

ساخت ساده و جدید نانوکره‌های متخلخل اکسید نیکل (NiO) در آب با استفاده از امواج

مایکروویو

برای کاربردهای ذخیره انرژی

الله یار^۱، سهیل^۱؛ طاهری، میلاد^۲؛ موهبت، رضیه^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

^۲ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد

چکیده

ذرات کروی شکل اکسید نیکل به وسیله تابش مایکروویو با استفاده از استات نیکل و آب به عنوان حلال تهیه شدند. نانو ساختارهای اکسید نیکل به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مشخصه یابی شد. مساحت سطح با تحلیل BET 119.72 مترمربع بر گرم با یک توزیع اندازه حفره 7.5 نانومتر مشخص شد. یک میزان بیشینه ظرفیت 334 فاراد بر گرم در 0.8 آمپر بر گرم مشاهده شد و یک ظرفیت خازن تقریبی 95٪ بعد از 1000 چرخش تعیین شد.

Simple and novel synthesis of Porous Nanospheres Nickel Oxide (NiO) in water using microwave irradiation for Energy Storage Applications

Allahyar, Soheil¹; Taheri, Milad²; Mohebat, Razieh²

¹ Department of Physics, University of Damghan, Damghan

² Department of Chemistry, Islamic Azad University, Yazd Branch, Yazd

Abstract

NiO with Spherical-like morphology were prepared by microwave irradiation using Ni (II) acetate and water as solvent. The nano-structure of NiO were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and FTIR Spectroscopy. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area was found to be 119.72 m² g⁻¹ with an average pore size distribution of 7.5 nm. A maximum capacitance value of 334 F g⁻¹ was observed at 0.8 A g⁻¹, and a capacitance retention of approximately 95% was obtained after 1000 cycles.

PACS No. 81

مقدمه

کوانتومی و سطوح انرژی نسبت داده می‌شود، اما در مورد اکسیدهای فلزی عایق تغییرات خواص توسط مفاهیم شیمی سطح قابل توضیح دادن می‌باشد. نانو اکسیدهای فلزی دارای کاربردهای بسیاری در پیل‌های سوختی، حسگرها، کاتالیست‌ها، لیزرها و غیره می‌باشند [۲].

نانو اکسیدهای فلزات واسطه از طریق روشهای متنوعی تولید شده‌اند؛ روش‌هایی نظیر پایرولیز در اثر امواج مافوق صوت،

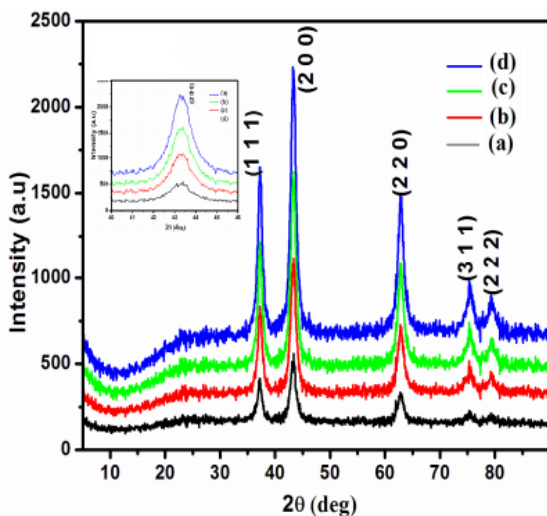
از میان ترکیباتی که در مقیاس نانو توجه دانشمندان و پژوهشگران را به خود جلب نموده است می‌توان به اکسید فلزات واسطه و اصلی اشاره کرد. اکسیدهای فلزی دارای خواص نوری، الکترونیکی، مغناطیسی و کاتالیستی زیادی هستند که این خواص با کاهش اندازه نانو ذرات در حد نانومتر تغییر می‌کنند [۱]. در مورد نیم‌هادی‌ها تغییرات خواص با اندازه، به تغییرات در خواص

استفاده شده است. مورفولوژی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شده است.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری

شکل ۱ طیف XRD نمونه‌های رشد یافته با توان‌های متفاوت مایکروویو را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان‌دهنده آن است که هر سه نمونه تنها دارای فاز بلوری NiO با ساختار مکعبی است. جدول ۱ جزئیات مربوط به تحلیل طیف XRD نمونه‌ها را به همراه بزرگی تمام پهنا را در نیمه بیشینه (FWHM) ارائه می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش میزان توان مایکروویو، پهنای طیفی قله (۲۰۰) کاهش یافته است، که می‌تواند ناشی از تغییرات در میزان ناراستی‌های بلوری و در نتیجه تغییر در اندازه بلورک‌ها باشد.



شکل ۱: نتایج XRD برای نمونه‌های NiO

ستون چهارم در این جدول نشان‌دهنده بزرگی ابعاد بلورک‌ها با توجه به توان‌های مختلف مایکروویو می‌باشد که می‌تواند با به‌کارگیری فرمول شرر به صورت:

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

بدست آید [۵]. در این رابطه k ثابتی است که به مورفولوژی بلورک وابسته است و از ۰/۸۹ تا ۱/۳۹ تغییر می‌کند. در اینجا $k=1$ انتخاب می‌شود. همچنین D ، λ ، θ و W به ترتیب اندازه

رسوب‌گذاری الکتریکی، رسوب‌گذاری کنترل شده مایع، کاهش نمکهای فلزی و سپس اکسایش ذرات فلزی، روش سل -ژل، رسوب شیمیایی بخار و فرسایش لیزری [۲-۳].

اکسید نیکل یک نیم‌رسانا نوع p (p-type) است که دارای گاف انرژی در محدوده ۴-۳/۴ eV می‌باشد. اکسید نیکل قابلیت حسگری شیمیایی به‌ویژه به‌عنوان الکتروود منفی در باتری لیتیومی را دارا است و از این جهت تولید نانو ساختارهای آن از اهمیت فراوانی برخوردار است [۳]. انجام چرخه اکسید نیکل نسبت به اکسیدهای دیگر مانند اکسید کبالت و اکسید مس ظرفیت بازگشت‌پذیری بالاتری دارد و باتریهای آن نسبت به آن‌ها ارزان‌تر است. در تولید مواد کربنی متخلخل با استفاده از نانوذرات اکسید نیکل بهبود قابل توجهی در خواص آن برای استفاده در کاتالیست، حسگرها و مواد الکتروودی پیشرفته بدست آمده است [۴]. بنابراین ساخت اکسید نیکل به روشی ساده و ارزان بسیار مهم و حائز اهمیت است.

در این مقاله نانوذرات اکسید نیکل به روش ساده و ارزان مایکروویو در محلول آبی ساخت شده و خواص مختلف آن مورد بررسی قرار گرفته است.

فعالیت تجربی

نانوذرات اکسید نیکل توسط روش مایکروویو با استفاده از پودر استات نیکل رشد داده شدند.

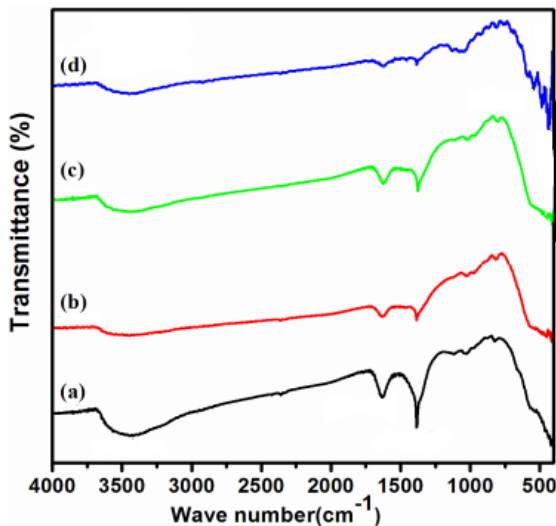
ابتدا ۰/۱ گرم استات نیکل در ۲۰ میلی‌لیتر آب دو بار یون‌زدایی شده حل‌گردید، محلول حاصل به مدت ۵ دقیقه هم‌زده شده و ۵ میلی‌لیتر از NaOH را به‌عنوان عامل کاهش‌دهنده به محلول اضافه کرده و برای ۵ دقیقه دیگر هم‌زده شده است. محلول نهایی در معرض پرتوهای مایکروویو با توان ۳۶۰ وات، با زمان پرتودهی ۸ دقیقه قرار گرفت.

نمونه‌های A, B, C و D به ترتیب در توان‌های ۳۶۰، ۴۵۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ وات در مایکروویو قرار گرفته‌اند.

برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از پراش پرتو ایکس توسط دستگاه D8 Advance-Bruker XRD و باسپه به خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm و زاویه ۲θ در گستره ۸۰-۱۰ درجه

طیف مادون قرمز (FT-IR)

شکل ۳ طیف فرسرخ IR نانو ساختارها را نشان می‌دهد. قله پهنی که در ناحیه ۳۶۰۰-۳۲۰۰ nm مشاهده می‌شود مربوط به مدهای ارتعاشی-کششی متقارن و نامتقارن پیوند O-H است، همچنین قله مشاهده شده در ناحیه 1280 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H-O است. این قله‌ها به جذب فیزیکی مولکول‌های آب روی سطح نمونه‌ها در معرض هوا اشاره دارد [۶]. قله‌هایی در ناحیه 517 cm^{-1} وجود دارند که مدهای ارتعاشی-کششی پیوند Ni-O را نشان می‌دهند. این قله‌ها به اکسیژن فعال درون ریزساختار نیکل نسبت داده می‌شوند، که با سایر گزارشات مطابقت دارد.



شکل ۳: نتایج FT-IR برای نمونه‌های NiO

بررسی تخلخل

تخلخل نانوکوره‌های ساخت شده با توان ۹۰۰ وات به وسیله میکروویو (نمونه D)، با استفاده از جذب گاز نیتروژن، همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده مشخصه‌یابی می‌شود. نمونه NiO یک خط هم‌دما نوع چهارم از نمونه‌های مزوحفره نمایش می‌دهد. محاسبات حاصله از این خط هم‌دما یک BET با مساحت سطح تقریبی $119.72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و حجم متوسط منفذ (حفره) تقریبی $0.146 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ می‌دهد. اندازه‌گیری جذب هم‌دما نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها نشان می‌دهد که نمونه یک ساختار متخلخل شامل مزوحفره‌هایی با قطری بین ۲ تا ۱۸ نانومتر دارد. این ساختار

جدول ۱: اندازه بلورک‌ها مربوط به قله (۲۰۰) با توجه به توان‌های مختلف میکروویو

نمونه	توان (w)	FWHM (درجه)	2θ (درجه)	اندازه بلورک (nm)
A	۳۶۰	۰/۶۸	۴۳/۷۸	۱۸/۷۸
B	۴۵۰	۰/۶۴	۴۳/۷۶	۱۹/۴۱
C	۶۰۰	۰/۵۸	۴۳/۸۲	۲۱/۰۹
D	۹۰۰	۰/۵۶	۴۳/۸۳	۲۱/۸۶

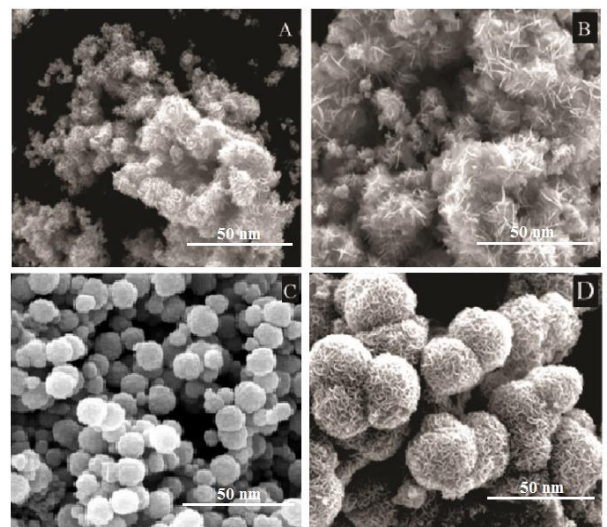
بلورک‌ها، طول موج تابشی، زاویه قله براگ و پهنا در نیم ارتفاع (برحسب رادیان) هستند.

با توجه به نتایج مربوط به ابعاد بلورک‌ها در جدول ۱ ملاحظه می‌شود که با افزایش توان میکروویو ابعاد بلورک‌ها افزایش یافته است. این تغییرات چنانچه در ادامه خواهید دید بر خواص دیگر نیز تاثیر می‌گذارد.

مورفولوژی

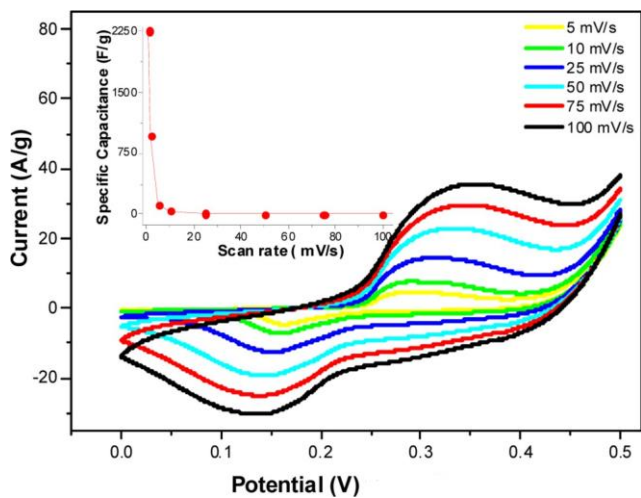
با توجه به شکل ۲، قابل مشاهده است که با افزایش توان میکروویو شکل نانو ساختارها منظم‌تر است و نمونه‌ها از تخلخل سطحی بیشتر با دانه‌بندی بزرگتر برخوردار هستند.

نمونه‌های A و B به صورت گلبوک شکل در ابعاد ۸ تا ۱۵ نانومتر هستند و با افزایش توان میکروویو این گلبوک‌ها به همدیگر متصل شده (نمونه‌های C, D) و کره‌هایی متخلخل با ابعاد ۳۰ نانومتر را تشکیل می‌دهند.



شکل ۲: تصاویر SEM برای نمونه‌های NiO

اسکن‌های بالا دارد. شدت انرژی ویژه‌ی بیشینه و شدت توان به ترتیب ۱۱۲/۵ Wh/kg و ۳۳۷۵ W/kg هستند.



شکل ۵: منحنی چرخه ولتامتری CV برای نمونه D

نتیجه گیری

نانوساختارهای اکسید نیکل (NiO) به روش مایکروویو در محلول آبی ساخته شدند.

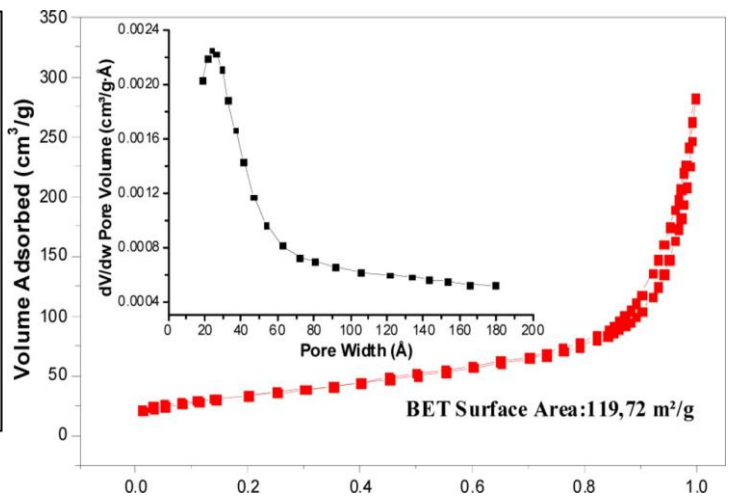
تصاویر SEM نشان‌دهنده وابستگی مورفولوژی نمونه‌ها به تغییرات توان مایکروویو را نشان می‌دهد.

اندازه‌گیری چرخه ولتامتری ذرات NiO کروی متخلخل به خوبی رفتار شبه خازنی را نشان می‌دهند.

مرجع‌ها

- [۱] B. A. Reguig, A. Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J. C. Bernede, Properties of NiO thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 4330-4334
- [۲] Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; Zhang, L. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, **34**, 4889-4899. (b) Biswas, S.; Drzal, L. T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, **2**, 2293-2300.
- [۳] N.G. Cho, I.S. Hwang, H.G. Kim, J.H. Lee, I.D. Kim. *Sensors and Actuators B*, **155** (2011) 366-71.
- [۴] L. Cheng, B. Zhao, Y. Liang, *Acta Electrochimica Acta*, **91**, 2013, 173.
- [۵] P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten, Estimation of Size and Internal Structure of Colloidal Particles by Means of Röntgen Rays*, **2**, 98 (1918).
- [۶] Aldwayyan, A.; Al-Jekhedab, F.; Al-Noaimi, M.; Hammouti, B.; Hadda, T.; Suleiman, M.; Warad, I. Synthesis and characterization of CdO nanoparticles starting from organometallic dmphe-CdI2 complex. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013, **8**, 10506-10514
- [۷] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, and A.K. Pal, *Vacuum* **43**, 313 (1992)

یک توزیع اندازه عریض از حفره‌ها با قطر متوسط تقریبی ۷/۵ نانومتر دارد که با روش BJH محاسبه شده است.



شکل ۴: نتایج بدست آمده از میزان تخلخل در نمونه D

بررسی خاصیت ذخیره‌سازی انرژی

مشخصه الکتروشیمیایی الکتروود NiO (نمونه‌ی D) با استفاده از منحنی چرخه ولتامتری CV با محلول الکترولیت ۶ مولار KOH بین ۰-۰/۵ ولت در نرخ‌های مختلف اسکن بین ۵ تا ۱۰۰ میلی-ولت بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفته است. (شکل ۵)

منحنی CV نشان می‌دهد که ظرفیت الکتروشیمیایی الکتروود NiO بر اساس سازوکار اکسایش است. علاوه بر این، جریان اکسایش با افزایش میزان اسکن افزایش می‌یابد که برگشت‌پذیری خوبی از پاسخ‌های سریع شارژ-دشارژ را پیشنهاد می‌کند. ظرفیت ویژه از منحنی‌های CV با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شده است [۷]:

$$C_s = \frac{I \times \Delta T}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

که I جریان، S میزان اسکن، ΔV اختلاف ولتاژ و m جرم ماده فعال است. ظرفیت ویژه بیشینه در 2250 Fg^{-1} در ۱ میلی‌ولت بر ثانیه مشاهده شده است (همانطور که در الصاق شکل ۶ نشان داده شده است). زمانی که میزان اسکن به ۵ میلی‌ولت بر ثانیه افزایش می‌یابد، ظرفیت ویژه الکتروود متخلخل NiO برابر با 117 Fg^{-1} می‌شود.

از این مطلب دریافته شد که مقدار ظرفیت ویژه با افزایش میزان اسکن کاهش می‌یابد که نشان از محدودیت حرکت یون در