

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٠٢٤١٢

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی
به عنوان بخشی از فعالیتهای لازم جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی فیزیک

موضوع:

ساخت الکتروود جدید خمیر کربن نانوپودر نیکل

و

مطالعه ترمودینامیکی آن

ارائه دهنده:

طاهره صادقی

استاد راهنما:

دکتر سید احمد نبوی امری

۱۳۸۷ / ۱۱ / ۱۸

شهریور ۱۳۸۶

۱۵۲۴۸۲

بسم الله الرحمن الرحيم

ساخت الکتروود جدید خمیر کربن نانوپودر نیکل و مطالعه ترمودینامیکی آن

توسط:

طاہرہ صادقی

پایان نامہ

ارائہ شدہ بہ تحصیلات تکمیلی

بعنوان بخشی از فعالیتہای لازم برای اخذ درجہ کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی فیزیک

از دانشگاه علوم پایہ دامغان

ارزیابی و تصویب توسط کمیٹہ داوران با درجہ: عالی

دکتر سیداحمد نبوی امری، استادیار دانشگاه علوم پایہ دامغان (استاد راهنما)

دکتر احمد سلیمان پور، استادیار دانشگاه علوم پایہ دامغان (استاد داور)

دکتر داود عاجلو، استادیار دانشگاه علوم پایہ دامغان (استاد داور)

دکتر علیرضا پورعلی، استادیار دانشگاه علوم پایہ دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شہریور ماہ ۱۳۸۶

تقدیم به:

پدر بزرگوارم که بزرگترین انگیزه‌ام برای این
راه و مادر مهربانم که همواره دعایش بدرقه
راهم بود.

به برادران و خواهران عزیزم که در طی این
دوره لحظه‌ای مرا تنها نگذاشتند.

تشکر و قدردانی

همواره او را سپاس می‌گوییم که لحظه لحظه یاورم بوده و توفیق تحصیل ناچیزی از عظمتش را بر من عطا فرموده است. حال که این توفیق ناچیز را یافته‌ام بر خود لازم می‌دانم از زحمات تمام عزیزانی که مرا مورد محبت خود قرار داده‌اند، سپاسگزاری نمایم:

از استاد ارجمند و برادر بزرگوارم جناب آقای دکتر سیداحمد نبوی امری، که راهنمایی این تحقیق را بر عهده داشته‌اند صمیمانه قدردانی می‌کنم.

از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر سلیمانپور و جناب آقای دکتر عاجلو، که داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و برای کامل شدن آن تحمل کرد و به اینجانب کمک نموده‌اند، کمال تشکر را دارم.

از خانواده دکتر نبوی که در این مدت تحصیل همچون خانواده‌ام همواره مرا مورد لطف خود قرار دادند، نهایت تشکر را داشته و سلامتی روزافزون را برای ایشان خواستارم. از جناب آقای دکتر پورعلی، نماینده تحصیلات تکمیلی نیز از صبر و حوصله‌ای که داشتند، صمیمانه قدردانی می‌نمایم.

از جناب دکتر پورموسوی، ریاست دانشکده شیمی نیز بخاطر راهنمایی در مراحل مختلف این دوره سپاسگزارم.

از خواهران و برادران عزیزم بخصوص خدیجه و فاطمه که در خوبی بهترین هستند سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم بخصوص خانم کرمی که در تدوین این پایان‌نامه مرا یاری کردند، کمال تشکر را دارم.

نام خانوادگی: صادقی	نام: طاهره
عنوان پایان نامه: ساخت الکتروود جدید خمیر کربن نانو پودر نیکل و مطالعه ترمودینامیکی آن	
استاد راهنما: دکتر سید احمد نبوی امری	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته شیمی
دانشگاه: علوم پایه دامغان	گرایش: شیمی فیزیک
تعداد صفحات: ۸۳ صفحه	تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ماه ۱۳۸۶
کلید واژه ها: الکتروود خمیر کربن اصلاح شده، نیکل، پتانسیومتری، کمیت های ترمودینامیکی	
<p>چکیده</p> <p>در کار پژوهشی حاضر الکتروود جدید خمیر کربن اصلاح شده با نانو ذرات کلاستری نیکل، و کمیت های ترمودینامیکی آن در دماهای ۲۹۸، ۳۰۸، ۳۱۸، ۳۲۸ و ۳۳۸ کلون در غلظت های مختلف یون نیکل (۰/۱۱۱ - ۰/۰۹۹۸ مولار) به روش پتانسیومتری مورد بررسی قرار گرفت.</p> <p>برای ساخت این الکتروود جدید، نانو ذرات کلاستری نیکل به روش ترسیب بدون برق نمک استات آن در حضور کاهنده هیپوفسفیت سدیم تهیه شد. تصویر SEM وجود ذرات کلاستر نیکل در اندازه ۱۴۱ nm را تأیید کرد. با اندازه گیری emf الکتروود کمیت های ترمودینامیکی ΔG، ΔH، ΔS، $(\partial E/\partial T)_p$ محاسبه گردید. ضریب دمایی الکتروود در دمای ۳۰۸ K تغییر کرد. مقادیر ΔG تا محدوده دمایی ۳۱۸ K روند افزایشی داشته و در دماهای بالاتر سرعت روند تغییرات کاهش یافته است که بیانگر تمایل به خودبخودی بودن واکنشهای این الکتروود در دماهای بالاتر می باشد. کمیت های ΔS و ΔH در همه غلظتها تا دمای ۳۰۸ K روند کاهشی دارند و بعد از آن بطور منظم افزایش یافته است که نتیجه اثرات حلال پوشی بیشتر یونها در دماهای پایین تر و تجمع ذرات در غلظت های بالا، در نتیجه کاهش بی نظمی تا دمای ۳۰۸ K می باشد.</p> <p>مقادیر R_p، R_s و CPE، الکتروود مورد نظر با استفاده از اسپکتروسکوپی امپدانس محاسبه شد که مقادیر بالای CPE و R_p مؤید عملکرد پتانسیومتری الکتروود مورد نظر می باشد.</p>	

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه و پیشینه پژوهش
۲	تاریخچه
۳	۱-۱) نانو پودر
۳	۱-۱-۱) روشهای تهیه پودر نیکل
۵	۱-۱-۱) تولید پودر نیکل با استفاده از نمک اکسالات
۵	۱-۱-۱) تهیه پودر نیکل در فرآیند تجاری
۶	۱-۱-۱) روشهای تولید نانو پودر نیکل
۷	۱-۱-۱-۱) روش قوس پلاسما
۷	۱-۱-۱-۱) روش سل-ژل
۷	۱-۱-۱-۱) روش حالت جامد
۸	۱-۱-۱-۱) روش آسیاب لرزه ای
۸	۱-۱-۱-۱) روش شیمیایی
۹	۱-۱-۱) مدل سینتیکی واکنشهای تهیه پودر نیکل به روش شیمیایی
۹	۱-۱-۱-۱) کلوخه‌ای شدن
۱۰	۱-۱-۱-۱) هسته زایی
۱۱	۱-۱-۱-۱) رشد ذرات پودر
۱۱	۱-۱-۱) خواص نانو پودرها
۱۲	۱-۱-۱) کاربردهای پودر نیکل
۱۳	۱-۱-۱) تعیین اندازه ذرات
۱۳	۱-۱-۱) تعیین مورفولوژی پودر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی
۱۳	۱-۱-۱-۱) میکروسکوپ الکترونی
۱۵	۱-۱-۱-۱) نمونه‌هایی از کاربرد میکروسکوپ الکترونی
۱۵	۲-۱) ترسیب
۱۶	۲-۱-۱) تاریخچه ترسیب بدون برق نیکل
۱۷	۲-۱-۱) اجزاء تشکیل دهنده حمام بدون برق نیکل
۱۷	۲-۱-۱-۱) منبع یون نیکل
۱۷	۲-۱-۱-۱) عوامل احیاکننده
۱۷	۲-۱-۱-۱) عوامل کمپلکس دهنده
۱۸	۲-۱-۱-۱) پایدارکننده ها
۱۸	۲-۱-۱-۱) عوامل تسریع کننده
۱۸	۲-۱-۱-۱) عوامل بافری کننده
۲۰	۲-۱-۱) تفاوت پوششهای ترسیب بدون برق و با برق

- ۲۰..... یکنواختی (۱-۴-۲-۱)
- ۲۱..... ساختار (۲-۴-۲-۱)
- ۲۱..... تاثیر پارامترهای مختلف بر حمام ترسیب بدون برق نیکل (۵-۲-۱)
- ۲۱..... تأثیر میزان فسفر بر دانه‌بندی پوشش (۱-۵-۲-۱)
- ۲۲..... تاثیر عملیات حرارتی (۲-۵-۲-۱)
- ۲۲..... تاثیر دما (۳-۵-۲-۱)
- ۲۳..... خواص پوشش بدون برق نیکل (۶-۲-۱)
- ۲۳..... خاصیت مغناطیسی (۱-۶-۲-۱)
- ۲۳..... خواص مکانیکی (۲-۶-۲-۱)
- ۲۵..... اندازه گیری میزان نیکل و فسفر موجود در پوشش (۷-۲-۱)
- ۲۵..... کاربردهای پوشش بدون برق نیکل (۸-۲-۱)
- ۲۶..... روشهای الکترو شیمیایی (۳-۱)
- ۲۶..... حسگرهای الکتروشیمیایی (۱-۳-۱)
- ۲۷..... الکترودهای کربن (۲-۳-۱)
- ۲۷..... الکترودهای کربن شیشه‌ای (۱-۲-۳-۱)
- ۲۸..... الکترودهای الیاف کربنی (۲-۲-۳-۱)
- ۲۸..... الکترودهای خمیر کربن (۳-۲-۳-۱)
- ۲۹..... الکترودهای اصلاح شده شیمیایی (۳-۳-۱)
- ۳۰..... اصلاح کننده ها (۴-۳-۱)
- ۳۰..... تعیین میزان گونه با روش پتانسیومتری توسط الکترو د خمیری اصلاح شده (۵-۳-۱)
- ۳۰..... الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده بیولوژیکی (۶-۳-۱)
- ۳۱..... کاربردهای معدنی الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده (۱-۶-۳-۱)
- ۳۱..... کاربردهای دارویی الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده (۲-۶-۳-۱)
- ۳۲..... الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات (۳-۶-۳-۱)
- ۳۳..... کاربرد نانوذرات در الکترودهای کربن شیشه‌ای (۴-۶-۳-۱)
- ۳۳..... مزیت الکترودهای اصلاح شده خمیر کربنی در مقایسه با الکترودهای پایه پلیمری (۷-۳-۱)
- ۳۴..... شرایط مدار باز (۸-۳-۱)
- ۳۵..... اندازه‌گیری پتانسیل تحت شرایط جریان صفر (۱-۸-۳-۱)
- ۳۵..... تعیین میزان نیکل (۹-۳-۱)
- ۳۶..... کاربرد پتانسیومتری برای تعیین کمیت‌های محلول (۴-۱)
- ۳۸..... تئوری‌های اندازه‌گیری امپدانس (۵-۱)
- ۴۰..... معرفی داده ها (۱-۵-۱)
- ۴۲..... امپدانس (۲-۵-۱)
- ۴۲..... اسپکتروسکوپی امپدانس (۳-۵-۱)
- ۴۳..... نمودار امپدانس صفحه مختلط (۴-۵-۱)
- ۴۳..... مدار معادل (۵-۵-۱)

۴۴ ۱-۵-۶) امیدانس الکتروود خمیر کربنی
۴۵ ۱-۵-۷) تعیین پارامترهای الکتروشیمیایی
۴۶ ۱-۵-۸) فرآیندهای الکتروکاتالیستی روی سطح الکتروود
۴۶ ۱-۵-۹) عنصر فاز ثابت
۴۸ فصل دوم: بخش تجربی
۴۹ ۲-۱) مواد و روشها
۴۹ ۲-۱-۱) مواد مورد استفاده
۴۹ ۲-۲) دستگاهها
۴۹ ۲-۲-۱) آون
۴۹ ۲-۲-۲) pH متر
۴۹ ۲-۲-۳) سانتریفوژ
۴۹ ۲-۲-۴) پتانسیومتر
۵۰ ۲-۲-۵) ترموستات
۵۰ ۲-۲-۶) دسیکاتور
۵۰ ۲-۲-۷) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۰ ۲-۲-۸) سیستم اندازه گیری الکتروشیمیایی اتو لب (Auto Lab)
۵۰ ۲-۲-۹) رایانه
۵۰ ۲-۲-۱۰) سرنگ هامیلتون
۵۱ ۲-۳) انتخاب ترکیب حمام آبکاری بدون برق
۵۱ ۲-۴) حمام مورد استفاده
۵۱ ۲-۵) فرآیند تولید پودر
۵۲ ۲-۶) میکروسکوپ الکترونی برای تعیین اندازه ذره
۵۲ ۲-۶-۱) اندازه نمونه ها
۵۲ ۲-۶-۲) آماده سازی نمونه ها
۵۲ ۲-۷) الکتروود خمیر- کربن
۵۲ ۲-۷-۱) تهیه الکتروود خمیر- کربن با استفاده از پودرهای آماده شده
۵۳ ۲-۷-۲) اندازه گیری پتانسیل
۵۴ ۲-۸) اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی (EIS)
۵۵ فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۵۶ ۳-۱) بررسی مورفولوژی نمونه پودر
۵۶ ۳-۲) بهینه کردن اجزاء غشاء الکتروود خمیر کربن اصلاح شده
۵۸ ۳-۳) اندازه گیری نیروی محرکه الکتروود
۶۰ ۳-۴) تعیین مقدار η تجربی
۶۲ ۳-۵) تعیین توابع ترمودینامیکی
۶۲ ۳-۵-۱) تعیین وابستگی دمایی
۶۴ ۳-۵-۲) تعیین میزان انرژی آزاد گیبس

۶۶ تعیین تغییرات آنژیوپیی	۳-۵-۳
۶۹ تعیین تغییرات آنالیپی	۳-۵-۴
۷۱ طیف امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود نیکل	۳-۶
۷۶ نتیجه گیری	۳-۷
۷۷ پیشنهادات	۳-۸
۷۸ منابع	

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۴	جدول (۱-۱) نمونه‌ای از حمام تهیه پودر نیکل
۱۶	جدول (۲-۱) شرایط برای ترسیب با برق و بدون برق نیکل - فسفر
۵۱	جدول (۱-۲) حمام تهیه ذرات نیکل
۵۷	جدول (۱-۳) درصد و ترکیب اجزاء غشاء الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوپودر نیکل
۵۸	جدول (۲-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری emf نسبت به دما در غلظت‌های مختلف Ni^{2+}
۶۰	جدول (۳-۳) تغییرات شیب نسبت به دما
۶۲	جدول (۴-۳) مقادیر n در دماهای مختلف
۶۲	جدول (۵-۳) مقادیر محاسبه شده ضریب دمایی الکتروود در غلظت‌های مختلف Ni^{2+}
۶۴	جدول (۶-۳) مقادیر محاسبه شده تغییرات انرژی آزاد
۶۷	جدول (۷-۳) مقادیر محاسبه شده تغییرات آنتروپی نسبت به دما در غلظت‌های مختلف Ni^{2+}
۷۰	جدول (۸-۳) مقادیر محاسبه شده تغییرات آنتالپی نسبت به دما در غلظت‌های مختلف Ni^{2+}
۷۴	جدول (۹-۳) داده‌های حاصل از FRA2

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۶	شکل (۱-۱) تهیه نانو ذرات نیکل کاتالیستی
۱۴	شکل (۲-۱) نمونه ای از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی
۱۵	شکل (۳-۱) نمونه‌ای از تصویر SEM پودر نیکل
۲۰	شکل (۴-۱) مقایسه یکنواختی ضخامت پوشش‌های حاصل از ترسیب با برق و بدون برق نیکل - فسفر
۲۲	شکل (۵-۱) اثر دما بر سرعت ترسیب بدون برق نیکل - فسفر
۳۹	شکل (۶-۱) پاسخ جریان سینوسی در یک سیستم خطی
۴۱	شکل (۷-۱) صفحه مختلط برای مدار RC موازی
۴۱	شکل (۸-۱) مدار معادل ساده با یک ثابت زمانی
۴۵	شکل (۹-۱) نمایش عنصر فاز ثابت جایگزین شده به جای ظرفیت خازنی
۵۳	شکل (۱-۲) سیستم اندازه‌گیری دو الکتروودی برای تعیین پتانسیل
۵۶	شکل (۱-۳) تصویر SEM از ذرات نیکل

فهرست نمودارها

صفحه

عنوان

- نمودار (۱-۳) تأثیر درصدهای مختلف نانوپودر نیکل در غشاء الکتروود خمیر کربنی نانوپودر نیکل..... ۵۷
- نمودار (۲-۳) وابستگی پتانسیل به $\text{Log}[\text{Ni}^{2+}]$ ۵۹
- نمودار (۳-۳) تغییرات شیب منحنی پاسخ $E=f(\text{Ln}[\text{Ni}^{2+}])$ نسبت به دما..... ۶۰
- نمودار (۴-۳) وابستگی تعداد الکترون مبادله شده نسبت به دما..... ۶۱
- نمودار (۵-۳) تغییرات ضریب دمایی الکتروود نسبت به دما در غلظت‌های مختلف..... ۶۳
- نمودار (۶-۳) میانگین تغییرات ضریب دمایی نسبت به دما..... ۶۳
- نمودار (۷-۳) نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس نسبت به دما ۶۵
- نمودار (۸-۳) میانگین تغییرات انرژی آزاد گیبس نسبت به دما ۶۵
- نمودار (۹-۳) تغییرات آنتروپی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۳۸ کلوین ۶۸
- نمودار (۱۰-۳) میانگین تغییرات آنتروپی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۳۸ کلوین ۶۸
- نمودار (۱۱-۳) تغییرات آنتالپی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۳۸ کلوین ۷۰
- نمودار (۱۲-۳) میانگین تغییرات آنتالپی نسبت به دما در محدوده ۲۹۸ تا ۳۳۸ کلوین..... ۷۱
- نمودار (۱۳-۳) طیف امپدانس حاصل از الکتروود خمیر کربنی نیکل در غلظت ۰/۱ مولار ۷۲
- نمودار (۱۴-۳) طیف امپدانس حاصل از الکتروود خمیر کربنی نیکل در غلظت ۰/۰۵ مولار ۷۲
- نمودار (۱۵-۳) طیف امپدانس حاصل از الکتروود خمیر کربنی نیکل در غلظت ۰/۰۱ مولار ۷۳
- نمودار (۱۶-۳) طیف امپدانس حاصل از الکتروود خمیر کربنی نیکل در غلظت ۰/۰۰۵ مولار ۷۳
- نمودار (۱۷-۳) طیف امپدانس حاصل از الکتروود خمیر کربنی نیکل در غلظت ۰/۰۰۱ مولار ۷۳
- نمودار (۱۸-۳) طیف امپدانس حاصل از الکتروود خمیر کربنی نیکل در غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار ۷۴

فصل اول

مقدمه و پیشینه پژوهش

تاریخچه

با توجه به اهمیت فهم خواص ترمودینامیکی محلولهای آبی و غیرآبی در بسیاری از فرایندهای صنعتی، تهیه مواد دارویی و مواد شیمیایی، روشهای الکتروشیمیایی یکی از دقیقترین روشهای تعیین کمیت‌های ترمودینامیکی شناخته شده است. تعیین انرژی آزاد گیبس با استفاده از نیروی محرکه پیل-های الکتروشیمیایی هنوز هم بعنوان یک روش دقیق برای بررسی کمیت‌های ترمودینامیکی محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد.

یکی از دستاوردهای الکتروشیمی نوین، ساخت الکترودهای خمیر کربن جدید اصلاح شده با پودر فلزی می‌باشد. نانوذرات فلزی یا نانوکلاسترها^۱ دارای سطح وسیع و مقاومت شیمیایی عالی، مقاومت مکانیکی خوب و سختی مناسب می‌باشند. استفاده از این مواد در خمیر کربن اصلاح شده برای ساخت الکترودهایی مانند الکتروکد نیکل و یا بیسموت در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است. روشهای مختلفی برای تهیه نانوذرات فلزی در محلول شرح داده شده که از جمله شامل کاهش محلول نمک فلزی بوسیله عوامل کاهنده و روشهای الکتروشیمیایی می‌باشند.

اندازه ذرات و خلوص بالای پودر تهیه شده به روش شیمیایی باعث می‌شود که این ذرات سطح بسیار فعالی داشته باشند [۱].

براساس بررسی‌های انجام شده، اولین الکتروکد خمیر کربن با پودر فلزی در سال ۲۰۰۵ توسط هوسوار و همکاران^۲ ساخته شده که پودر بیسموت برای اصلاح خمیر کربن، جهت اندازه‌گیری کاتیونهای سنگینی مانند Pb^{2+} و Cd^{2+} مورد استفاده قرار گرفت [۲]. از الکتروکد اصلاح شده با نانوذرات نقره برای تعیین Sb^{3+} و در سال ۲۰۰۷، لی و همکاران^۳ با سنتز نانوذرات بیسموت به روش Levitational gas condensation، از الکتروکد اصلاح شده با این پودر برای اندازه‌گیری یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} به روش ولتامتری استفاده کردند [۳].

1- Nano Cluster
2- Hočevár, et al
3- Lee, et al

۱-۱) نانو پودر

نانو ذرات در اواخر سال ۱۹۹۰ تهیه شدند [۴]. تهیه نانوذرات فلزی و نافلزی مواد مختلف در دهه گذشته توجه بسیاری زیادی را به خود جلب کرده است. خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات به اندازه و شکل آنها بستگی دارد [۵]. توانایی تولید پودرهای ریز فلزی، با تخلخل زیاد و قیمت مناسب در زمینه مهندسی تنوع زیادی ایجاد کرده است [۶]. نانوپودرها را می‌توان مجموعه‌ای از ذرات دانست که اندازه آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد [۷]. پودرها در سه حالت نانوپودر به شمار می‌آیند:

۱- ساختار ذرات تشکیل دهنده پودر، در حد نانومتر باشند [۸].

۲- دانه‌های تشکیل دهنده پودر، ابعاد نانومتری داشته باشند [۸].

۳- ذرات نانوپودر و ذرات پودر معمولی ترکیب شوند (نانوپودر کامپوزیتی) [۴]

به طور کلی می‌توان به سه روش نانوپودرهای فلزی را تهیه کرد.

۱- روش مکانیکی که پودرهای حاصل اغلب شکل نامنظمی دارند [۹].

۲- روش الکترولیتی یا ترسیب با برق که پودرهای حاصل متخلخل و اسفنجی شکل می‌باشند [۵].

۳- کاهش شیمیایی که پودرهای تهیه شده به این روش کلوخه‌ای یا توده‌ای شکل^۱ می‌باشند [۸].

با کنترل شرایط رسوبدهی و اضافه کردن افزودنی‌ها می‌توان پودرهایی به شکل کروی، سوزنی،

مکعبی، اسفنجی و ... تهیه کرد [۱۰].

۱-۱-۲) روشهای تهیه پودر نیکل

روشهای مختلفی برای تهیه پودر نیکل وجود دارد که از جمله شامل موارد زیر می‌باشد:

۱. کاهش نمکهای نیکل: پودر نیکل به طور معمول از کاهش نمکهای نیکل تهیه می‌شود. اساس

این روش بر تشکیل رسوب فلزات و یا ترکیبات فلزی از نمکهای محلول در آب مانند نیترات،

کلرید و سولفات می‌باشند. در این روش نمک مورد نظر در آب حل شده و به کمک یک ترکیب

ثانوی ته نشین می شود. درصد خلوص پودر حاصل نسبتاً بالا می باشد. جدول (۱-۱) نمونه‌ای از حمام تهیه پودر نیکل به روش ترسیب بدون برق است که پودر حاصل پس از صاف کردن با آب و استون شسته شده و خشک می شود [۱۱].

جدول (۱-۱) نمونه‌ای از حمام تهیه پودر نیکل

اجزاء تشکیل دهنده حمام	گرم بر لیتر
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۲۰۰
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	۲۷۰
$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۱۶۰
H_2SO_4	pH ~ ۶
T	۹۰ °C

۲. ترسیب با برق: دو نوع الکترولیت اسیدی و آمونیاکی برای تهیه پودر Ni آبکاری شده با برق مورد تحقیق قرار گرفته است. مشخصه الکترولیت اسیدی این است که افزایش شدت جریان و کاهش غلظت یون نیکل در محلول سبب کاهش ظرافت پودر می شود. پودر آزاد شده و نمک اصلی را خشک کرده، در مکان خشک به مدت نامحدودی بدون اکسید شدن یا تغییر ساختار ذخیره می کنند. مشخصه الکترولیت‌های آمونیاکی این است که افزایش غلظت آمونیوم، عامل پراکنده شدن و خلوص پوشش می باشد. پودر حاصل شامل ذرات سیاه نیکل (۱۰-۴ میکرون) و ذرات بزرگتر حدود ۴۰۰ میکرون می باشد [۱۲].

۳. پودر نیکل در اندازه های میکرون و شبه میکرون بوسیله کاهش فاز بخار نیکل نیترات در یک نفوذ شعله ای متلاطم^۱ تولید می شود [۶].

۴. پودر نیکل بسیار ریز را می توان به روش اسپری-پیرولیز^۲ تهیه کرد [۶].

۵. ذرات نیکل در حد میکرون روی اکسید آهن بوسیله کاهش نیکل استات در آب تشکیل می شوند

[۱۳]

1- Turbulent diffusion flame
2- Spray pyrolysis

پودر نیکل به طور عمده در محیط آبی انجام می‌شود اما حلالهای غیر آبی مانند اتانول آمین دارای مزیت‌هایی همچون سریع بودن واکنش، انجام شدن در دمای اتاق و فشار اتمسفر می‌باشند. پودر نیکل در اندازه شبه میکرون با کاهش نمکهای فلزی مختلف در محیط آلی با استفاده از حلالهای مختلف اتانول آمین مانند: مونواتانول آمین، دی اتانول آمین و تری اتانول آمین و کاهنده هیدرازین توسط ماسک^۱ و دژن^۲ تهیه شد [۱۳].

۱-۱-۳) تهیه پودر نیکل با استفاده از نمک اکسالات

در یک اتمسفر دینامیک خنثی، اکسالات‌های فلزات سنگین تر مانند: نیکل اکسالات تجزیه شده و تحت عملیات حرارتی به طور کامل به فلز تبدیل می‌شوند [۶].



همان گونه که در مرجع [۶] ذکر شد، آلن^۳ وسایف^۴ اولین مطالعات سنتیکی تجزیه نیکل اکسالات ایزوترمال را در محدوده دمایی ۵۵۳-۵۹۳ K انجام داده و انرژی فعال سازی $1.05 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ برای این واکنش بدست آوردند [۶].

تجزیه جریان آئروسول اکسالات جامد آغازی، یک فرآیند تک مرحله ای بوده و کربن دی اکسید تنها محصول فرعی می‌باشد. سرعت گرم شدن ذرات بسیار سریع بوده و برای حصول تبدیل تقریباً کامل واکنش، تنها به چند ثانیه وقت نیاز است [۶].

۱-۱-۴) تهیه پودر نیکل در فرآیند تجاری

بهترین روش برای تولید پودرهای ریز و متخلخل نیکل در فرآیند تجاری، روش کربونیل است که قادر به تولید پودرهای یکنواخت تا اندازه $4 \mu\text{m}$ می‌باشد. اگر چه این روش قادر به تولید پودر نیکل با

1- Macek
2- Degen
3- Allen
4- Scaife

کیفیت بالا است، اما دو مانع عمده برای این روش وجود دارد. مقدار زیادی گاز کربن مونوکسید تولید شده و مقدار زیادی بخار نیکل کربونیل سمی، طی فرآیند آزاد می شود.

فرآیند تجاری پیچیده تر برای تولید پودر نیکل فرآیند شریتر^۱ می باشد. که نیکل با خلوص بالا تولید می کند و اندازه ذرات تا $100 \mu\text{m}$ می باشند. این فرآیند شامل کاهش نیکل سولفات آمین آبی تحت فشار زیاد هیدروژن می باشد [۶].

۱-۱-۵) روشهای تهیه نانو پودر نیکل

نانو کریستالهای Ni می توانند از طریق کاهش محلولهای آبی نمکهای نیکل مانند نیکل سولفات و نیکل کلرید با کمپلکس هیدرازین تشکیل شوند [۵] اما به طور قابل توجهی سلامت را به مخاطره انداخته و مصرف آن هم گران است [۶]. شکل زیر تهیه پودر نیکل از محلول یون نیکل شامل نمک نیکل سولفات با دمای کنترل شده ۸۵ درجه سانتی گراد و عامل کاهنده هیدرازین را نشان می دهد [۷].

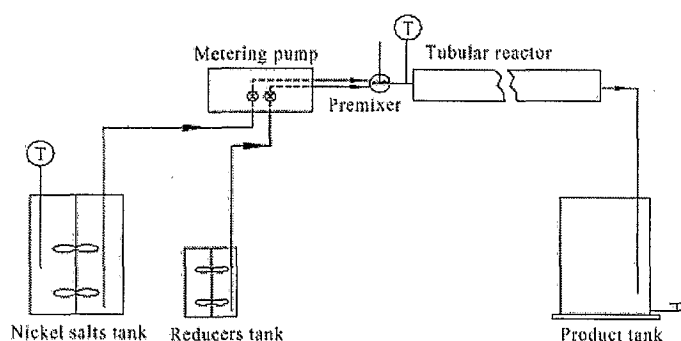


Fig. 1. The schematic diagram of continuous preparation of nano-sized nickel catalyst.

شکل (۱-۱) تهیه نانو ذرات نیکل کاتالیستی

از آئروسول نیکل تتراکربونیل برای تهیه نانوذرات نیکل به کمک نور لیزر، با وجود سمی بودن آن، استفاده شده است [۶].

همچنین نانو ذرات پودر نیکل از کاهش نیکل هیدروکسید اتیلن گلیکول نیز تهیه شده است [۶].

۱-۱-۵-۱) روش قوس پلاسما^۱

در روش قوس پلاسما، دمای بسیار بالا بطور پیوسته برای تشکیل یک قوس یا پلاسما جهت جدا کردن بهتر فضای اتمی مواد اولیه استفاده می‌شود. در نتیجه دانه‌های درشت پودر ذوب شده و در قوس پلاسما شتاب گرفته و به بیرون پرتاب می‌شوند. سرعت و دمای زیاد قوس باعث تشکیل دانه‌های ریز پودر فوق گرم می‌شود، که در صورت طولانی بودن حرکت آزاد در فضا به دانه‌های کروی تبدیل می‌شوند [۱۴].

۱-۱-۵-۲) روش سل-ژل

در روش سل-ژل از یک روش شیمیایی برای تولید مخلوط ترکیبات آشنا که به ژل هیدرولیز می‌شوند استفاده می‌گردد. ژل می‌تواند روی هر سطح و شکلی با ضخامت کنترل شده پوشش داده شده و سپس حرارت داده شود تا لایه نازک پوشیده شده تجزیه و خارج گردد. این روش برای پوشش‌های با سطح وسیع بسیار مناسب می‌باشد [۸].

۱-۱-۵-۳) روش حالت جامد

فرآیند حالت جامد روش جدید برای تهیه مقادیر زیاد نانو پودر می‌باشد. در این روش پودرهای سازنده ترکیب را مخلوط کرده و به صورت آزاد انباشته می‌کنند. برای شروع واکنش بستر را محترق می‌کنند. اگر گرما به نحو درستی از محیط خارج شود محصول ساختاری متخلخل خواهد داشت [۱۵].

۱-۱-۵-۴) روش آسیاب لوزه‌ای^۱

برای تولید ذرات کوچکتر از $1\ \mu\text{m}$ شکستن، متراکم کردن و جدا کردن توده‌ها به طور همزمان در آسیاب انجام می‌شود. در اثر دوران آسیاب، گلوله‌ها به طور پیوسته با ماده فلزی برخورد کرده و آنرا به پودر تبدیل می‌کنند [۹].

۱-۱-۵-۵) روش شیمیایی

یکی از محتملترین روش‌های آماده‌سازی ذرات بسیار ریز پودر نیکل، کاهش شیمیایی کاتیونهای فلزی از محلول نمک فلزی با کمک یک کاهنده قوی می‌باشد. این روش بدلیل حلالیت خوب نمکهای نیکل در آب، دمای پائین واکنش، ساده بودن روش تولید نیکل و ارزان بودن، مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در این روش که نمونه‌ای از آن با کاهش شیمیایی محلول آبی NiCl_2 و به کمک عامل کاهنده هیدرازین در محلول قلیایی توسط کیم و همکاران^۲ مورد بررسی قرار گرفت. ذرات ریز کروی شکل پودر نیکل در اندازه $0.27\ \mu\text{m}$ تا $0.185\ \mu\text{m}$ تهیه شد. ترتیب واکنش شامل تشکیل Ni(OH)_2 از نمکهای نیکل، انحلال Ni(OH)_2 ، کاهش گونه حل شده و سپس هسته‌زایی و رشد ذرات نیکل در محلول آبی می‌باشد. در روش شیمیایی مورفولوژی پودرهای نیکل مانند شکل و اندازه ذرات، میزان توزیع و کلوخه‌ای شدن ذرات به آسانی بوسیله پارامترهای واکنش، نوع حلال، عامل هسته‌زایی، عامل کاهنده، مواد فعال سطحی و غیره کنترل می‌شود [۱۶].

روشهای شیمیایی تولید نانو پودرها شامل: فرآیند های الکترو شیمیایی ترسیب با برق، شیمیایی- مکانیکی^۳، ترسیب بخار شیمیایی^۴ (CVD)، یا فرآیند ترسیب بدون برق نمکهای آنها به روش شیمیایی می‌باشد که شامل: طلا، نقره، کروم، آهن، نیکل، کبالت، مس، آنتیموان، آرسنیک و پالادیوم در حالت فلزی و یا حالت آلیاژی مانند: Ni-Co ، CO-Fe ، Ni-W ، Fe-Ni و As-Zn می‌باشد. اگر چه عوامل

1- Ball mill

2- Kim.et al

3- Mechano- chemical

4- Chemical vapor deposition