

تولید پودر نانو کامپوزیت Ni-NiO به روش سنتز احتراقی در محلول و ارزیابی مورفولوژی آن*

مقاله پژوهشی

مهلا سرفراز^(۱) مصطفی میرجلیلی^(۲) عبدالکریم سجادی^(۳) جلیل وحدتی خاکی^(۴) حمیدرضا عظیمایی^(۵)

چکیده تولید نانو ذرات NiO-Ni به روش سنتز احتراقی در محلول با دو نوع سوخت مختلف آورده و گلاسیسین در نسبت‌های مختلف مولی سوخت به اکسید کننده سنتز شد. با کمک محاسبات ترمودینامیکی دمای آدیباتیک برای نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده محاسبه شد. سپس محصول نهایی در هر نسبت سوخت به اکسید کننده، با پیش بینی حاصل از محاسبات ترمودینامیکی مورد مقایسه قرار گرفت. اثر دو نوع سوخت مختلف گلاسیسین و آورده و نیز استفاده هم‌زمان از هر دو نوع سوخت مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌های فیزیکی محصولات تولیدی به کمک آنالیزهای PSA، XRD و FESEM ارزیابی شد. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده پایین، محصول نهایی اکسید نیکل در هر دو سوخت گلاسیسین و آورده بود. با افزایش این نسبت ذرات نیکل در کنار اکسید نیکل تشکیل شد. به طور کلی اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده با گلاسیسین کمتر از نمونه‌های سنتز شده با آورده است. با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده در هر دو نوع سوخت، اندازه ذرات به علت تغییر ترکیب شیمیایی و کاهش دمای آدیباتیک افزایش می‌یابد. کم‌ترین اندازه ذره بدست آمده در نمونه‌ی سنتز شده با نسبت ۷۵٪ گلاسیسین و ۲۵٪ آورده بدست آمد که مقدار آن برابر ۳۵ نانومتر می‌رسد. مورفولوژی اکسید نیکل و نیکل در نسبت‌های مختلف با یک دیگر مورد مقایسه قرار گرفت. ذرات اکسید نیکل به نسبت نیکل ریزتر و دارای تخلخل بیش‌تری هستند.

واژه‌های کلیدی سنتز احتراقی در محلول، نیکل، اکسید نیکل، ترمودینامیک، آورده، گلاسیسین.

مقدمه

ماده‌های نیکل فسفات و سدیم هیپوفسفات به کمک روش هیدروترمال و استفاده از حلال دی متیل فرمامید و عملیات حرارتی، ساختار گل شکل با سطح ویژه بالا بدست آمده است که خواص الکتروکاتالیست خوبی دارد [4].

تولید کاتالیست نیکل-اکسید نیکل به سه صورت اتفاق می‌افتد، تولید یک مرحله‌ای نیکل-اکسید نیکل، تولید اکسید نیکل و سپس احیاء آن به نیکل، تولید نیکل و سپس اکسید کردن آن برای تولید اکسید نیکل. روش‌های متعدد سنتز مانند سل ژل، احتراقی، تجزیه حرارتی، ماکروویو و رسوب دهی از جمله روش‌های موثر در تولید الکتروکاتالیست‌های نیکل-اکسید نیکل است که در هر کدام یکی از مکانیزم‌های گفته شده به کار گرفته شده است. به طور مثال در روش

الکتروکاتالیست‌های نیکل و اکسید نیکل با توجه به پایداری بالای آن‌ها در محیط‌های قلیایی و سرعت بالای واکنش‌ها، از جمله کاتالیست‌های مناسب برای پیل‌های سوختی می‌باشند. روش‌های مختلفی برای سنتز نیکل و اکسید نیکل وجود دارد. این کاتالیست‌ها معمولاً به کمک روش‌های رسوب هم‌زمانی و رسوب شیمیایی بر روی زیرلایه‌های کربنی، گرافیتی، پلیمری و... می‌نشینند چگونگی روش سنتز این کاتالیست سبب تغییر مورفولوژی و به تبع آن تغییر خواص فیزیکی و تغییر فعالیت الکتروکاتالیستی آن می‌گردد [1-3].

به عنوان مثال تولید الکتروکاتالیست Ni-NiO از پیش

*تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۷/۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۱۱/۱۲ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

Email: mirjalili@um.ac.ir

(۳) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(۴) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

(۵) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

از این روش برای تولید اکسیدها، فلزات و سولفیدها به کار گرفته می‌شود. تولید مقدار زیادی مول گازی تشکیل شده بر اثر انجام واکنش، یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد این روش سنتز است. از این روش سنتز برای تولید مواد پیشرفته مورد نیاز در صنعت انرژی مانند ابر خازن‌ها، باتری‌ها سلول‌های سوختی استفاده می‌شود. از طرفی مواد بدست آمده از این روش به عنوان کاتالیست‌های مورد استفاده در اصلاح هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود. از طرفی این مواد می‌تواند خاصیت نوری خوبی داشته باشد و در زمره کاربردهای مواد نیمه رسانا قرار بگیرد. هم‌چنین می‌توان از این روش برای تولید فاز با ترکیب مشخص بدون انجام فرآیند کلسینه کردن استفاده کرد. محصولات نهایی بدست آمده از این روش سنتز، معمولاً در ابعاد نانو هستند. پس از اضافه کردن پیش‌ماده‌ها به نسبت‌های مشخص، مقدار زیادی گاز، نظیر کربن دی‌اکسید، نیتروژن و بخار آب تولید می‌شود که سبب نانو شدت ذرات می‌گردد [8-10].

از جمله عوامل موثر در این روش سنتز، نوع سوخت است که از انواع مختلف آن می‌توان به سوخت گلایسین، اوره و سیتریک اسید اشاره کرد. اکسید کننده در این روش سنتز نیترات آبدار فلزات است. انرژی محرکه‌ی این سیستم در واقع کاهش انرژی آزاد گیبس است که از طریق تبدیل انرژی شیمیایی به گرما تأمین می‌شود [9].

با توجه به نوع نیترات و مقدار و نوع سوخت، دما و سرعت احتراق واکنش تغییر می‌کند که تأثیر مستقیمی در نوع مورفولوژی و اندازه ذرات خواهد داشت. آنتالپی تشکیل مواد یکی از عوامل تأثیر گذار در اندازه ذرات در روش سنتز احتراقی در محلول است. منفی تر بودن آنتالپی تشکیل سبب کاهش اندازه ذرات می‌گردد. آنتالپی تشکیل سوخت گلایسین (-566 KJ/mol) به نسبت سوخت اوره (-333 KJ/mol) کمتر است و لذا دمای آدیاباتیک بیش‌تری هم خواهد داشت. لذا اندازه ذرات تولید شده با گلایسین از اندازه ذرات تولید شده با اوره کمتر خواهد بود [11].

از جمله عوامل موثر دیگر در اندازه ذرات در متد سنتز احتراقی در محلول طول زنجیره پلیمری است. با افزایش طول زنجیره‌ی پلیمری، مقدار گاز تولید شده حین احتراق

تجربه حرارتی، نیترات نیکل به همراه پیش ماده‌های پلیمری تحت فرآیند کلسینه کردن در دمای بالا فرار گرفته و محصول نهایی فوم نیکل مورد استفاده به عنوان الکتروکاتالیست در اپلیکیشن‌های مختلف است [5].

از دیگر روش‌های تولید Ni-NiO-C استفاده از روش هیدروترمال و کلسینه کردن در محیط حاوی گاز هیدروژن است که منجر به تشکیل ساختار پوسته-هسته ای این کامپوزیت می‌گردد [6].

یکی از روش‌های سنتز نیکل و اکسید آن استفاده از روش رفلاکس و رسوب‌دهی است که در آن با استفاده از دو ماده کاهنده برای رسوب دهی نیکل از پیش ماده نیترات نیکل استفاده شده است [7]. در روش دیگر، کامپوزیت نیکل-اکسید نیکل-کربن با کمک سنتز احتراقی تولید شده است. در این روش از پیش ماده کلرید نیکل آبدار ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) استفاده شده است. این پیش ماده داخل اتانول ریخته می‌شود و با مگنت هم زده می‌شود. سپس داخل مخزن چراغ سوز ریخته شده و می‌سوزد. در نهایت محصول سیاه رنگ تولید شده را با اتانول و آب چند مرتبه شست و شو داده و خشک می‌گردد. برای کنترل بیش‌تر شرایط سنتز از اتیلن گلیکول استفاده شده است که به حلال اضافه می‌شود. برای تولید اکسید نیکل، محصول باید کلسینه شود. محصول این سنتز کامپوزیت Ni-NiO-C خواهد بود. در اثر سوختن اتانول در دمای بالا، Ni^{+2} به Ni احیا می‌شود. هنگامی که Ni تشکیل می‌شود، دمای احتراق نیز کاهش می‌یابد. در این مرحله به جای تبدیل Ni^{+2} به Ni، اکسید نیکل تولید می‌شود. هم‌چنین بر اثر سوخت ناقص اتانول مقداری کربن در نمونه به وجود خواهد آمد که در نهایت کامپوزیت Ni-NiO-C بدست می‌آید. در این کامپوزیت ریز بودن اندازه حفرات و بالا بودن سطح ذرات منجر به افزایش خاصیت الکتروکاتالیستی شده است [8].

روش دیگر تولید کاتالیست نیکل و اکسید نیکل سنتز احتراقی در محلول است. در این روش واکنش هتروژن گرمایی که سبب تولید انواع مختلف مواد در مقایس نانو می‌شود، رخ می‌دهد. در واقع سنتز احتراقی در محلول یک واکنش خود به خودی است که بین اکسید کننده و سوخت در دمای بالا و در زمانی کوتاه صورت می‌گیرد [9].

۹۸٪ به عنوان پیش ماده‌ی اکسید کننده استفاده شده است. از دو نوع متفاوت سوخت، گلايسين و اوره، خریداری شده از شرکت‌های SAMCHUN و Neutron با خلوص ۹۹٪ به عنوان عامل احیاء کننده، استفاده شده است.

برای محاسبه‌ی مقادیر مشخص سوخت و اکسید کننده، ابتدا با کمک نمودارهای ترمودینامیکی (نمودار تغییرات دمای آدیاباتیک با نسبت سوخت به اکسید کننده)، مناطق پایداری اکسید نیکل و نیکل را مشخص کرده و سپس مقادیر مناسب سوخت به اکسید کننده انتخاب شده است. نسبت‌های انتخابی در شرایط آزمایش در جدول (۱) مشخص شده است.

جدول ۱ شرایط و کدگذاری نمونه‌ها

نام سوخت	نسبت مولی سوخت به اکسید کننده	کد نمونه
گلايسين	۰/۲۵	G-۰/۲۵
	۰/۵	G-۰/۵
	۰/۸۳	G-۰/۸۳
	۱/۱۱	G-۱/۱۱
	۱/۳۳	G-۱/۳۳
	۲/۶۶	G-۲/۶۶
اوره	۳/۳۲۵	G-۳/۳۲۵
	۰/۵	U-۰/۵
	۱/۶۶۷	U-۱/۶۶۷
	۲	U-۲
	۲/۵	U-۲/۵
	۳	U-۳
	۴	U-۴
	۵	U-۵
گلايسين و اوره	۱/۵	Gly۵۰٪+U۵۰٪
	۱/۵۸	Gly۷۵٪+U۲۵٪
	۱/۴۱	Gly۲۵٪+U۷۵٪

حال برای انجام سنتز، ابتدا مقادیر مشخص نیترات نیکل، در ۵ سی سی آب دیونیزه ریخته شده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده می شود. سپس مقدار مشخص سوخت به آن اضافه شده و ۱۰ دقیقه دیگر هم زده می شود. سپس محلول روی هات پلیت قرار داده شده تا آب آن تبخیر شده و به

بیش تر بوده و گرمای خارج شده از سیستم به واسطه‌ی خروج گاز بیش تر زیادتر خواهد بود لذا اندازه ذرات تولیدی کمتر خواهد بود. البته طول زنجیره‌ی گلايسين و اوره تقریباً برابر است و لذا اثری در اندازه ذرات نخواهد داشت [11].

در این روش برای تهیه‌ی پودر نیکل-نیکل اکساید، پیش ماده نیترات نیکل به همراه گلايسين در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده، در آب دیونیزه حل شده و هم‌زده می‌شود. در نهایت با حرارت دادن و خشک شدن رطوبت، واکنش سنتز شروع شده که همراه با احتراق است. ساختار حاصله از این روش پر از تخلخل است و اندازه ذرات در آن به کمتر از ۵۰ نانومتر می‌رسد. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی پایین اکسید نیکل تولید می‌شود و هرچقدر این نسبت افزایش پیدا کند مقدار فاز نیکل نیز افزایش پیدا می‌کند [12].

تولید نیکل و اکسید نیکل به روش سنتز احتراقی در محلول، با دو نوع سوخت مختلف اوره و گلايسين در اتمسفر هوا سنتز شده است. در سوخت گلايسين فاز نیکل و اکسید نیکل به شکل جداگانه تولید شده است و اندازه ذرات پودر تولید شده به ۳۵ نانومتر می‌رسد. این در حالی است که با سوخت اوره هر فازها به صورت مجزا تولید نشده است [13].

در کار حاضر تلاش شده است تا با کمک روش سنتز احتراقی در محلول، مخلوط پودری نیکل-اکسید نیکل سنتز شود. بدین منظور از دو نوع سوخت اوره و گلايسين در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده استفاده شده است. هم‌چنین تاثیر استفاده هم‌زمان از هر دو سوخت مورد بررسی قرار گرفته است. رسیدن به مخلوط پودری نیکل و اکسید نیکل با ابعاد نانومتری و سطح ویژه بالا، بررسی اثر تغییر دمای آدیاباتیک بر اندازه ذرات و ترکیب شیمیایی محصولات نهایی از جمله اهداف و نوآوری‌های کار حاضر بوده است.

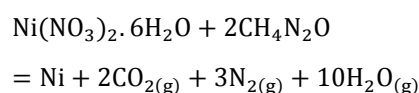
روش انجام پژوهش

برای تولید پودرهای نیکل و اکسید نیکل از نیترات نیکل آبدار $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ خریداری شده از Alfa Aesar با خلوص

$$\Delta G^\circ = -1482.302 \text{ kJ}$$

(۲)

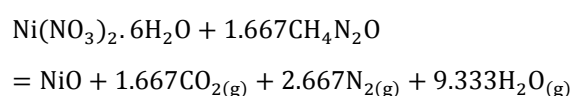
واکنش تولید نیکل با سوخت اوره:



$$\Delta G^\circ = -1572.530 \text{ kJ}$$

(۳)

واکنش تولید اکسید نیکل با سوخت اوره:



$$\Delta G^\circ = -1507.154 \text{ kJ}$$

(۴)

شکل (۱) تغییرات دمای آدیباتیک با نسبت سوخت به اکسید کننده را برای دو نوع سوخت گلايسين و اوره نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای آدیباتیک تشکیل اکسید نیکل بیشتر از نیکل است. علت این امر، به مقادیر منفی آنتالپی تشکیل اکسید نیکل برمی‌گردد. مقدار آنتالپی تشکیل اکسید نیکل از نرم افزار HSC مستخرج شده است که برابر 240 kJ/mol - است و آنتالپی تشکیل نیکل چون فلز خالص است برابر صفر می‌باشد. با توجه به منفی تر بودن آنتالپی تشکیل اکسید نیکل نسبت به نیکل فلزی، دمای آدیباتیک اکسید نیکل بیش تر خواهد بود. محاسبات دمای آدیباتیک با کمک نرم افزار HSC انجام شده است.

همانگونه که ملاحظه می‌شود با افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده در منطقه‌ی پایداری اکسید نیکل + نیترات اضافه، در هر دو نوع سوخت، میزان دمای آدیباتیک به شکل تدریجی افزایش پیدا می‌کند. در واقع وجود نیترات اضافه در این منطقه منجر به مصرف گرمای آزاد شده سیستم می‌شود و در نتیجه دمای نهایی سیستم را کاهش می‌دهد. لذا هرچقدر میزان سوخت به اکسید کننده کمتر باشد و میزان نیترات اضافه بیش تر باشد (حرکت به سمت چپ نمودار) دمای آدیباتیک کمتر خواهد بود. در این منطقه با افزایش نسبت

صورت ژل درآید. در این شرایط دمای ژل تا حدود 300°C افزایش می‌یابد که منجر به شروع واکنش می‌گردد. پس از انجام واکنش و ایجاد احتراق، پودرهای تولید شده، جمع آوری شده و با آب مقطر شست و شو می‌شوند تا کاملاً نیترات‌های واکنش داده نشده، در آب حل شوند و از پودر جدا شوند و رنگ محلول باقی مانده کاملاً بی رنگ باشد. سپس پودرها را در آون در دمای 60°C به مدت ۱ ساعت قرار داده تا پودرها خشک شوند.

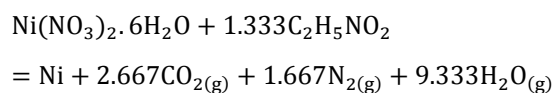
برای بررسی خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی پودر های تولید شده، پودرها نرم ساب شده‌اند. آزمون‌های مشخصه‌یابی (Philips X'pert) XRD با اشعه $\text{Cu (K}\alpha\text{)}$ و آنالیز اندازه ذرات با دستگاه Cordouan مدل Vasco3 انجام شده است.

نتایج و بحث

بررسی‌های ترمودینامیکی

به منظور بهینه‌سازی متغیرهای سنتز احتراقی در محلول برای تولید پودرهای نیکل و اکسید نیکل، از جمله نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O)، محاسبات ترمودینامیکی با هدف محاسبه مقادیر استوکیومتری و محاسبه دمای آدیباتیک سیستم صورت گرفت. برای این منظور، ابتدا واکنش‌ها را نوشته و سپس محاسبات ترمودینامیکی برای بررسی دمای آدیباتیک به کمک نرم افزار HSC نسخه ششم صورت گرفته است. رابطه‌های زیر واکنش‌های انجام شده حین سنتز احتراقی را نشان می‌دهد.

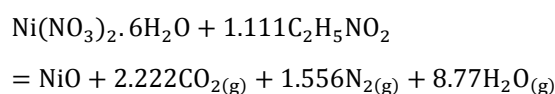
واکنش تولید نیکل با گلايسين:

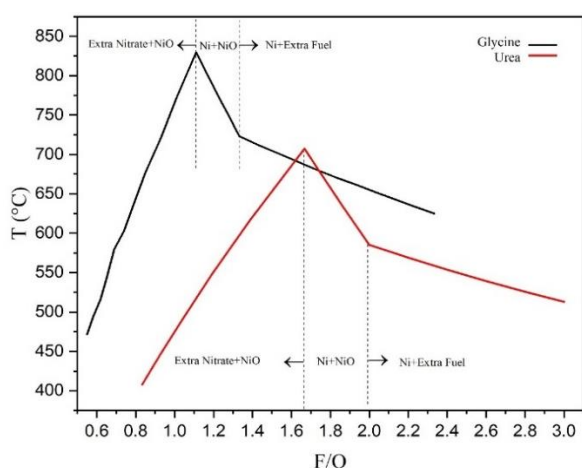


$$\Delta G^\circ = -1543.280 \text{ kJ}$$

(۱)

واکنش تولید اکسید نیکل با گلايسين:





شکل ۱ نمودار ترمودینامیکی تغییرات دمای آدیباتیک بر حسب نسبت سوخت به اکسید کننده در سیستم سنتز نیکل و اکسید نیکل با کمک دو نوع سوخت گلیسین و اوره.

بررسی‌های پراش پرتو X (XRD)

نتایج آزمون‌های XRD از محصولات پودری به دست آمده در نسبت‌های مختلف سوخت گلیسین به اکسید کننده در شکل (۲) نشان داده شده است. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده کم، محصول نهایی اکسید نیکل است که با کاهش بیشتر این نسبت به ۰/۵ پیک‌ها قدری پهن‌تر می‌شوند که احتمالاً ناشی از ریزش شدن اندازه کریستالیت‌هاست. همانگونه که ملاحظه می‌شود در نسبت استوکیومتری تشکیل اکسید نیکل (F/O=۱/۱۱)، محصول غالباً نیکل است، که خلاف انتظار است. علت این اتفاق می‌تواند به دلیل عدم واکنش همه مقادیر نیترات نیکل و یا تجزیه حرارتی بخشی از آن باشد که سبب شده است نسبت سوخت به اکسید کننده در عمل به اندازه لازم برای تولید نیکل فلزی برسد. برای بررسی اثر نسبت سوخت به اکسید کننده‌های بالاتر، نسبت‌های سوخت به اکسید کننده ۲/۶۶ و ۳/۳۲۵ نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در این نسبت‌های سوخت به اکسید کننده محصول نهایی نیکل است. از طرفی با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده به علت کند سوزی واکنش، اکسید نیکل مشاهده می‌شود. این در حالی است که در نسبت ۳/۳۲۵ مدت زمان بیش‌تری نمونه بر روی هیتر باقی می‌ماند و

سوخت به اکسید کننده، از درصد اکسید نیکل در محصول نهایی کاسته و به درصد نیکل افزوده می‌شود.

بیشینه دمای آدیباتیک در نسبت سوخت به اکسید کننده متناظر با استوکیومتری واکنش تشکیل اکسید نیکل است. این نسبت استوکیومتری برای سوخت‌های گلیسین و اوره به ترتیب ۱/۱۱ و ۱/۶۷ است. پس از آن وارد منطقه پایداری همزمان نیکل و اکسید نیکل می‌شویم که همراه با کاهش دمای آدیباتیک سیستم است. با توجه به منفی‌تر بودن آنتالپی تشکیل اکسید نیکل نسبت به نیکل فلزی، دمای آدیباتیک واکنش سنتز اکسید نیکل بیش‌تر خواهد بود. لذا در منطقه مابین اکسید نیکل و نیکل که طبیعتاً هردوی آن‌ها در کنار هم تشکیل می‌شود، انتظار می‌رود با فاصله گرفتن از اکسید نیکل و نزدیک شدن به نیکل فلزی رفته رفته دمای آدیباتیک کاهش یابد.

در نسبت‌های استوکیومتری ۱/۳۳ و ۲ به ترتیب برای سوخت‌های گلیسین و اوره، به صد در صد نیکل فلزی می‌رسد. پس از آن، با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده، وارد منطقه پایداری نیکل و سوخت اضافه می‌شود. حضور سوخت اضافه مشابه نیترات نیکل اضافه به منزله‌ی رقیق کننده عمل کرده و دمای آدیباتیک سیستم را کاهش می‌دهد؛ لذا دمای آدیباتیک با افزایش میزان سوخت اضافه در هر دو نوع سوخت رو به کاهش می‌گذارد.

در واقع دمای آدیباتیک یک تخمین تئوری از دمای واقعی سیستم حین انجام واکنش است. البته قابل ذکر است که شرایط آزمایش هرگز آدیباتیک نیست و لذا دمای واقعی سیستم از دمای محاسبه شده کمتر است. تلفات گرما از طریق خروج گازهای احتراقی، و جداره‌های ظرف، سبب کاهش دمای واقعی سیستم نسبت به مقادیر محاسبه شده خواهد بود. با این وجود، می‌توان انتظار داشت که ارتباط معناداری بین دمای آدیباتیک سیستم و دمای واقعی آن وجود داشته باشد.

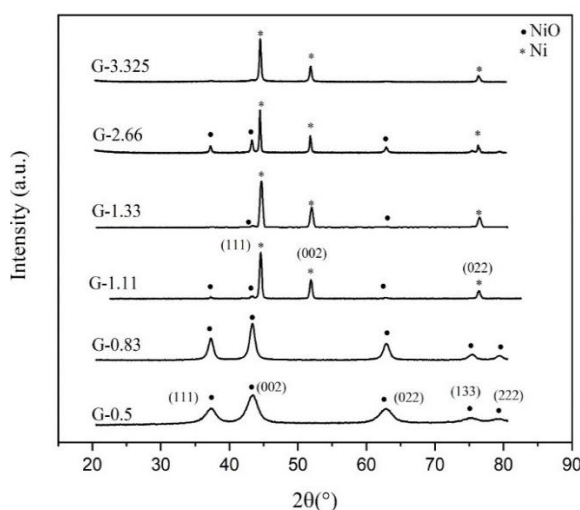
با مقایسه مقادیر ΔG° برای روابط مربوط به واکنش‌ها، مشاهده می‌شود مقادیر ΔG° بسیار نزدیک به هم هستند؛ لذا تمایل ترمودینامیکی واکنش‌ها برای انجام شدن تقریباً یکسان است. بنابراین به نظر می‌رسد تفاوت عملکرد دو نوع سوخت عمدتاً به انرژی فعال سازی و سینتیک سوختن آن‌ها برگردد که ناشی از ساختار شیمیایی و نوع پیوندهای آن‌ها است.

سوخت گلايسين در واقع یک نوع آمینو اسید است که از یک گروه کربوکسیل (-COOH) و یک گروه آمینو (-NH_2) تشکیل شده است. در حالی که سوخت اوره در واقع نوعی آمید است که از دو گروه (-NH_2) متصل شده به یک کربونیل (C=O) تشکیل شده است. همانطور که از ساختار این سوخت‌ها پیدا است، مقدار قطبیت و واکنش پذیری این سوخت‌ها به دلیل نوع گروه‌های عاملی و ساختار شیمیایی کاملاً متفاوت است. لذا میزان احیاکنندگی گلايسين برابر (-9) اوره برابر (-6) است و سینتیک متفاوت آن‌ها در انجام واکنش، می‌تواند در عملکرد آن‌ها حین سنتز مؤثر باشد.

همانگونه که در شکل (۳) ملاحظه می‌شود، با افزایش نسبت سوخت اوره به اکسید کننده، از نسبت ۳ به بالاتر، مقادیری نیکل فلزی در کنار اکسید نیکل به دست آمده است؛ به طوری که در نسبت ۵ تقریباً همه محصول به صورت نیکل فلزی ظاهر شده است.

برای بررسی تأثیر استفاده همزمان از هر دو نوع سوخت بر خواص پودر به دست آمده، فرایند سنتز در سه حالت مختلف با نسبت‌های مساوی از هر دو سوخت گلايسين و اوره، نسبت ۲۵٪ گلايسين - ۷۵٪ اوره، و نسبت ۲۵٪ اوره - ۷۵٪ گلايسين نیز انجام گرفت. برای این منظور، استوکیومتری واکنش‌ها به منظور تولید نیکل فلزی در نظر گرفته شد.

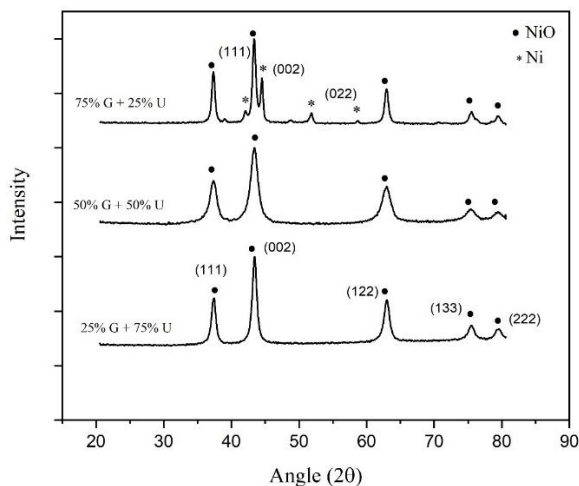
واکنش کامل می‌شود و نیکل خالص تولید می‌گردد. در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده بالاتر از ۱/۳۳ که نسبت استوکیومتری تشکیل نیکل فلزی است، به دلیل زیاد بودن مقدار سوخت که خاصیت احیائی دارد انتظار می‌رود محصول نهایی نیکل باشد. اما با توجه به اینکه ممکن است مقداری از سوخت به طور کامل وارد واکنش با نیترات نشود ملاحظه می‌شود که در این نسبت و حتی نسبت‌های بالاتر (۲/۶۶) هم‌چنان مقادیری اکسید نیکل تشکیل شده است. البته در نسبت ۳/۳۲۵ فقط نیکل قابل تشخیص است.



شکل ۲ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با نسبت‌های مختلف سوخت گلايسين به اکسید کننده

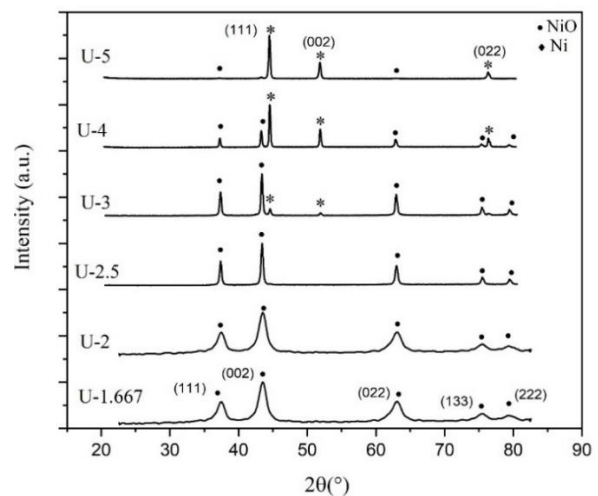
شکل (۳) نتایج XRD حاصل از سنتز پودر با سوخت اوره را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، اوره نسبت به گلايسين خاصیت احیاء کنندگی کمتری از خود نشان داده است؛ به طوری که در نسبت‌های استوکیومتری تشکیل نیکل ($F/O=2$) و حتی نسبت‌های بالاتر از آن ($F/O=3$ و $2/5$)، مقدار نیکل تولید شده کم است. این پدیده می‌تواند ناشی از آن باشد که سوخت اوره نسبت به گلايسين در واکنش‌های سنتز به صورت ناقص مشارکت می‌کند. هر چند تفاوت آن‌ها در میزان واکنش با اکسیژن هوا نیز ممکن است در این پدیده مؤثر باشد.

استوکیومتری واکنش برای تولید نیکل است. این پدیده همانگونه که قبلاً نیز در نتایج حاصل از سنتز با سوخت اوره مشاهده شد، می‌تواند به واکنش پذیری ضعیف‌تر سوخت اوره برگردد. در حالی که با افزایش مقدار سوخت گلايسين به ۷۵ درصد، پیک‌های نیکل نمایان می‌شوند و ذرات نیکل و اکسید نیکل در کنار هم حضور خواهند داشت.



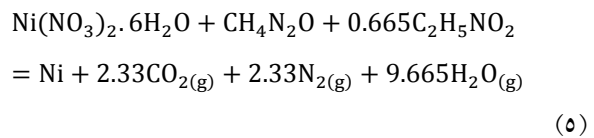
شکل ۴ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با مخلوط سوخت‌های گلايسين و اوره.

محاسبه اندازه کریستالیت پودر سنتز شده برای محاسبه اندازه کریستالیت پودرهای مختلف نیکل و اکسید نیکل سنتز شده در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده از روش‌های ویلیامسون-هال و ریتویلد استفاده شد. رابطه زیر که به رابطه ویلیامسون-هال معروف است، برای تعیین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این رابطه پهنای پیک (β_{tot}) ناشی از ریز شدن اندازه کریستالیت (β_L) و کرنش شبکه (β_e) است که با زاویه پراش و شدت پراش، اندازه کرنش شبکه و اندازه ذرات مرتبط است. مطابق رابطه زیر تغییرات $\beta_{tot} \cos \theta$ بر حسب $\frac{K\lambda}{L}$ خطی است. در این رابطه، θ زاویه براگ، $\frac{K\lambda}{L}$ عرض از مبدا و C_e شیب خط $\beta_{tot} \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ می‌باشد که به کمک آن‌ها مقدار اندازه کریستالیت و کرنش شبکه محاسبه می‌گردد [14].

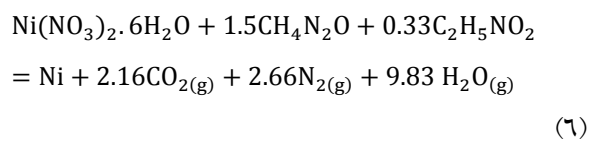


شکل ۳ نمودار XRD برای نمونه‌های پودری سنتز شده با نسبت‌های مختلف سوخت اوره به اکسید کننده

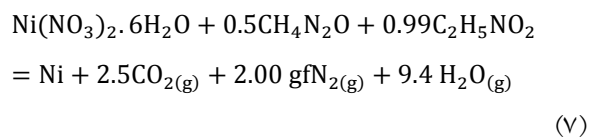
واکنش‌های انجام شده در نسبت استوکیومتری نیکل برای هر دو سوخت اوره و گلايسين با درصدهای مختلف از هر سوخت در زیر نوشته شده است:
۵۰ درصد گلايسين و ۵۰ درصد اوره:



۲۵ درصد گلايسين و ۷۵ درصد اوره:



۷۵ درصد گلايسين و ۲۵ درصد اوره:



شکل (۴) نتایج آزمون XRD این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است در مخلوط سوخت‌ها در نسبت‌های مساوی و نیز نسبت ۲۵ درصد گلايسين-۷۵٪ اوره، تنها اکسید نیکل تولید شده است که بر خلاف

همچنین در هر دو سوخت، پودر نیکل نسبت به اکسید نیکل اندازه کریستالیت بیشتر تری دارد. این در حالی است که اندازه کریستالیت‌های نیکل سنتز شده با هر دو سوخت تقریباً یکسان است. هم‌چنین با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده تا نسبت ۵ در سوخت اوره، اندازه کریستالیت هم در اکسید نیکل و هم نیکل افزایش پیدا می‌کند؛ هر چند به نظر می‌رسد در مقادیر بالای نسبت سوخت به اکسید کننده، اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل رو به کاهش گذاشته است. به طور کلی می‌توان گفت، در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده که همراه با بیشترین دمای آدیاباتیک بوده است، در سوخت گلاسیسین نسبت ۰/۸۳ و سوخت اوره نسبت ۲، اندازه کریستالیت پودر سنتز شده کمینه و برابر ۵ نانومتر است. در شرایطی که دمای آدیاباتیک بیشتر است، احتراق گرمایی بیشتری داشته و سرعت انجام واکنش و کامل شدن واکنش بالاتر است. لذا افزایش دمای آدیاباتیک منجر به کاهش زمان فرآیند می‌گردد. در نتیجه محصولات زمان کمتری را در دمای بالا تجربه می‌کنند و فرصت رشد کمتری می‌یابند.

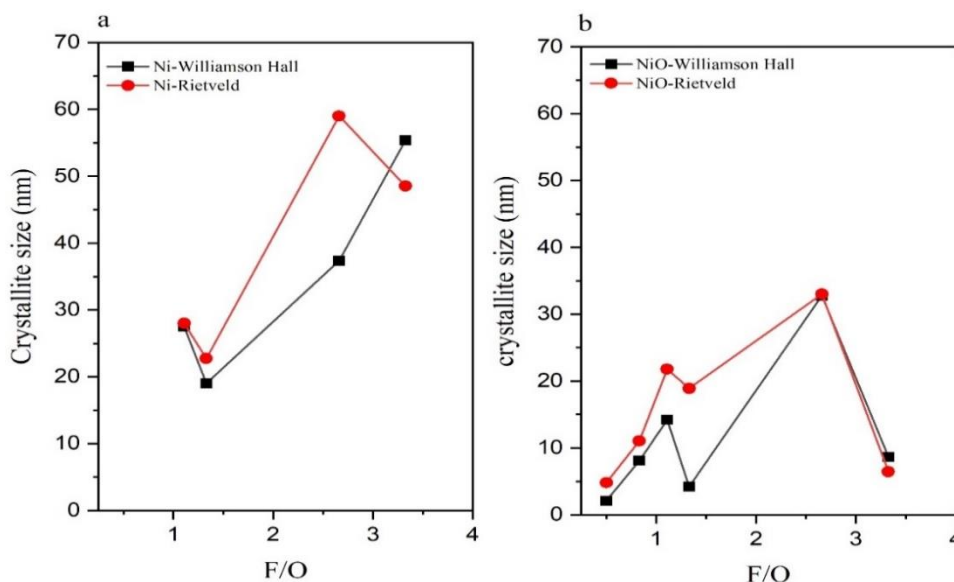
$$\beta_{\text{tot}} = \beta_e + \beta_L = C_e \tan \theta + \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (8)$$

$$\beta_{\text{tot}} \cos \theta = C_e \sin \theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (9)$$

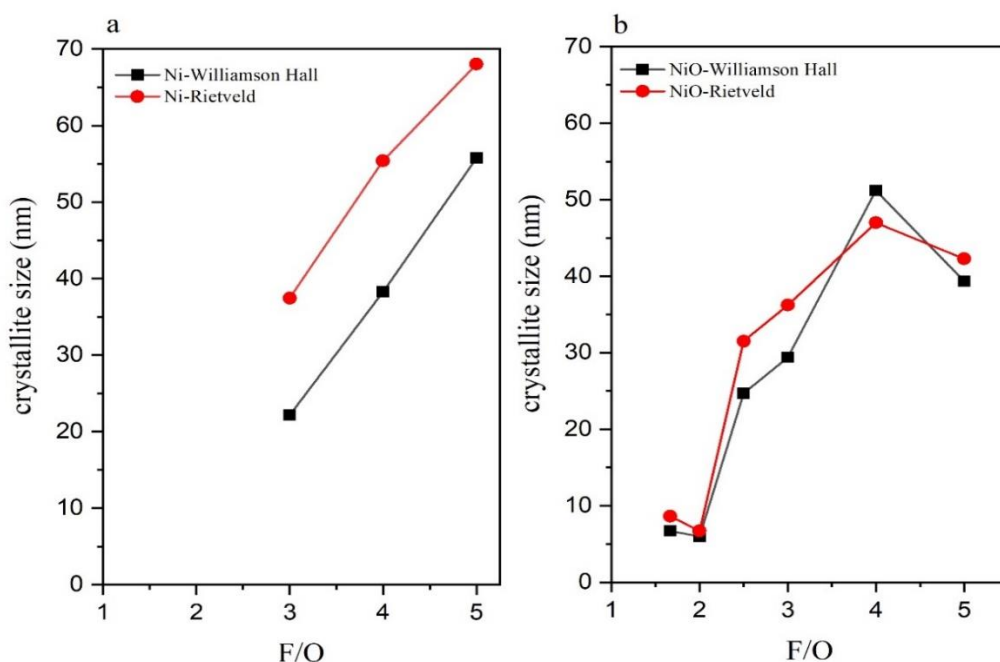
در این روابط، L ، اندازه کریستالیت‌ها، λ طول موج اشعه تابیده شده و K ، فاکتور شکل ذرات است که معمولاً ۰/۸۹ در نظر گرفته می‌شود. رابطه‌ی بالا، خطی است با شیب C_e و عرض از مبدا $\frac{K\lambda}{L}$. حال با رسم این خط و محاسبه‌ی عرض از مبدا، می‌توان مقدار اندازه کریستالیت (L) را محاسبه کرد.

در روش ریتویلد نیز، اساس محاسبات استفاده از روش کمترین مربعات غیر خطی است که نتایج آن با کمک نرم افزار XPert محاسبه شده است.

شکل (۵ و ۶) تغییرات اندازه کریستالیت‌های نیکل و اکسید نیکل به دست آمده به کمک روش ویلیامسون-هال و ریتویلد را نشان می‌دهد که بر حسب نسبت سوخت به اکسید کننده رسم شده است. اندازه کریستالیت اکسید نیکل در نمونه‌های سنتز شده با سوخت گلاسیسین در نسبت‌های بالاتر کمتر از نمونه‌ها اکسید نیکل سنتز شده با سوخت اوره است؛



شکل ۵ تغییرات اندازه کریستالیت نیکل و اکسید نیکل برای سوخت گلاسیسین که به دو روش ویلیامسون-هال و ریتویلد محاسبه شده است. (a) اندازه کریستالیت پودر نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت گلاسیسین، (b) اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت گلاسیسین



شکل ۶ تغییرات اندازه کریستالیت نیکل و اکسید نیکل برای سوخت اوره که به دو روش ویلیامسون-هال و ریتولد محاسبه شده است. (a) اندازه کریستالیت پودر نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت اوره، (b) اندازه کریستالیت پودر اکسید نیکل با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده در سوخت اوره

(شکل ۳)، ملاحظه می‌شود که تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده ۲ و ۲/۵ هنوز اثری از نیکل وجود ندارد و این بدان معناست که تشکیل کامل اکسید نیکل تا نسبت‌های بالاتر ادامه پیدا کرده است. این امر ممکن است به دلیل عدم واکنش مقادیری از سوخت و یا مداخله اکسیژن هوا در حین سنتز باشد. به هر حال، به نظر می‌رسد با توجه به تشکیل کامل اکسید نیکل در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده ۲ و ۲/۵، دمای عملی احتراق در این نسبت‌ها بیشتر از دیگر حالت‌ها باشد. لذا انتظار می‌رود اندازه ذرات پودر سنتز شده در این نسبت‌ها کمتر باشد.

در پودرهای سنتز شده با کمک سوخت گلاسیسین، ملاحظه می‌شود که کمترین اندازه ذرات مربوط به نمونه با نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۸۳ است؛ در حالی که به لحاظ تئوری بیشترین دمای آدیباتیک مربوط به نسبت ۱/۱۱ است. با توجه به نتایج XRD پودر سنتز شده با سوخت گلاسیسین، ملاحظه می‌شود که نسبت ۱/۱۱ همراه با تولید نیکل فلزی بوده است که خلاف استوکیومتری واکنش در این

اندازه ذرات پودر سنتز شده به روش آنالیز اندازه ذرات (PSA)

شکل (۷ و ۸) اندازه ذرات را با تغییرات نسبت سوخت اوره و گلاسیسین به اکسید کننده نشان می‌دهد. کمینه اندازه ذره تولید شده به کمک سوخت گلاسیسین کمتر از کمینه‌ی اندازه ذره تولید شده با سوخت اوره است. علت این پدیده به بیش‌تر بودن دمای آدیباتیک در سنتزهای صورت گرفته با سوخت گلاسیسین برمی‌گردد. همانگونه که اشاره شد، افزایش دمای آدیباتیک می‌تواند منجر به افزایش سرعت احتراق و نیز افزایش سرعت آزاد شدن گازهای احتراقی و در نتیجه پراکنده شدن ذرات پودری گردد. لذا در این شرایط زمان برای رشد و به هم پیوستن و آگلومره شدن ذرات کمتر است.

همانگونه که ملاحظه می‌شود، کم‌ترین اندازه ذرات در سوخت اوره به نسبت سوخت به اکسید کننده ۱/۶۶۷ تا ۳ بر می‌گردد؛ در حالی که در حالت تئوری بیش‌ترین دمای آدیباتیک برای نسبت ۱/۶۶۷ است. با توجه به نتایج XRD

جدول (۲) تغییر اندازه ذرات با تغییر درصد سوخت گلیسین و اوره را نشان می‌دهد. در استفاده هم زمان از هر دو سوخت، نمونه‌ی سنتز شده با ترکیب ۷۵٪ گلیسین و ۲۵٪ اوره (U+۲۵٪G+۷۵٪) دارای کمترین اندازه ذره است که به دلیل بالا بودن درصد گلیسین و به تبع آن بالا بودن دمای آدیاباتیک است.

جدول ۲ تغییر اندازه ذرات برای نمونه‌های سنتز شده با دو سوخت گلیسین و اوره به صورت هم زمان

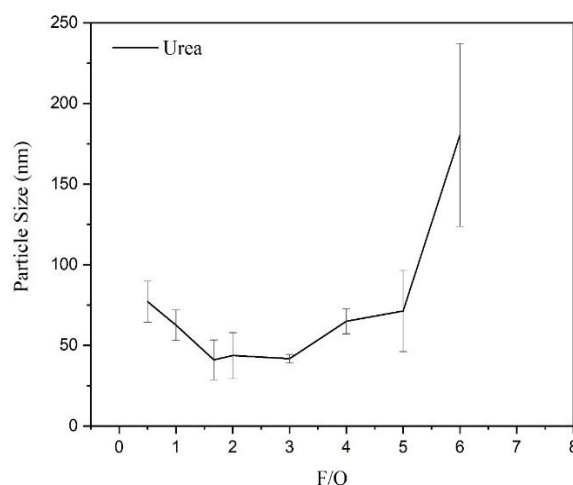
کد نمونه	اندازه ذرات (nm)
U+۵۰٪G+۵۰٪	$73/89 \pm 21/1$
U+۷۵٪G+۲۵٪	$54/01 \pm 4/5$
U+۲۵٪G+۷۵٪	$28/54 \pm 2/79$

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

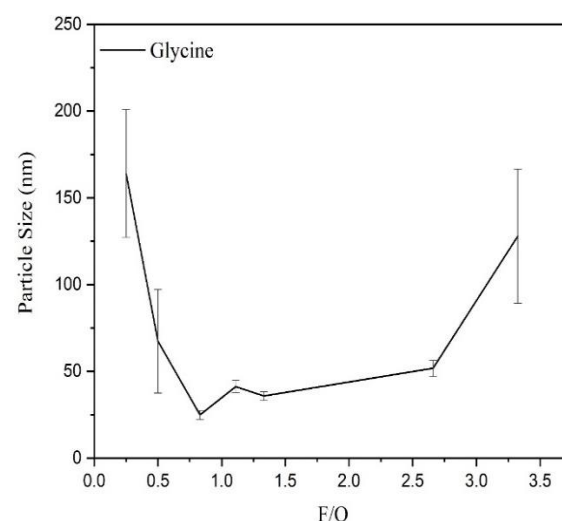
شکل (۹-الف) نشان دهنده‌ی ریزساختار به هم پیوسته و شبکه‌ای نمونه‌ی G-۰/۸۳ است. این نمونه متشکل از اکسید نیکل و مقدار محدودی نیکل است که رنگ نیکل به علت سنگین تر بودن این فلز، سفید رنگ است. همانطور که مشاهده می‌شود به علت بالا بودن دمای احتراق در این روش سنتز، ذرات آگلومره شده و به یکدیگر چسبیده‌اند. وجود حفرات زیاد به علت خروج گازهای احتراقی است که مورفولوژی آن‌ها را متخلخل کرده است.

شکل (۹-ب) ساختار نمونه‌ی G-۳/۳۲۵ را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از XRD نشان داد این نمونه حاوی ۱۰۰٪ نیکل است. مورفولوژی این ذرات به نسبت نمونه‌ی G-۰/۸۳ کاملاً متفاوت است. اندازه ذرات نیکل درشت است و ذرات به یکدیگر زیتر شده‌اند. علت بزرگ بودن ذرات در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی بالا، کم بودن دمای آدیاباتیک است که منجر به افزایش زمان احتراق و درشت شدن اندازه ذرات شده است. در واقع هنگامی که دمای آدیاباتیک کم است، سرعت انجام واکنش کندتر است و لذا

نسبت است. علت آن می‌تواند به مشارکت ناقص نیترا نیکل در واکنش و یا تجزیه حرارتی آن برگردد. به هر حال، این بدان معناست که در عمل بیشترین دمای احتراق در این نسبت حاصل نشده است. با توجه به این که در نسبت ۰/۸۳، محصول سنتز کاملاً اکسید نیکل است، می‌توان نتیجه گرفت بیشترین دمای احتراق نیز مربوط به این نسبت بوده است. لذا در این نسبت، کمترین اندازه ذرات پودر حاصل شده است.

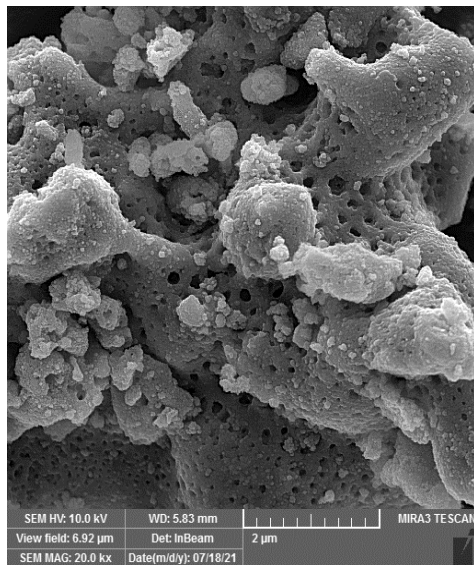


شکل ۷ تغییر اندازه ذرات پودرهای سنتز شده با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده برای دو نوع سوخت اوره.

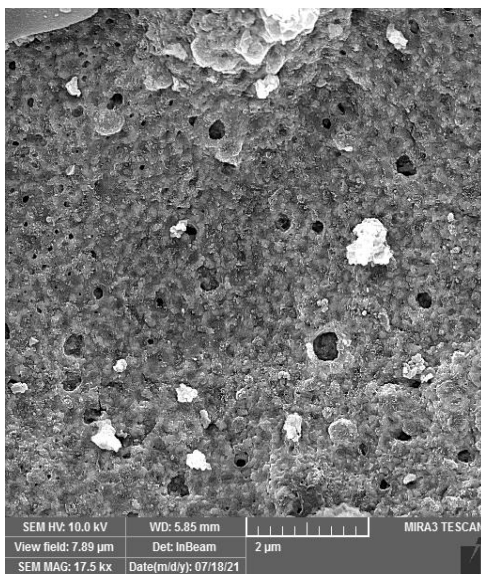


شکل ۸ تغییر اندازه ذرات پودرهای سنتز شده با تغییر نسبت سوخت به اکسید کننده برای دو نوع سوخت گلیسین

می‌دهد که ذرات آگلومره شده و بسیار متخلخل را نشان می‌دهد.



(الف)



(ب)

شکل ۹ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده با گلاسیسین (الف) نمونه‌ی

G-۰/۸۳ و (ب) G-۳/۳۲۵

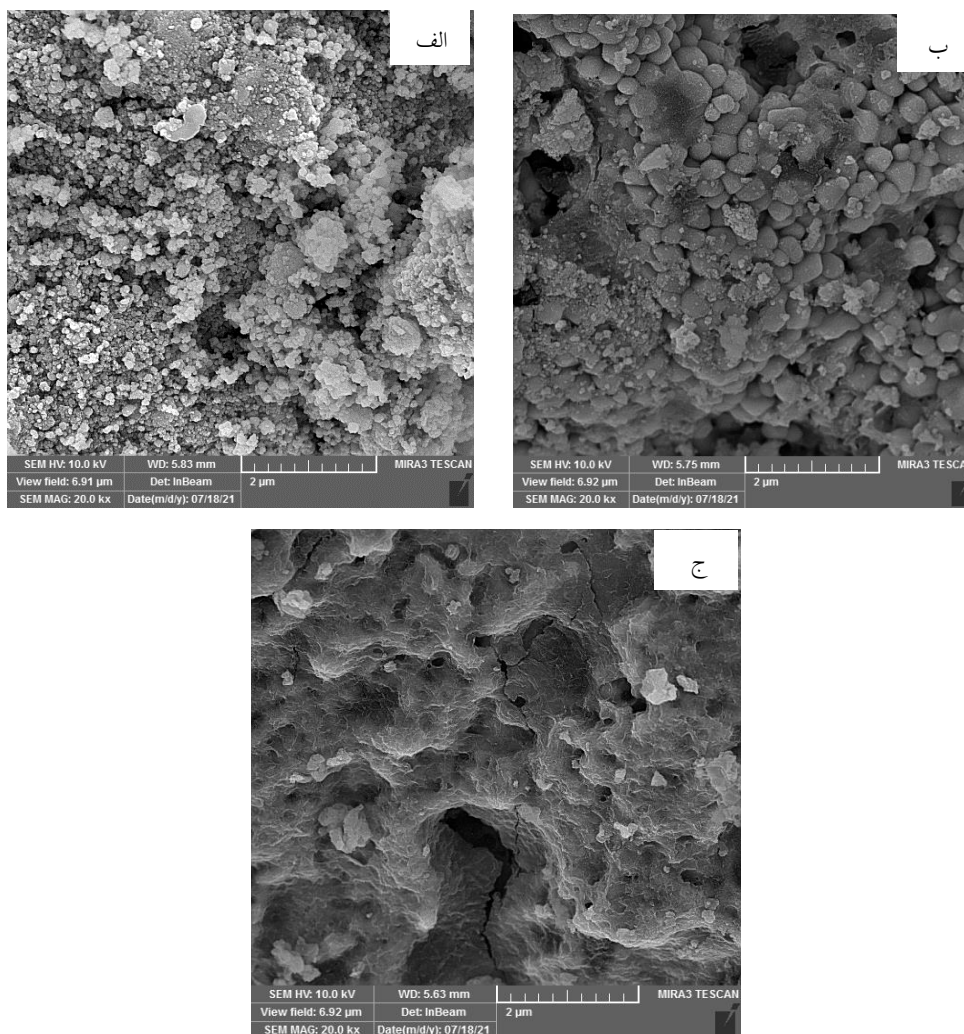
ذرات تشکیل شده زمان بیشتری را در دمای بالا تجربه می‌کنند که این امر منجر به رشد ذرات و درشت شدن آن‌ها و هم‌چنین آگلومره شدن آن‌ها می‌گردد. پایین بودن نقطه‌ی ذوب نیکل (1455°C) نسبت به اکسید نیکل (600°C) باعث شده است ذرات پودر سنتز شده در این حالت بیش از نمونه‌های اکسید نیکل زیتتر گردند. مضافاً با کند شدن انجام واکنش، سرعت تولید گازهای احتراق کاهش یافته که به نوبه‌ی خود تخلخل محصول را کاهش می‌دهد. لذا حجم حفرات در این نمونه به نسبت نمونه‌ی G-۰/۸۳ بسیار کم‌تر است.

شکل (۱۰-الف) تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ی U-۲ را نشان می‌دهد. نتایج XRD این ذرات نشان داد محصول نهایی این نمونه اکسید نیکل است. اندازه ذرات سنتز شده در این نمونه نسبت به نمونه‌ی G-۰/۸۳ قدری درشت‌تر است (شکل ۷). با این وجود تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که میزان تخلخل در نمونه‌ی U-۲ بیش‌تر است که منجر به افزایش سطح ویژه آن می‌گردد. علت تخلخل بالاتر موجود در این نمونه، زیادتر بودن مول گازهای احتراقی تشکیل شده در حین سنتز با اوره است.

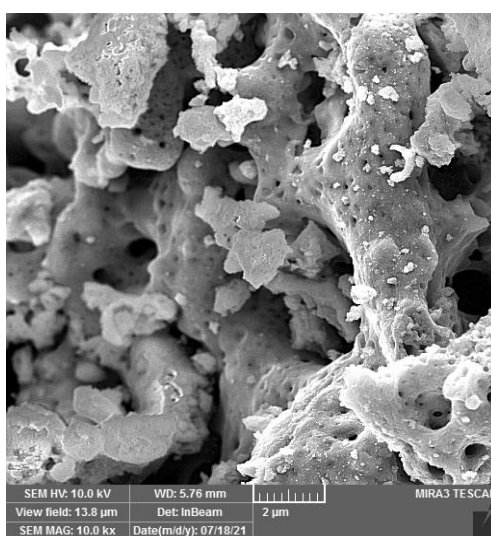
شکل (۱۰-ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ی U-۴ را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز XRD این نمونه نشان داده است که این نمونه از نیکل و اکسید نیکل در کنار هم تشکیل شده است.

شکل (۱۰-ج) ساختار نمونه‌ی U-۶ را نشان می‌دهد. این نمونه با مقدار بالایی از سوخت سنتز شده است. مورفولوژی ذرات نیکل در این نمونه، کاملاً با ذرات نیکل در نمونه‌های G-۳/۳۲۵ و U-۴ متفاوت است.

شکل (۱۱) نمونه‌ی سنتز شده با هر دو سوخت گلاسیسین با نسبت ۷۵٪ و اوره ۲۵٪ (U-۷۵/G-۲۵) را نشان



شکل ۱۰ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده با اوره (الف) نمونه‌ی U-۲، (ب) U-۴ و (ج) U-۶



شکل ۱۱ تصاویر FESEM نمونه‌ی سنتز شده برای استوکيومتری نیکل با نسبت ۷۵٪ گلايسين و ۲۵٪ اوره

نتیجه‌گیری

و ۳-U دارای کمترین اندازه ذره بوده است که کمینه آن به ۴۱ nm رسیده است.

۳. در هر نمونه با افزایش نسبت سوخت به اکسید کننده، نسبت نیکل به اکسید نیکل در محصول سنتز شده افزایش می‌یابد. در استفاده از سوخت گلايسين، نیکل تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی پایین‌تر از مقدار استوکیومتری تشکیل شده است. در حالی که در استفاده از سوخت اوره، تشکیل اکسید نیکل تا نسبت‌های سوخت به اکسید کننده‌ی بالاتر از مقدار استوکیومتری مشاهده شده است.

۴. برای بررسی اثر استفاده هم زمان از هر دو نوع سوخت اوره و گلايسين، نسبت‌های مساوی سوخت گلايسين و اوره، ۷۵٪ اوره و ۲۵٪ گلايسين و نیز ۷۵٪ گلايسين و ۲۵٪ اوره مورد استفاده قرار گرفت. اندازه ذرات بدست آمده از این شرایط به ترتیب ۷۳، ۵۴ و ۲۸ nm بود. در نسبت‌های مساوی و نیز ۷۵٪ اوره و ۲۵٪ گلايسين، محصول نهایی اکسید نیکل است. این در حالی است که در نسبت ۷۵٪ گلايسين و ۲۵٪ اوره، محصول کامپوزیت نیکل-اکسید نیکل است.

مخلوط پودری نانو ذره‌ی Ni-NiO به روش سنتز احتراقی در محلول با کمک دو نوع سوخت گلايسين و اوره تولید شد. پودر به دست آمده از لحاظ فیزیکی و مورفولوژیکی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت که نتایج آن به شرح زیر می‌باشد:

۱. تأثیر دو نوع سوخت مختلف اوره و گلايسين و نسبت سوخت به اکسید کننده که از عوامل مؤثر در سنتز احتراقی در محلول است، مورد بررسی قرار گرفت. با انجام محاسبات ترمودینامیکی و مقایسه‌ی آن با نتایج اندازه ذرات، مشاهده شد با افزایش دمای آدیباتیک، اندازه ذرات پودر حاصله کاهش یافته است. پودرهای سنتز شده با سوخت گلايسين نسبت به سوخت اوره، دمای آدیباتیک بیشتری داشته و لذا اندازه ذرات کمتری از خود نشان داده است.

۲. نتایج نشان داد از بین نمونه‌های سنتز شده در نسبت‌های مختلف سوخت گلايسين به اکسید کننده، نمونه‌ی ۰/۸۳-G دارای کمترین اندازه ذره است که مقدار آن برابر ۲۴ nm می‌باشد. هم‌چنین در نسبت‌های مختلف سوخت اوره به اکسید کننده، مشاهده شد نمونه‌های U-۱/۶۶۷، U-۲

مراجع

1. Rahim, M. A. A., Hameed, R. M. A., Khalil, M. W., "Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium", *J. Power Source*, Vol. 134, pp. 160-169, (2004), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.034>.
2. Zhao, Y., Zhan, L., Tian, J., Nie, S., Ning, Z., "MnO₂ modified multi-walled carbon nanotubes supported Pd nanoparticles for methanol electro-oxidation in alkaline media", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 10522-10526, (2010).
3. Nozad, A., Shahrokhian, S., Asgari, M., Ghannadi, M., Irannejad, L., Khanchi, A., "Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel electrode modified by nickel dimethylglyoxime complex in alkaline medium", *J. Power Source*, Vol. 144, pp. 21-27, (2005), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.017>.
4. Yuan, F., Ni, Y., Zhang, L., Yuan, S., Wei, J., "Synthesis, properties and applications of flowerlike Ni-NiO composite microstructures", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 1, pp. 8438-8444, (2013).
5. Alnarabiji, M. S., Tantawi, O., Ramli, A., Zabidi, N. A. M., Ben Ghanem, O., Abdullah, B., "Comprehensive

- review of structured binary Ni-NiO catalyst: Synthesis, characterization and applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol. 114, pp. 109326, (2019).
6. Wu, H., Wu, G., Wu, Q., Wang, L., "Facile synthesis and microwave absorbability of C@ Ni-NiO core-shell hybrid solid sphere and multi-shelled NiO hollow sphere", *Mater. Charact.*, Vol. 97, pp. 18-26, (2014).
 7. Spinner, N., Mustain, W. E., "Electrochimica Acta Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electrocatalytic oxidation of methanol", *Electrochim. Acta*, Vol. 56, pp. 5656-5666, (2011), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.023>.
 8. Yu, J., Ni, Y., Zhai, M., "Simple solution-combustion synthesis of Ni-NiO @ C nanocomposites with highly electrocatalytic activity for methanol oxidation", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 112, pp. 119-126, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.022>.
 9. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Manukyan, K. V., "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials", *Chem. Rev.*, Vol. 116, pp. 14493-14586, (2016), <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.
 10. Mukasyan, A. S., Dinka, P., "Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials", *International Journal Self-Propagating High-Temperature Synth.*, Vol. 16, pp. 23-35, (2007), <https://doi.org/10.3103/s1061386207010049>.
 11. Novitskaya, E., Kelly, J. P., Bhaduri, S., Graeve, O. A., "A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics", *Int. Mater. Rev.*, Vol. 66, pp. 188-214, (2021).
 12. Toniolo, J. C., Bonadiman, R., Oliveira, L. L., Hohemberger, J. M., Bergmann, C. P., "Synthesis of nanocrystalline nickel oxide powders via glycine- nitrate synthesis of nanocrystalline nickel oxide powders via glycine- nitrate combustion", *South. Braz. J. Chem.*, Vol. 13, pp. 53-63, (2005).
 13. Jung, C. H., Jalota, S., Bhaduri, S. B., "Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere", *Mater. Lett.*, Vol. 59, pp. 2426-2432, (2005), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.021>.
 14. Mote, V. D., Purushotham, Y., Dole, B. N., "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles", *J. Theor. Appl. Phys.*, Vol. 6, pp. 1-8, (2012).

The morphology of nano-composite powder of Ni-NiO produced by solution combustion synthesis method

Mahla Sarfaraz¹ Mostafa Mirjalili²
Abdolkarim Sajjadi³ Jalil Vahdati-Khaki⁴
Hamid-Reza Azimae⁵

1- Introduction:

The Ni-NiO electrocatalysts are widely used for fuel cells applications. The morphology, physical, and electrochemical properties of the mentioned electrocatalysts are highly influenced by the synthesis method. Solution combustion synthesis (SCS) technique is one of the specific synthesis methods in which the occurrence of an exothermic and self-propagating reaction during synthesis procedure leading to the production of nanoscale powder(s). In fact, this reaction happens between an oxidizer and a fuel in a short period of time. In this work, the synthesis of Ni and NiO via SCS was carried out with two different fuels of glycine and urea, and the effect of fuel to oxidizer (F/O) ratio on the properties of synthesized powders was investigated. In addition, the effect of adiabatic temperature on the particle size of powders and composition of the final product was assessed.

2- Experimental

To synthesize the Ni and NiO powders, the certain amounts of Ni (NO₃)₂·6H₂O and fuel (glycine and urea) were dissolved in 5 mL distilled water and stirred for 20 min. Afterwards, the solution was placed on a hot plate to form a gel. After water was evaporated completely, the combustion process was ignited. When the combustion process was completed, the final powder was rinsed with distilled water for several times. Finally, the powder was dried at 60 °C in the oven for 1 h.

3- Results and discussion

Fig. 1 shows the variation of adiabatic temperature versus the F/O ratio for two different fuels of glycine and urea. As it can be seen, the adiabatic formation temperature of NiO is higher than Ni because of its more negative enthalpy of formation. The maximum adiabatic temperature is obtained at the F/O=1.11 and

F/O=1.667 for samples synthesized by glycine and urea, respectively.

Figure. 2 shows the XRD patterns of the samples synthesized by glycine in different F/O ratios. As illustrated, the final product is Ni at F/O=1.11. The reductive condition of synthesis by urea is less than glycine resulting in the formation of NiO at F/O=2, 2.5 and 3. At F/O=3, Ni particles have formed. The quantity of Ni increases by increasing F/O ratio.

Figure. 3 shows the particle size of samples synthesized by glycine and urea at different F/O ratios. As indicated, the minimum particle size has achieved when the adiabatic temperature is increased. The higher adiabatic temperature causes the higher rate of combustion and thus the produced particles do not expose to the enhanced temperatures for long time and do not grow. Moreover, the rate of gas production increases when the adiabatic temperature is high enough. As a result, the particles are scattered and do not agglomerate.

4-Conclusion

The powder mixture of Ni-NiO was produced by solution combustion synthesis method using glycine and urea as fuels. The composition and morphology of the product was investigated. Calculation of the adiabatic temperature and comparison of it with the particle size results revealed that the particle size decreases when the adiabatic temperature is increased. Particle size of the samples synthesized by glycine was measured to be less than the specimens synthesized by urea, due to the relatively higher adiabatic temperature. Increasing the fuel to oxidizer ratio resulted in the formation of Ni particles due to the more reductive condition.

¹ M.Sc. Student, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

² Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad. Email:mirjalili@um.ac.ir.

³ Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

⁴ Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

⁵ M.Sc. Student, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

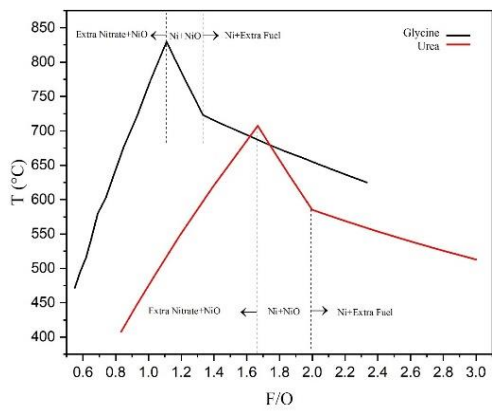


Figure. 1 The variation of adiabatic temperature versus F/O ratio for the synthesis process conducted by glycine and urea as fuels

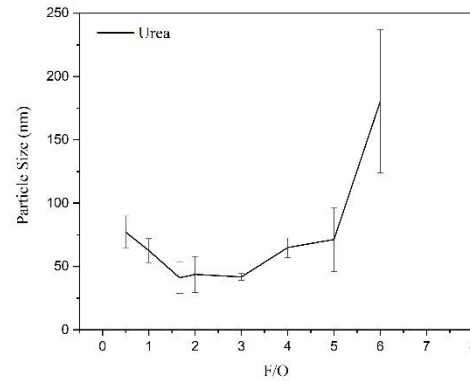
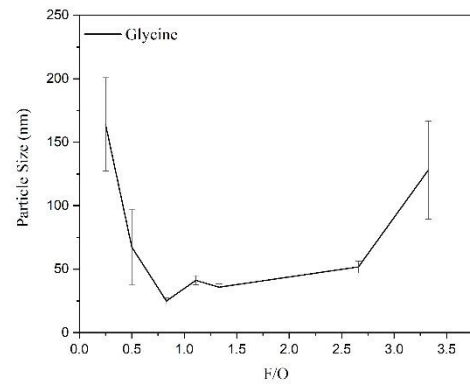


Figure. 3 The particle size of samples synthesized by (a) glycine and (b) urea at various F/O ratios.

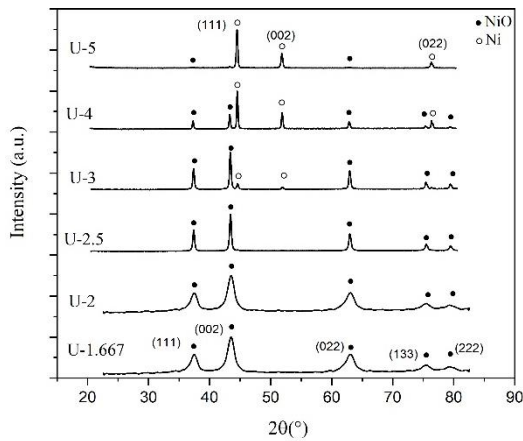
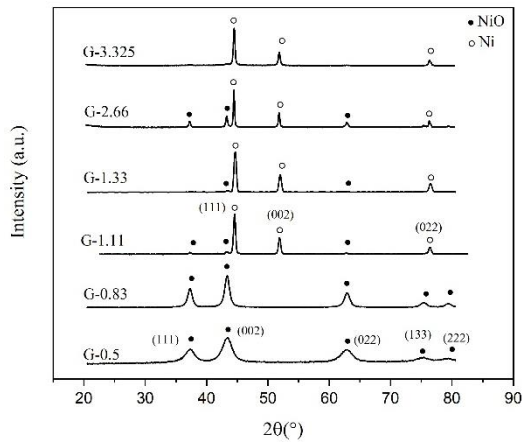


Figure. 2 XRD patterns for samples synthesized by (a) glycine and (b) urea in various F/O ratios.