله کربنی ذرات اکسید نیکل تشکیل شده است. نتایج حاصل از تست رامان نشان می دهد که در هر سه سنتز در حضور نیکل نسبت  $I_D/I_G$  ثابت باقی مانده است که نشان می دهد به نانولوله کربنی آسیب خاصی وارد نشده است. همچنین عدم آسیب به نانولوله کربنی را می توان در تصاویر میکروسکوپی مشاهده کرد.

۱. م.الیاسی، ع. رشیدی، ذخیره سازی هیدروژن در نانولوله های کربنی، انتشارات فرهنگ و دانش، ۱۳۹۲.
2. Tang, Y., et al., Decorating multi-walled carbon nanotubes with nickel nanoparticles for selective hydrogenation of citral. 2009. **182**(8): p. 2279-2284.
۳. صاحبیان سقی، et al. تزئین نانولوله کربنی با نانوذرات نیکل به روش شیمی تر و بررسی خواص مغناطیسی آن. ۲۰۱۵. **۵**: p. 111-122. (19)
4. Huiqun, C., Z. Meifang, and L.J.J.o.S.S.C. Yaogang, Decoration of carbon nanotubes with iron oxide. 2006. **179**(4): p. 1208-1213.
5. Pang, L.-X., et al., Fabrication and microstructure of Fe<sub>3</sub>Al matrix composite reinforced by carbon nanotube. 2007. **447**(1-2): p. 146-149.
6. Zhong, R., H. Cong, and P.J.C. Hou, Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes. 2003. **41**(4): p. 848-851.
7. Kim, H.-S., et al., Hydrogen storage in Ni nanoparticle-dispersed multiwalled carbon nanotubes. 2005. **109**(18): p. 8983-8986.
8. Arai, S., M. Endo, and N.J.C. Kaneko, Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition. 2004. **42**(3): p. 641-644.
9. Groven, L.J. and J.A.J.M.L. Puszynski, Solution combustion synthesis of carbon nanotube loaded nickel foams. 2012. **73**: p. 126-128.