

Calculation of Electronic, Structural and Optical Properties of Sr_2NiWO_6 in Two Phase by FP-LAPW Method

Salehi Hamdollah*, Mirsalari Raziye, AmiriPeyman

Department of physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

*salehi_h@scu.ac.ir

Abstract: In this paper, we investigate the structural, electronic and optical properties of tetragonal and cubic phase of Sr_2NiWO_6 . The calculations have been performed using the FP-LAPW method in the framework of perturbation density functional theory with GGA+U approximation by Wien2k package. In this research structural properties of Sr_2NiWO_6 such as lattice constants, bulk modulus and its derivative properties are investigated during structural calculations. The result of band structures show that there is bandgap 2.80 eV for tetragonal and 2.73 eV for cubic phase. The calculated are in good agreement with theoretical and experimental results.

Keywords: Double perovskites, density functional theory, bulk modulus, bandstructure.

سنتز و شناسایی نانو ذرات بر پایه نیکل (Ni(OH)_2 , NiO , Ni)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مسیح دربندی^{*}، مهسا عین‌اللهی

آزمایشگاه تحقیقاتی نانو مواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

* masih.darbandi@tabrizu.ac.ir

چکیده:

چکیده: در کار حاضر، ما یک روش سلوترمال^۱ ساده و مقرون به صرفه برای تهیه نانو ذرات Ni(OH)_2 ، NiO و Ni ایجاد کرده‌ایم. ابتدا نانو ذرات Ni(OH)_2 از طریق فرآیند سلوترمال سنتز شدند. سپس از نانو ذرات Ni(OH)_2 پیش‌سنتز شده به عنوان ماده اولیه برای تهیه نانو ذرات NiO و Ni با آنیل کردن در دماهای مختلف استفاده شد. آنالیز نانو ساختارهای به دست آمده توسط پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای ارزیابی تبلور، مورفولوژی، اندازه و ترکیب آن‌ها صورت گرفت. ما برای درک نقش عوامل مختلف به ویژه زمان و دمای کلسیناسیون در محصولات نهایی، واکنش‌های مختلفی را در چندین شرایط مختلف سنتز انجام داده‌ایم. نتایج نشان داد که بسته به شرایط سنتز امکان دستیابی به نانو ذرات مختلف بر پایه نیکل وجود خواهد داشت. نانو ذرات سنتز شده برای اولین بار برای تجزیه رنگ با استفاده از متیلن بلو^۲ (MB) به عنوان آلاینده مدل در $\text{pH} = 7$ و دمای اتاق در حضور نور UV مورد استفاده قرار گرفت. تست‌های سونوفوتوکاتالیستی^۳ به منظور تخریب متیلن بلو (MB) بر روی محصولات به دست آمده نشان داد که NiO نسبت به سایر نانو ذرات سنتز شده دیگر در این پژوهش، اثربخشی بیش‌تری دارد. از آنجایی که در طی فرآیند سنتز از هیچ ماده شیمیایی سمی گران قیمت و پیچیده استفاده نشده است، نتایج این تحقیق می‌تواند از نظر علمی و صنعتی در تولید سایر نانو مواد مورد توجه قرار گیرد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۰۵ اردیبهشت ۱۴۰۰

صفحه ۸۱ تا صفحه ۹۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

نانو ذرات بر پایه نیکل، سنتز، روش سلوترمال، شناسایی،

سونوفوتوکاتالیست

20.1001.1.23222352.1400.10.2.4.1

:DOR

^۱ Solvothermal

^۲ methylene blue

^۳ sonophotocatalytic



۱- مقدمه

امروزه سنتز نانومواد با اندازه‌ها، مورفولوژی‌ها و تخلخل‌های خاص مورد توجه کاربردهای علمی و صنعتی قرار گرفته است، زیرا خواص فیزیکی و شیمیایی نانومواد نه تنها به ترکیب شیمیایی آن‌ها بلکه به فاز، ساختار، تخلخل، بلورینگی، اندازه، توزیع اندازه و شکل آن‌ها بستگی دارد [۱، ۲]. در این راستا، تلاش‌های مختلفی برای ترکیب نانوذرات بر پایه نیکل با اشکال و اندازه‌های مختلف برای ارتقاء ویژگی‌های آن‌ها انجام شده است [۳-۵]. نانوذرات بر پایه نیکل قابلیت کاربرد در فرایندهای مختلف مانند سنجش گاز [۶، ۷]، تصفیه آب [۸]، عملکرد الکتروشیمیایی [۹]، باتری‌های قابل شارژ قلیایی [۱۰]، آهنربای دائمی [۱۱، ۱۲]، در تولید سیستم‌های ضبط و ذخیره‌سازی اطلاعات [۱۳]، فعالیت‌های ضد میکروبی [۱۴، ۱۵]، سیستم خنک‌کننده مغناطیسی کاربرد دارند [۱۶]. روش‌های متعددی برای ساخت نانوذرات بر پایه نیکل وجود دارد که در منابع گزارش شده است که از جهات مختلفی می‌توانند بر مورفولوژی و اندازه دانه محصول نهایی تأثیر بگذارند که شامل روش‌های متنوع از جمله روش‌های شیمیایی مرطوب [۱۷، ۱۸]، سلوترمال [۱۹، ۲۰]، رسوب دهی شیمیایی [۲۱، ۲۲]، تجزیه حرارتی [۲۳، ۲۴]، با کمک سورفاکتانت‌ها و قالب‌ها [۲۵، ۲۶] است. هر کدام از این روش‌ها فواید و معایب خود را دارند. یکی از معایب روش‌های ذکر شده، نیاز به مواد اولیه، زمان و عملیات پیچیده بیش‌تر می‌باشد. علاوه بر این، محصولات نهایی ممکن است با حذف سورفاکتانت یا قالب‌ها آلوده گردند. در ابتدا نانوذرات Ni(OH)₂ از طریق روش سولوترمال با

استفاده از پیش مواد معدنی سنتز شد. سپس سعی شد نانوذرات Ni(OH)₂ سنتز شده به عنوان پیش‌ماده برای سنتز نانوذرات NiO و Ni استفاده گردد. به منظور دستیابی به نانوذرات Ni و NiO، نانوذرات سنتز شده Ni(OH)₂ تحت یک عملیات حرارتی ثانویه (کلسیناسیون) قرار گرفت. با آنالیز نانوساختارهای به‌دست آمده در هر مرحله، با پراش پودر اشعه ایکس XRD و همچنین بررسی مورفولوژی و اندازه نانوساختارها با میکروسکوپ (SEM)، شرایط مناسب برای به‌دست آوردن هر کدام از مواد بهینه گردید. به‌طور کلی، با یک روش سنتز سلوترمال، تنها با تغییر در شرایط واکنش، محصولات مختلفی از ترکیبات نیکل‌دار، از جمله هیدروکسید نیکل، نیکل، اکسید نیکل به‌دست آمد که هر یک می‌توانند کاربردهای متنوعی نشان دهند.

روند تصفیه فاضلاب یک چالش جدی فزاینده برای کل جهان است. [۲۷] به همین دلیل، تصفیه ماهرانه فاضلاب توجه عمده محققان را برای حل این مسئله جلب کرده است. [۲۸] روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های رنگی از فاضلاب از جمله تخریب فوتوکاتالیستی [۲۷، ۲۸، ۲۹]، جذب، انعقاد/لخته‌شدن، [۳۰] فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون، [۳۱] ازن‌سازی، [۳۲] فیلتراسیون غشایی [۳۳] و عملیات‌های بیولوژیکی توسعه یافته و استفاده شده است. در این میان، تخریب فوتوکاتالیستی به عنوان محبوب‌ترین فرایند تصفیه در محلول آبی با مزایای بهره‌وری بالا و عملکرد ساده شناخته شده است. در دو دهه گذشته توجه زیادی به تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی توسط اکسید نیمه‌رسانا مانند TiO₂، ZnO، NiO، SnO₂، Cu₂O و In₂O₃ به دلیل کارایی بالای فوتوکاتالیزوری، کم هزینه



۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این سنتز از نیکل استات چهارآبه^۲ (محصول کارخانه مرک^۳) به عنوان پیش ماده نیکل، آب مقطر و اولئیک اسید^۴ به عنوان حلال و لیگاند استفاده شده است. برای سنتز از یک اتوکلاو از جنس فولاد زنگ‌نزن، با یک آستر تفلونی (با قابلیت تحمل حرارتی تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد) استفاده شد. به منظور مشخصه‌یابی از طریق پراش اشعه ایکس، از دستگاه Philips PW1730 با طول موج ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم و زوایای براگ بین ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد.

در این پژوهش، از این آنالیز برای بررسی فازهای ماده سنتز شده و خلوص آن و نیز محاسبه‌ی اندازه بلوری ذرات از معادله شرر [۳۶] استفاده شده است که به صورت معادله ۱ می‌باشد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

λ طول موج $CuK\alpha$ مربوط به دستگاه و معمولاً برابر با ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم است. K فاکتور شکل می‌باشد که معمولاً عددی نزدیک به ۰/۹ بجای آن گذاشته می‌شود. β پهنای پیک در نصف ارتفاع یا همان FWHM که باید برحسب رادیان در فرمول جایگزاری شود. θ زاویه حاصله از مقادیر 2θ منطبق با قله بیشینه در الگوی پراش XRD است. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت

^۲Nickel acetate tetrahydrate

^۳Merck

^۴Oleic acid

بودن و سمیت کم، پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا، جذب شده است. به خصوص، توانایی قوی در تجزیه کامل آلاینده های آلی به گونه‌های بی‌ضرر قابل توجه می‌باشد [۳۴].

تابش التراسونیک^۱ یکی دیگر از روش‌های مورد استفاده در گندزدایی آب می‌باشد. تحقیقات نشان می‌دهد که با سونولیز مولکول‌های آب، رادیکال‌های هیدروکسیل و سایر اکسیدان ها تولید می‌شود [۳۵].

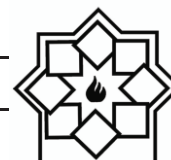
به منظور استفاده موثر از نانوذرات در گندزدایی، استفاده از استراتژی ترکیبی ارزش دارد. مارکوویس و همکاران دریافتند که استفاده از سونوفوتوکاتالیز اثر تخریب بالاتری در مقایسه با سونولیز و کاتالیز به تنهایی دارد [۳۵].

با توجه به موارد ذکر شده در بالا در این کار، ما برای اولین بار اثر سونوفوتوکاتالیز نانوذرات NiO و Ni(OH)₂ را برای تخریب آلاینده آلی متیلن بلو (MB) بررسی کردیم.

با این وجود یک روش بهینه که بر اساس آن بتوان نانوذرات نیکل با ترکیب شیمیایی متفاوت (هیدروکسید، اکسید، فلز خالص) صرفاً بر پایه تغییر در پارامترها در سنتز به دست آورد در منابع گزارش نشده است. با این وجود و علیرغم همه تلاش‌های صورت گرفته به نظر می‌رسد جای کار بیشتری در این زمینه وجود داشته باشد.

در این مقاله سعی شده است با استفاده از شیمی محلول، که یک روش کم‌هزینه و ساده می‌باشد، نانوذرات بر پایه نیکل با ساختار متبلور خوب، ترکیب و سایز کنترل شده و یکپارچه تهیه شود. در کار حاضر ما یک روش سلوترمال ساده برای تهیه نانوذرات NiO، Ni(OH)₂ و Ni ارائه نموده‌ایم.

^۱Ultrasonic



۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و مجدداً به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد، تا محلول همگن شود. سنتز در اتوکلاو با دماهای ۲۵۰ تا ۲۹۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۰ ساعت صورت گرفت.

بعد از فرآیند سنتز، محلولی دوفازی متشکل از فاز آبی و فاز روغنی به دست آمد. پس از چند مرحله شستشو با استفاده از حلال‌های استون، اتانول، پروپانول و بوتانول، به منظور حذف اولئیک اسید و مواد اضافی، نمونه‌ها داخل خشک کن با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شدند.

۲-۲-۲- کلیناسیون برای به دست آوردن سایر نانوذرات

پودرهای هیدروکسید نیکل به دست آمده جهت کلیناسیون شدن، داخل کوره قرار گرفتند و نمونه‌ها پس از حرارت دهی، به رنگ مشکی تغییر رنگ دادند. رنگ و ظاهر نانو پودرهای به دست آمده، قبل و بعد از کلیناسیون، در شکل ۱ قابل مشاهده است.

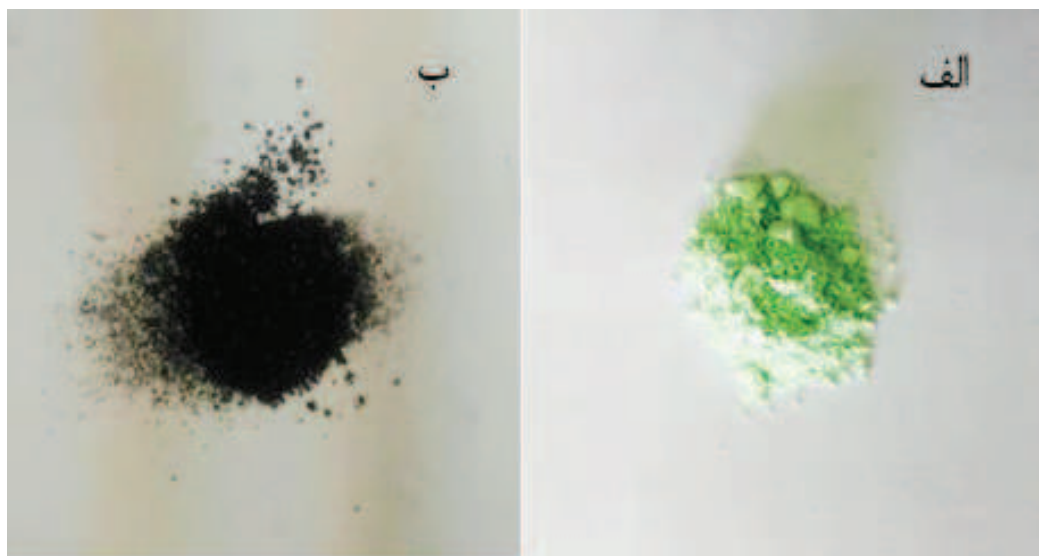
Zeiss با مدل LEO 1530 برای بررسی مورفولوژی نانوذرات استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات سنتز شده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM با دستگاه Philips CM20 ثبت شد.

۲-۲-۲- روش آزمایش

سنتز با استفاده از اولئیک اسید به عنوان حلال و لیگاند، و نیکل استات چهارآبه به عنوان پیش ماده معدنی، در دو مرحله سنتز هیدروکسید نیکل و سپس کلیناسیون برای دستیابی به اکسید نیکل و نیز ترکیباتی از نیکل و اکسید نیکل با نسبت‌های مختلف انجام گرفت.

۲-۲-۱- سنتز هیدروکسید نیکل

در ابتدا ۲/۴۸ گرم نیکل استات چهار آبه به عنوان پیش ماده نیکل، به ۳۵ میلی لیتر اولئیک اسید اضافه شد و به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس



شکل ۱- نانوذرات (الف) قبل و (ب) بعد از کلیناسیون

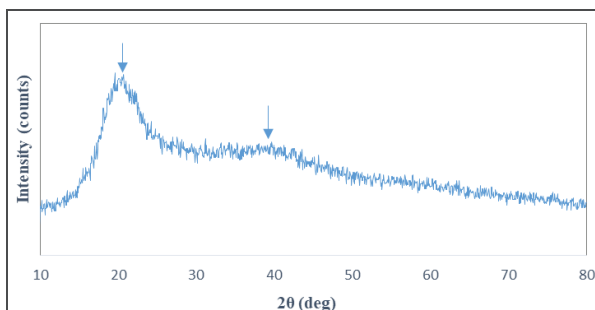


دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu برای بررسی میزان عبور نور و تخریب رنگدانه استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی سنتز هیدروکسید نیکل

در شکل ۲ الگوی پراش XRD نمونه سنتز شده به روش سلوترمال در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و قبل از عملیات حرارتی ثانویه نشان داده شده است.



شکل ۲- الگوی XRD نمونه سنتز شده سلوترمال قبل از عملیات حرارتی ثانویه

الگوی پراش XRD نمونه سنتز شده، تشکیل هیدروکسید نیکل را در این مرحله مشخص کرد. همان‌طوریکه در تصویر مشخص است، دو قله قابل مشاهده است که مربوط

تشکیل فازهای نانوذرات و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها به شدت وابسته به درجه حرارت کلسیناسیون است. لذا نانوذرات سنتز شده، در دماهای مختلف ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند (با شیب دمایی ۳ درجه سانتی‌گراد در دقیقه). علاوه بر درجه حرارت، مدت زمان حرارت‌دهی نیز از عوامل تاثیرگذار می‌باشد. کوره در دمای بهینه شده ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم و در مدت زمان‌های مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت نمونه از کوره خارج و بررسی شد. مراحل سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات مختلف در شماتیک زیر نمایش داده شده است.

۳-۲-۲- آزمایش سونوفوتوکاتالیستی

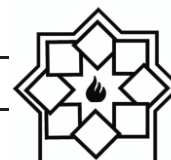
۲۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی متیلن بلو (MB) با غلظت ۲۰ ppm تهیه و نانوذرات کاتالیست سنتز شده، به آن اضافه شد. پس از نیم ساعت هم‌خوردن در تاریکی به منظور رسیدن به تعادل جذب و دفع سطحی، بلافاصله داخل جعبه UV تحت تابش نور و همزمان تحت پروب التراسوند^۱ با هورن^۲ تیتانیومی به قطر ۱۴ میلی‌متر و قدرت ۱۲۰ W قرار داده شد. به مدت ۶۰ دقیقه نمونه‌برداری کرده و پس از سانتیریفوژ تست انجام شد.

مخلوط پیش‌ماده‌ها	انتقال به اتوکلاو ۲۵۰°C-۱۰h	کلسیناسیون	مشخصه‌یابی	تست سونوفوتوکاتالیستی
----------------------	--------------------------------	------------	------------	--------------------------

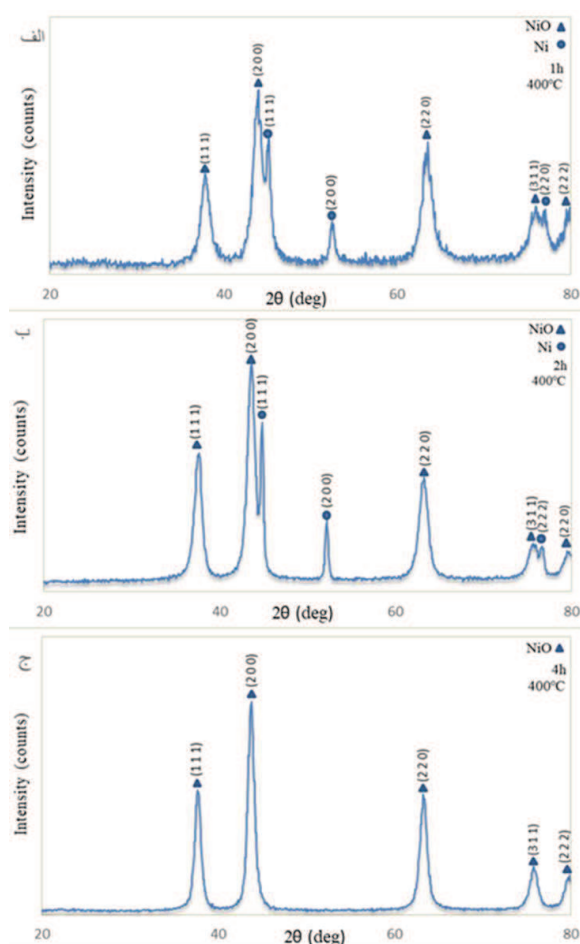
شماتیک ۱: مراحل سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات مختلف

^۱ultrasound probe

^۲Horn



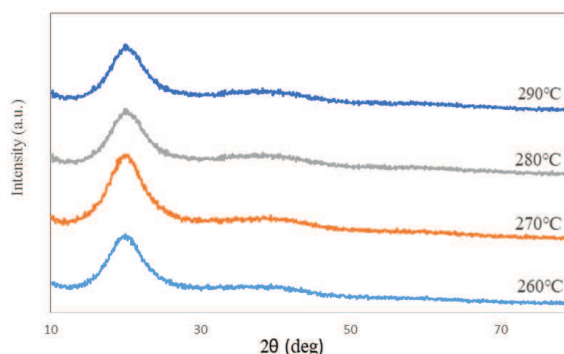
دار انجام شد. طیف XRD برای سه نمونه ی کلسینه شده در دمای ثابت ۴۰۰ درجه سانتی گراد در زمان های مختلف، در شکل ۴ مقایسه شده است. با توجه به اینکه فرایند حرارت دهی در دماهای بالاتری نسبت به شکل ۳ صورت گرفته است لذا ظاهر نتایج متفاوت تر می باشد، بدین صورت که تغییر فاز صورت گرفته و همچنین خاصیت بلورینگی بهتر شده است.



شکل ۴- تاثیر زمان کلسیناسیون با دمای یکسان ۴۰۰ درجه سانتی گراد، در مدت زمان های مختلف، الف) ۱ ساعت، ب) ۲ ساعت، ج) ۴ ساعت حرارت دهی

به نانو ذرات هیدروکسید نیکل می باشد. لازم به ذکر است که چون سنتز در دمای پایین صورت گرفته است قله ها بصورت دامنه دار و پهن می باشد که البته با عملیات حرارتی بعدی بهتر خواهد شد.

برای تعیین دقیق تر واکنش تشکیل هیدروکسید، با شرایط یکسان واکنش، دمای کوره ۲۶۰، ۲۷۰، ۲۸۰ و ۲۹۰ درجه سانتی گراد تنظیم شد و نتایج حاصل از XRD، طبق شکل ۳، نشان داد که از ۲۶۰ تا ۲۹۰ درجه سانتی گراد نیز محصول واکنش هیدروکسید نیکل می باشد.

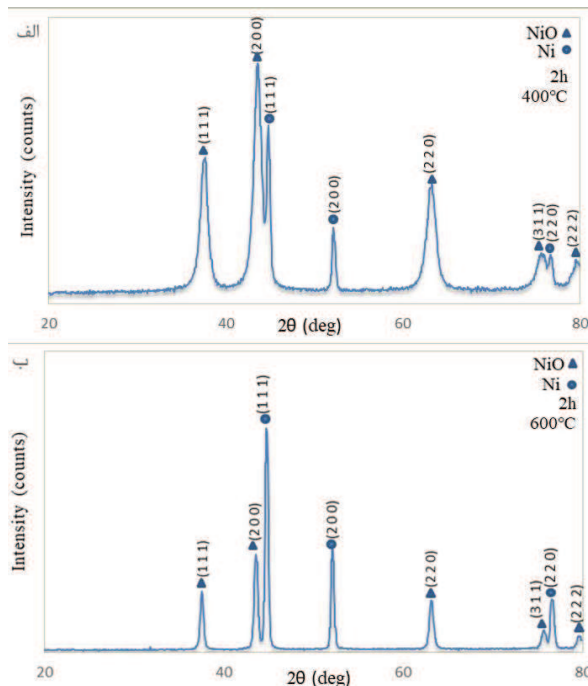


شکل ۳- الگوی XRD نانو ذرات سنتز شده در ۴ دمای مختلف قبل از عملیات حرارتی ثانویه

همانطوریکه در شکل ۳ مشخص است قله اصلی مربوط به نانو ذرات $\text{Ni}(\text{OH})_2$ قابل مشاهده است که با افزایش دما این قله تیزتر و قابل مشاهده شده است یعنی اینکه افزایش دما باعث بهتر شدن خاصیت بلورینگی محصول نهایی گردیده است.

۳-۲- بررسی عوامل موثر کلسیناسیون بر محصول

در ادامه حرارت دهی ثانویه در دماها و مدت زمان های مختلف برای تکمیل واکنش تبدیل به سایر ترکیبات نیکل



شکل ۵- تاثیر دمای کلسیناسیون با زمان یکسان ۲ ساعت در دماهای مختلف، الف) ۴۰۰، ب) ۶۰۰ درجه سانتی گراد

جدول ۱- مقایسه زمان و دمای کلسیناسیون و محصولات واکنش

کد نمونه	دمای کلسیناسیون (°C)	زمان کلسیناسیون (h)	محصول واکنش
250	-	-	Ni(OH) ₂
400-1	۴۰۰°C	۱h	NiO + Ni
400-2	۴۰۰°C	۲h	NiO + Ni
400-4	۴۰۰°C	۴h	NiO
600-2	۶۰۰°C	۲h	NiO + Ni

طبق معادله شرر، اندازه بلوری نانوذرات به دست آمده برای نمونه ۴۰۰-۱ معادل ۷/۵۲ نانومتر، نمونه ۴۰۰-۲ معادل ۹/۹۷ نانومتر و برای نمونه ۴۰۰-۴ معادل ۱۲/۴ نانومتر به

از بین نانوذرات کلسینه شده، الگوی پراش XRD خالص ترین نانوذرات اکسید نیکل مربوط به کلسیناسیون ۴۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۴ ساعت می باشد که در شکل ۴، ج) مشخص است.

این طیف ساختار بلور را با پنج پیک نشان می دهد. پیک های مشخص شده در زوایای ۳۷/۴، ۴۳/۴۵، ۶۲/۹۵، ۷۶/۶۵، ۷۹/۶۵ درجه به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱ ۱ ۱)، (۲ ۰ ۰)، (۲ ۲ ۰)، (۳ ۱ ۱)، (۲ ۲ ۲) می باشد، که تشکیل فاز خالص نانوذرات اکسید نیکل مکعبی را نشان می دهد. به علاوه پیکی برای ناخالصی هایی از قبیل Ni، α-Ni(OH)₂ و β-Ni(OH)₂ یا فازهای دیگر در طیف مشاهده نشد. لازم به ذکر است که فقط تا حدی در مورد فازهای بلوری می توانیم مطمئن باشیم. اطمینان در خصوص عدم وجود هر ناخالصی یا فاز دیگری، با روش هایی تکمیلی، مثلاً آنالیزهای عنصری، به دست می آید.

در مرحله بعد، برای بررسی تاثیر دمای کلسیناسیون بر واکنش، الگوی پراش XRD نمونه کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت، با نمونه ای که در ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شده، در شکل ۵، مقایسه شده است.

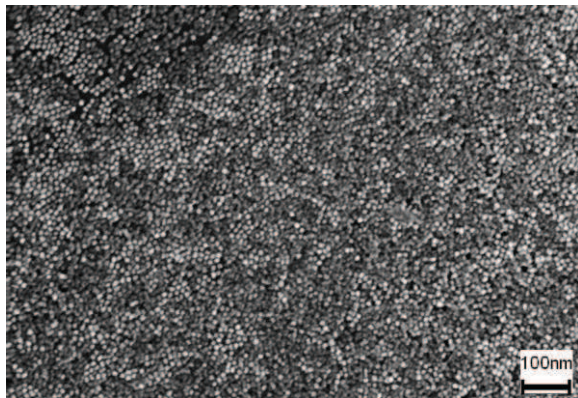
همانطوریکه از شکل مشخص است با افزایش دمای حرارت دهی از ۴۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی گراد پهنای پیک ها کم تر شده است (بلورینگی افزایش یافته است)، همچنین شدت پیک های Ni نسبت به NiO بیش تر شده است یعنی مقدار Ni نسبت به NiO در محصول نهایی افزایش یافته است.

مواد مختلفی که در دما و زمان های کلسیناسیون مختلف به دست آمد، در جدول ۱ زیر آمده است.



در شرایط کلسیناسیون ۲ ساعت در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت اکسید نیکل به نیکل کمتر از ۲/۱ شد و دارای پیک های تیز است، شدت قله‌های مربوط به فاز اکسید نیکل به صورت کاملاً محسوس کاهش یافته و قله‌های مربوط به فاز نیکل بیش‌تر شده است.

برای بررسی مرفولوژی و ساختار نانو ذرات سنتز شده، نانوذرات NiO توسط SEM بررسی گردید (شکل ۶) در تصویر SEM که در شکل ۶ نشان داده شده است، نانوذرات نسبتاً یکنواختی مشاهده می‌شود. کلوخه شدن برخی ذرات نانوکریستال می‌تواند به ابعاد بسیار کوچک آن‌ها با انرژی بالای سطحی نسبت داده شود.



شکل ۶- تصویر SEM از نانوذرات NiO

شکل ۷ تصاویر TEM نانو ذرات NiO را با بزرگنمایی‌های متفاوت را نشان می‌دهد. برای حل مشکل کلوخه‌ای شدن نانو ذرات از گرید Carbon/Formvar برای تصویربرداری در TEM استفاده گردید. همانطوریکه در تصاویر مشخص است نانوذرات هم‌اندازه می‌باشند و پراکندگی اندازه آن‌ها زیاد نیست. پراکندگی اندازه نانو ذرات از روی نتایج TEM محاسبه گردید که حدود ۱۱,۷ نانومتر می‌باشد.

دست آمد. به این ترتیب اثر زمان و دمای کلسیناسیون بر اندازه بلورک نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اطلاعات به‌دست آمده از محاسبه اندازه بلورک نانوذرات سنتز شده، مشاهده شد که اندازه بلورک‌ها با افزایش زمان کلسیناسیون افزایش پیدا کرده است. پس هرچه زمان بیش‌تری کلسینه شده، بلورک‌ها رشد بیش‌تری پیدا کرده‌اند. اندازه بلورک نانوذرات علاوه بر زمان کلسیناسیون، به دمای کلسیناسیون نیز وابسته است و با افزایش دمای کلسیناسیون افزایش یافته است. بنابراین دما و زمان کلسیناسیون نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات دارد که به تغییرات خصوصیات ساختاری و نواری نانوذرات NiO و Ni کمک می‌کند [۳۷].

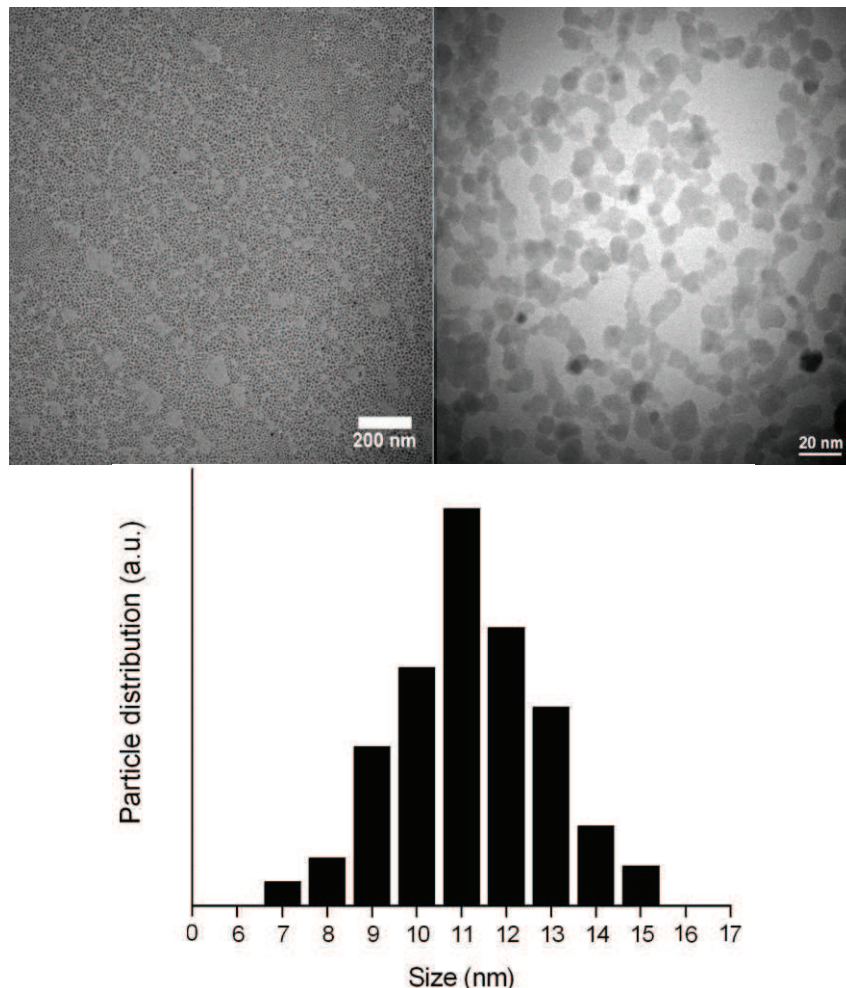
با بررسی الگوی XRD نمونه‌ها در دمای کلسیناسیون ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، در یک ساعت ابتدایی، مخلوطی از نانوذرات اکسید نیکل و نیکل با نسبت ۲/۳ به‌دست آمد. در ساعت دوم کلسیناسیون نیز همین نسبت حفظ شد. با این تفاوت که با افزایش زمان کلسیناسیون از ۱ ساعت به ۲ ساعت، شاهد از بین رفتن میکروپراش‌ها بودیم، که حضورشان به دلیل وجود نقص‌های داخلی و ساختاری در ماده است [۳۸، ۳۹]. می‌توان نتیجه گرفت که نقص‌های داخلی و ساختاری با افزایش دما تا حدی از بین رفته‌اند. به دلیل اینکه غلظت نقص‌ها تحت تاثیر آنیل گرمایی، با افزایش دما کاهش می‌یابد [۳۷، ۴۰].

با بهینه کردن شرایط کلسیناسیون، به مدت ۴ ساعت کلسیناسیون در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، پس از بررسی الگوی XRD نمونه، مشاهده شد که نانوذرات خالص اکسید نیکل حاصل می‌شود، قله‌های مربوط به فاز نیکل کامل از بین رفته و تنها فاز اکسید نیکل باقیمانده است.

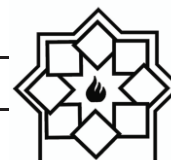


سونولیز به عنوان فرآیند اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب آلوده، یک روش دوستدار محیط زیست است. این پدیده شامل هسته‌زایی، رشد و فروپاشی میکرو حباب‌های گاز در محیط مایع تحت امواج اولتراسونیک است [۴۲]. در طول تشکیل حباب‌ها و مراحل فروپاشی، با تشکیل رادیکال‌های آزاد به عبارتی گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر می‌توانند به سرعت مولکول‌های رنگ موجود در پساب‌های صنعتی را اکسید کنند. آلاینده‌های آلی به مواد کوچک‌تر و کم‌مضرتر تبدیل می‌شوند [۴۳].

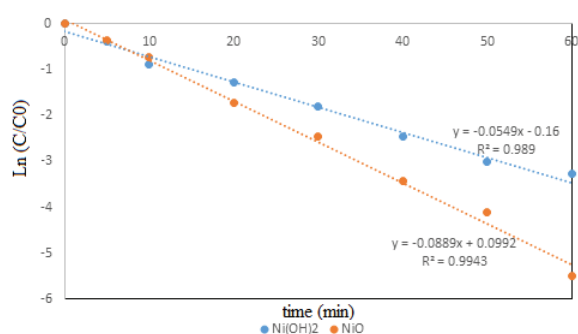
در این مطالعه، عملکرد فوتوکاتالیستی محصولات سنتز شده با تجزیه نوری ماده آلی متیلن بلو (MB)، یک آلاینده معمولی در صنعت نساجی، تحت اشعه ماورا بنفش و در حضور امواج التراسوند در pH=7 ارزیابی شد. ترکیبات NiO به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی خوب، کم‌هزینه و غیرسمی بودن، در کارهای مختلف تحقیقاتی توجه زیادی را در مورد تخریب آلاینده‌ها تحت تابش نور جلب کرده است [۴۱].



شکل ۷- تصاویر TEM از نانوذرات NiO سلوترمال با بزرگ‌نمایی متفاوت (بالا) و پراکندگی اندازه نانوذرات (پایین)



زمان t و 0 دقیقه می باشد. ثابت سرعت (k) یک واکنش شبه مرتبه اول را می توان با معادله $\ln(C_t/C_0) = -kt$ محاسبه کرد، شیب خط مستقیم ثابت سرعت واکنش خواهد بود (برحسب min^{-1} به عنوان واحد). ثابت سرعت متناظر NiO و Ni(OH)₂ به ترتیب $0,089$ و $0,055$ به دست آمد. با توجه به مقادیر به دست آمده مشخص است که نانو ذرات NiO نسبت به Ni(OH)₂ کارایی بهتری داشته به طوری که سرعت آن حدود $1,6$ برابر بیش تر می باشد.



شکل ۸- نمودار تخریب سونوفوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانوذرات NiO و Ni(OH)₂ خط چین ها نشان دهنده رگرسیون خطی بین نقاط به دست آمده در آزمایش است.

۴- نتیجه گیری

در کار حاضر ما یک روش سلوترمال ساده برای تهیه نانوذرات Ni(OH)₂، NiO و Ni بدون استفاده از مواد شیمیایی سمی ارائه نمودیم. سنتر در دو مرحله انجام شد. به این ترتیب در ابتدا نانوذرات Ni(OH)₂ در شرایط بهینه به دست آمد و سپس با کلسیناسیون، واکنش تشکیل اکسید نیکل و نیکل کامل شد. عملیات حرارت دهی ثانویه سبب بهتر شدن بلورینگی نانوذرات شد. برای به دست آوردن شرایط مناسب

سونوکاتالیز به تنهایی برای اکسیداسیون رنگ ها در پساب های صنعتی به مصرف زیاد انرژی و زمان تخریب زیاد نیاز دارد، پس کاربرد مستقیم آن در مقیاس بزرگ دشوار است. برای حل این مشکلات، سونوفوتوکاتالیز (سونوکاتالیز + فوتوکاتالیز) می تواند یک استراتژی امیدوارکننده برای فرایند تصفیه آب باشد [۴۱، ۴۴].

نمودار تخریب سونوفوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانوذرات سنتر شده NiO (نمونه با کد ۴۰-۴۰) و Ni(OH)₂ (نمونه با کد ۲۵۰) در شکل ۸ نشان داده شده است. جذب مشخصه MB در 664 نانومتر با افزایش زمان قرار گرفتن در معرض نور UV و التراسوند به سرعت کاهش می یابد و پس از 60 دقیقه کاملاً ناپدید می شود. درصد تخریب رنگدانه در 30 دقیقه برای فوتوکاتالیست NiO و Ni(OH)₂ به ترتیب $91,4$ درصد و $83,6$ درصد با استفاده از فرمول زیر به دست آمد.

$$\% \text{ degradation} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$

که در آن، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و مقدار رنگ پس از عملیات سونوفوتوکاتالیستی برحسب میلی گرم بر لیتر است. غلظت اولیه همان مقداری است که در ابتدا استفاده شده است و غلظت زمان t از طریق جذب نور و قانون بیر-لامبرت^۱ محاسبه شده است.

واضح است که سینتیک واکنش تجزیه MB شبه مرتبه اول است زیرا یک رابطه عالی خطی بین تغییرات $\ln(C/C_0)$ و زمان تابش وجود دارد.

(که در آن C_0 و C_t غلظت MB در محلول در $R^2 > 0.98$)

^۱ Beer- Lambert law



- batteries", Dalton Transactions, vol.47.32, pp.11166-11175, 2018.
- [4] Yasin, Ghulam, et al. "Synthesis of spheres- like Ni/graphene nanocomposite as an efficient anti-corrosive coating; effect of graphene content on its morphology and mechanical properties", Journal of Alloys and Compounds, vol.755, pp.79-88, 2018.
- [5] Gaur, Anand PS, et al. "Morphologically tailored nano-structured MoS₂ catalysts via introduction of Ni and Co ions for enhanced HER activity", Applied Surface Science, vol.516, pp.146094, 2020.
- [6] Bagheri, Sara, et al. "Hydrogen-Sensing Characterization of Pd-Doped CuO Nanoparticles; Synthesized by Solvothermal method.", 2014.
- [7] Vinichenko, Y. P., and E. N. Sidorova. "Synthesis and characterization of nickel hydroxide nanoparticles obtained by chemical deposition method under different precipitation conditions", Journal of Physics: Conference Series, vol.741, No.1.IOP Publishing, 2016.
- [8] Zhao, Junfeng, et al. "A facile homogeneous precipitation synthesis of NiO nanosheets and their applications in water treatment", Applied Surface Science, vol.337, pp.111-117, 2015.
- [9] Wu, Yuansheng, et al. "Self-assembled three-dimension flower-like nickel hydroxide synthesis with one-pot hydrothermal method for electrochemical applications", Materials Letters, vol.264, pp.127358, 2020.
- [10] Wang, Lanlan, et al. "Free-standing, flexible β -Ni (OH)₂/ electrochemically-exfoliated graphene film electrode for efficient oxygen evolution", Applied Surface Science, vol.433, pp.88-93, 2018.
- [11] Nielsch, K., et al. "Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays", Applied Physics Letters, vol.79.9, pp.1360-1362, 2001.

کلسیناسیون و محصولات حاصل، عملیات کلسیناسیون در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت بررسی شد. بنابراین، با یک روش سنتز سلوترمال، تنها با تغییر در دما و زمان کلسیناسیون، محصولات مختلفی از ترکیبات نیکل‌دار، از جمله هیدروکسید نیکل، اکسید نیکل و نیکل به دست آمد که هر یک می‌توانند کاربردهای متنوعی داشته باشند.

در این کار، برای اولین بار، ما یک روش سونوفوتوکاتالیستی سازگار با محیط زیست و کارآمد را با پتانسیل کاربرد برای تصفیه موثر آب‌های آلوده از رنگ صنعتی با استفاده از نانوذرات NiO کشف و با موفقیت انجام دادیم. حذف کامل آلاینده‌ها در کم‌ترین زمان با فرآیند سونوفوتوکاتالیستی انجام شد.

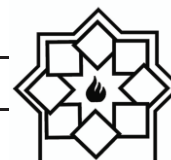
تشکر و قدردانی

تصاویر TEM توسط گروه پروفیسور فارله از دانشگاه دویسبورگ-اسن آلمان^۱ فرم شده است. بدینوسیله نویسندگان این مقاله، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] Cao, G., "synthesis, properties & applications, Imperial College Press", Nanostructures & nanomaterials, 2004.
- [2] Wu, Juntao, et al. "Preparation, morphology and properties of nano-sized Al₂O₃/polyimide hybrid films", European polymer journal, vol.41.1, pp.73-81, 2005.
- [3] Chen, Sheng, et al. "Rice-shaped porous ZnMn₂ O₄ microparticles as advanced anode materials for lithium-ion

^۱ Prof. Farle, Duisburg-Essen University, Germany



- electrode material for asymmetric supercapattery", *Journal of Alloys and Compounds*, vol.822, pp.153581, 2020.
- [22] Tang, Shaochun, et al. "Facile and rapid synthesis of nickel nanowires and their magnetic properties", *Journal of Nanoparticle Research*, vol.13.12, pp.7085-7094, 2011.
- [23] Khan, Aslam, et al. "Effect of Bi contents on key physical properties of NiO NPs synthesized by flash combustion process and their cytotoxicity studies for biomedical applications", *Ceramics International*, vol.46.12, pp.19691-19700, 2020.
- [24] Kalam, Abul, et al. "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by thermal decomposition of nickel linoleate and their optical properties", *Materials characterization*, vol.68, pp.77-81, 2012.
- [25] Bao, Jianchun, et al. "Template synthesis of an array of nickel nanotubules and its magnetic behavior", *Advanced Materials*, vol.13.21, pp.1631-1633, 2001.
- [26] Thema, F. T., et al. "Single phase Bunsenite NiO nanoparticles green synthesis by *Agathosma betulina* natural extract", *Journal of alloys and compounds*, vol.657, pp.655-661, 2016.
- [27] Maniammal, K., G. Madhu, and V. Biju. "Nanostructured mesoporous NiO as an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue: structure, properties and performance", *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol.16, pp.266-275, 2018.
- [28] Sabouri, Zahra, et al. "Plant-based synthesis of NiO nanoparticles using *salvia macrosiphon* Boiss extract and examination of their water treatment", *Rare Metals*, vol.584, pp.1-11, 2019.
- [29] Suo, Zhirong, Xiaonan Dong, and Hui Liu. "Single-crystal-like NiO colloidal nanocrystal-aggregated microspheres with mesoporous structure: Synthesis and enhanced electrochemistry,
- [12] Wang, Z. K., et al. "Spin-wave quantization in ferromagnetic nickel nanowires", *Physical review letters*, vol.89.2, pp.027201, 2002.
- [13] McHenry, M. E., and D. E. Laughlin. "Nano-scale materials development for future magnetic applications", *Acta materialia*, vol.48.1, pp.223-238, 2000.
- [14] Al-Qubaisi, Mothanna Sadiq, et al. "Cytotoxicity of nickel zinc ferrite nanoparticles on cancer cells of epithelial origin", *International journal of nanomedicine*, vol.8, 2497, 2013.
- [15] Kang, Gi Soo, et al. "Long-term inhalation exposure to nickel nanoparticles exacerbated atherosclerosis in a susceptible mouse model", *Environmental health perspectives*, vol.119.2, pp.176-181, 2011.
- [16] De Vidts, Pauline, et al. "A Nonisothermal Nickel-Hydrogen Cell Model", *Journal of the Electrochemical Society*, vol.145.11, pp.3874, 1998.
- [17] Niu, Helin, et al. "Synthesis and one-dimensional self-assembly of acicular nickel nanocrystallites under magnetic fields", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol.108.13, pp.3996-3999, 2004.
- [18] Sun, Lixia, et al. "Formation of one-dimensional nickel wires by chemical reduction of nickel ions under magnetic fields", *Chemical communications*, vol.27, pp.2844-2846, 2007.
- [19] Zhou, Wei, et al. "Synthesis of Ni nanochains with various sizes: the magnetic and catalytic properties", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.113.40, pp.17355-17358, 2009.
- [20] Zhao, Biao, et al. "Investigation on the electromagnetic wave absorption properties of Ni chains synthesized by a facile solvothermal method", *Applied surface science*, vol.307, pp.293-300, 2014.
- [21] Nwanya, Assumpta Chinwe, et al. "Zea mays lea silk extract mediated synthesis of nickel oxide nanoparticles as positive



- characterization and properties", *Chemical reviews*, vol.104.9, pp.4063-4104, 2004.
- [39] Di Monte, Roberta, and Jan Kašpar. "Heterogeneous environmental catalysis—a gentle art: CeO₂–ZrO₂ mixed oxides as a case history", *Catalysis today*, vol.1001-2, pp.27-35, 2005.
- [40] Widjonarko, Nicodemus Edwin. *Physics of Nickel Oxide Hole Transport Layer for Organic Photovoltaics Application*. Diss. University of Colorado at Boulder, 2013.
- [41] He, Yuanhua, Franz Grieser, and Muthupandian Ashokkumar. "The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions", *Ultrasonics sonochemistry*, vol.18.5, pp.974-980, 2011.
- [42] Augugliaro, Vincenzo, et al. "The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol.7.4, pp.127-144, 2006.
- [43] Madhavan, Jagannathan, et al. "Sonophotocatalytic degradation of monocrotophos using TiO₂ and Fe³⁺", *Journal of hazardous materials*, vol.177.1-3, pp.944-949, 2010.
- [44] Lops, Carmine, et al. "Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro-and nanoparticles of ZnO", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.243, pp.629-640, 2019.
- photocatalysis and water treatment properties", *Journal of Solid State Chemistry*, vo; 206, pp.1-8, 2013.
- [30] Mahmoudabadi, T. Zarei, et al. "Effectiveness of Plantago major extract as a natural coagulant in removal of Reactive Blue 19 dye from wastewater", *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol.16.12, pp.7893-7900, 2019.
- [31] Bermejo, M. D., and M. J. Cocero. "Destruction of an industrial wastewater by supercritical water oxidation in a transpiring wall reactor", *Journal of hazardous materials*, vol.137.2, pp.965-971, 2006.
- [32] Rosal, Roberto, et al. "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation", *Water research*, vol.44.2, pp.578-588, 2010.
- [33] Rezakazemi, Mashallah, Afsaneh Khajeh, and Mohammad Mesbah. "Membrane filtration of wastewater from gas and oil production", *Environmental Chemistry Letters*, vol.16.2, pp.367-388, 2018.
- [34] Jayakumar, G., A. Albert Irudayaraj, and A. Dhayal Raj. "Photocatalytic degradation of methylene blue by nickel oxide nanoparticles", *Materials Today: Proceedings*, vol.4.11, pp.11690-11695, 2017.
- [35] Zhang, Lingling, et al. "Sonophotocatalytic inactivation of E. coli using ZnO nanofluids and its mechanism", *Ultrasonics sonochemistry*, vol.34, pp.232-238, 2017.
- [36] Varghese, Thomas, and K. M. Balakrishna. *Nanotechnology: An introduction to synthesis, properties and applications of nanomaterials*. Atlantic Publishers & Distributors, 2012.
- [37] Albalawi, Muidh. "Effect of Surfactant on Structural and Electrochemical Properties of Nickel Oxide." 2016.
- [38] Fernandez-Garcia, M., et al. "Nanostructured oxides in chemistry:

Synthesis and Characterization of Nickel Based Nanoparticles (Ni(OH)₂, NiO, Ni)

M. Darbandi*, M. Eynollahi

Nanomaterials research lab, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

* masih.darbandi@tabrizu.ac.ir

Abstract: In the present work, we have developed a simple and cost-effective solvothermal method for the preparation of Ni(OH)₂, NiO and Ni nanoparticles. First Ni(OH)₂ nanoparticles was synthesized via solvothermal process. Later the as-synthesized Ni(OH)₂ nanoparticles was used as a precursor to prepare NiO and Ni nanoparticles by calcination at elevated temperatures. The obtained nanostructures were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) to evaluate their crystallinity, morphology, size and composition. Synthesis conditions were altered in a controlled manner to understand the role of various factors especially the duration and temperature of the calcination on the final products. The results proved that the synthesis condition would be possible to tailor to reach different Nickel based nanoparticles. The synthesized NPs were used for the first time for dye decomposition using methylene blue (MB) as a model pollutant at pH=7 and room temperature in presence of UV light. Sonophotocatalytic tests proved that NiO NPs had higher performance in dye degradation. In addition, since no toxic chemicals were used during the synthesis process, the results of this study can potentially be of both academic and industrial importance in the developing of facile synthetic process toward the preparation of other nanomaterials.

Keywords: Nickel based nanoparticles, Synthesis, Solvothermal method, characterization, sonophotocatalist.