



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هشتم، شماره‌ی ۳۲
پاییز ۱۳۹۶، صفحات ۴۵-۴۱

تهیه نانو ذرات نیکل توسط احیای کاتالیست مستعمل بازیافت شده از فرآیند هیدروژناسیون روغن گیاهی

بهرام کیوانی

گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

Email: bkeyvani@iau.ac.ir

کبری برج ساز

گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

فهیمه احمدی

گروه شیمی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

سعید کاویانی

گروه مهندسی مکانیک، واحد تهران، تهران، ایران

چکیده

در این کار تحقیقی نانو ذرات نیکل به روش کاهش شیمیایی با کنترل اندازه ذرات تهیه شده است. ماده اولیه این سنتز نیکل کلرایدی است که از بازیافت کاتالیست استفاده شده در روغن گیاهی بدست آمده است. ساختار کریستالی نانو ذرات تهیه شده به وسیله پراش اشعه ایکس بررسی شد. مورفولوژی و اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد. در این کار تحقیقی نانو ذرات کروم خالص با اندازه کم تر از ۲۰ نانومتر سنتز شده است. نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر روی نانو ذرات نشان داد دمای ۲۵ درجه سلسیوس مطلوب ترین دما برای ساخت نانو ذرات نیکل است.

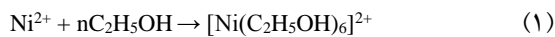
کلید واژه: نانو ذرات نیکل، کاتالیست مستعمل، کاهش شیمیایی، بازیافت.

مقدمه

امروزه استفاده از کاتالیزورها در صنایع مختلف مانند پتروشیمی، تولید روغن‌های گیاهی، تولید کودها و در صنایع دیگر رو به افزایش است. در استفاده از این کاتالیزورها تنها سطح فلز وارد واکنش‌های کاتالیزوری می‌شود و پس از غیرفعال شدن سطح، فلز مورد نظر عملاً بدون استفاده می‌ماند. این در حالی است که مواد فعال کاتالیزگرهایی مانند نیکل، وانادیوم، کبالت، مولیبدن و غیره دارای قیمت بالایی است. بنابراین بازیافت فلزات از این کاتالیزورها و استفاده از محصولات بدست آمده به صورت نانو از نظر اقتصادی اهمیت زیادی دارد [۱]. از طرفی سنتز نانو ذرات فلزی یا اکسید فلزی به دلیل خواص غیر معمول و طیف وسیع کاربردهایشان در دهه‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

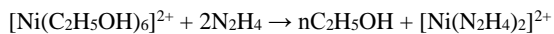
شکل و اندازه نانو ذرات بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی این موارد بسیار تاثیر گذار است از این رو استفاده از روش‌هایی با تولید نانو ذرات یک دست و با اندازه قابل کنترل دارای اهمیت می‌باشد [۲-۳]. در تهیه نانو ذرات نیکل روش‌های متعددی مانند سیستم میکروامولسیون [۴-۵]، روش سونوشیمی [۶]، هیدروترمال [۷-۸]، پروسه پلی‌ال [۹-۱۰]، روش سل-ژل [۱۱-۱۲]، تجزیه در اثر حرارت لیزر [۱۳] و غیره گزارش شده است. استفاده از نمک‌های فلزاتی مانند نیکل و فعال‌سازی آن‌ها در اتمسفر احیایی از مهم‌ترین روش‌های تهیه صنعتی نانو ذرات نیکل می‌باشد [۱۴-۱۵] که یکی از این روش‌ها استفاده از احیای هیدرازین می‌باشد. این روش به دلیل ساده بودن و امکان کنترل شکل و اندازه نانوذرات حاصل همچنین به دلیل اینکه از نظر هزینه و زمان مقرون به صرفه می‌باشد، روشی مناسب جهت سنتز نانو ذرات نیکل محسوب می‌شود [۱۸-۱۷]. از نانو ذرات نیکل می‌توان به طور بالقوه در طیف گسترده‌ای از زمینه‌ها مانند ذخیره‌سازی مغناطیسی، مایع مغناطیسی، تشخیص پزشکی، رنگ، پلیمر، باتری‌های قابل شارژ، اپتوالکتریک، رسانه ضبط مغناطیسی، سیستم تحویل

دارو و در کاتالیست استفاده نمود [۲۰-۱۸]. پوشش‌های نانو ساختار نیکل به دلیل سختی بالا، مقاومت عالی در برابر سایش و مقاومت در برابر خوردگی کاندیدی مناسب برای پوشش‌های محافظ محسوب می‌شود. ویژگی خاص این نانو ذرات مانند فعالیت کاتالیستی، گزینش پذیری و پایداری نانو کاتالیست نیکل منجر به افزایش پژوهش این نانو ذرات به عنوان کاتالیست در صنایع شیمیایی شده است [۱۹-۱۶]. در سال ۲۰۱۴ پژوهش‌گران بر روی سنتز و بررسی خواص نانو ذرات نیکل متمرکز شدند. در این مطالعه نانو ذرات نیکل با استفاده از روشی ساده و کم هزینه سنتز شد. در واقع از کلسینه نمودن استات نیکل با پلی وینیل پیرولیدین نانو ذرات نیکل با اندازه تقریبی ۳۰ نانومتر به دست آمد [۲۰]. سنتز نانو ذرات نیکل و هیدروکسید نیکل به روش کاهش شیمیایی در سال ۲۰۱۴ بررسی شد. در این مطالعه نانو پودرهای نیکل از طریق واکنش یون‌های نیکل با هیدرازین هیدرات در pH معین انجام شد [۲۱]. نانو ذرات نیکل با اندازه کریستالی ۳۰ نانومتر به روش کاهش شیمیایی در سال ۲۰۱۵ با موفقیت سنتز شد. در این سنتز نانو ذرات از واکنش نمک نیکل با هیدرازین هیدرات در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و با استفاده از نگهدارنده اتیلن دی‌آمین بدست آمد [۲۲]. نانو ذرات نیکل با استفاده از واکنش درون مولکولی کمپلکس نیکل هیدرازین در حالت جامد و در دمای محیط در سال ۲۰۱۶ تهیه شد. ابتدا کمپلکس نیکل هیدرازین از واکنش نیکل سولفات با هیدرازین تشکیل شد سپس نانو ذرات نیکل فلزی از واکنش کمپلکس نیکل با سدیم آلکوکسیدها به عنوان عامل کاهنده، در حالت جامد و در دمای محیط تشکیل شد. در این سنتز از کمپلکس حاوی یون نیکل به عنوان اکسنده و از آلکوکسیدها به عنوان کاهنده استفاده شده است. نتایج نشان داد با استفاده از این روش نانو ذرات با توزیع اندازه ذره بین ۱۰ تا ۷۵ نانومتر سنتز شد [۲۳]. روش کاهش شیمیایی برای سنتز نانو پودرهای نیکل با استفاده از هیدرازین هیدرات به عنوان عامل کاهنده و نیکل کلراید و پلی‌وینیل پیرولیدین به عنوان نگهدارنده



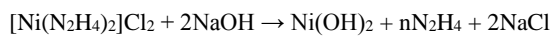
این محلول به محلول حاوی هیدرازین و سود اضافه می شود (واکنش ۲) و محلول از آبی به بنفش پررنگ تغییر رنگ می دهد. زیرا ابتدا کمپلکس های نیکل هیدرازین تشکیل می شود.

(۲)

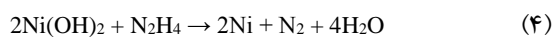


سپس محلول به سبز پر رنگ تغییر رنگ می دهد و نیکل (II) هیدروکسید مطابق واکنش ۳ تشکیل می شود.

(۳)



این محلول عامل محافظی است که از تراکم ذرات جلوگیری می کند. نهایتاً محلول ابتدا به خاکستری و سپس به مشکی تغییر رنگ می دهد و کاهش دوباره هیدرازین اتفاق می افتد و $\text{Ni}(\text{OH})_2$ طبق واکنش ۴ تبدیل به نیکل می شود.



هیدرازین عامل کاهنده ای است که قابلیت کاهندگی آن با مقدار pH محلول تغییر می کند در یک واسطه بازی N_2H_4 به آسانی به N_2 اکسید می شود. در طول آزمایش تشکیل نانو ذرات نیکل با تغییر رنگ سیستم بعد از اضافه کردن هیدرازین قابل شناسایی است. به طور پیوسته گاز N_2 از تجزیه هیدرازین آزاد می شود. از این رو نیازی به ورود گاز ازت برای انجام واکنش نمی باشد و خلوص نانو ذرات تشکیل شده نیز به دلیل انجام واکنش تحت اتمسفر خنثی می باشد. گاز نیتروژن تولید شده منجر به افزایش حجم مواد واکنش دهنده می شود. تجزیه کامل هیدرازین و تشکیل نشدن اضافی گاز نیتروژن کامل شدن واکنش را نشان می دهد. در این تحقیق سنتز نمونه ها در سه دمای مختلف ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد به منظور اثر دما انجام گرفت. شکل (۱) الگوی XRD نانو ذرات نیکل تهیه شده با کارت شماره ۰۴-۰۸۵۰ و با استفاده از پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)

استفاده شد. واکنش با نسبت ۱۳ به ۱ و ۲۰ به ۱ از هیدرازین به نیکل کلراید با ثابت نگه داشتن سدیم هیدروکسید و اتیلن گلایکول انجام شد. آنالیز تصاویر SEM نشان داد نانو ذرات تک شکل کروی بین ۲ تا ۱۳ نانومتر سنتز شد [۲۴]. در این کار تحقیقی از روش کاهش شیمیایی برای سنتز نانو ذرات نیکل استفاده شد. نیکل کلراید به عنوان ماده اصلی در این سنتز از بازیافت کاتالیست مستعمل بدست آمد و نانو ذرات کروی خالص و منوسایز سنتز گردید.

مواد و روش ها

- مواد شیمیایی و دستگاه ها

نانو ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (HITACHI مدل S-4160) تعیین شد و از پراش اشعه ایکس (PHILIPS مدل PW1800) برای تعیین اندازه مواد استفاده شد. در این تحقیق از سدیم هیدروکسید، متانول با خلوص ۹۹ درصد و هیدرازین تهیه شده از شرکت مرک استفاده شد. نیکل کلراید از کاتالیزگر استفاده شده در روغن گیاهی بازیافت شد.

- روش تهیه نانو ذرات نیکل از کاتالیست مستعمل

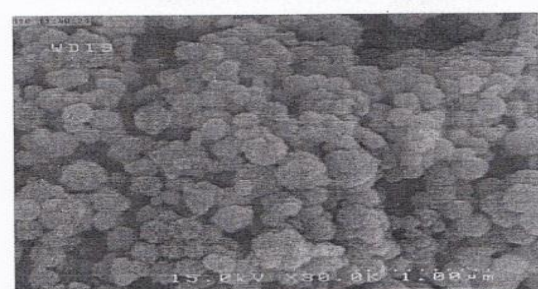
برای تهیه نانو ذرات نیکل، ۴ گرم کلرید نیکل بازیافت شده از کاتالیست مستعمل در ۲۵-۳۰ میلی لیتر متانول حل شد و سپس ۶ گرم هیدرازین و ۱۰ گرم سود و مقدار کافی آب مقطر به آن اضافه گردید. واکنش برای چندین ساعت در دمای اتاق همزده شد تا زمانی که هیچ حبابی مشاهده نشد. نانو ذرات نیکل سیاه حاصل با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد، یکبار نیز با الکل مطلق شسته شد تا ذرات در الکل حفظ شوند. نانو ذرات در دمای محیط خشک و جمع آوری گردیدند.

یافته ها و بحث

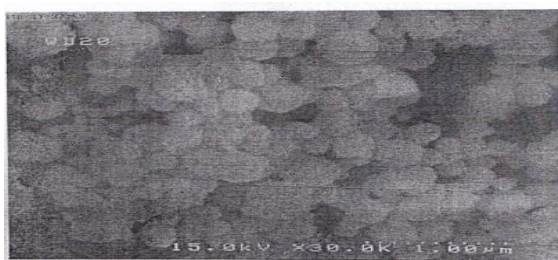
در سنتز نانو ذرات نیکل مطابق واکنش ۱ هنگامی که نیکل کلراید به الکل اضافه می شود محلول سبز رنگی تشکیل می شود و نیکل کلراید در الکل حل می گردد.



شکل ۲: تصویر SEM نانو نیکل سنتز شده در دمای ۲۵°C



شکل ۳: تصویر SEM نانو نیکل سنتز شده در دمای ۴۰°C



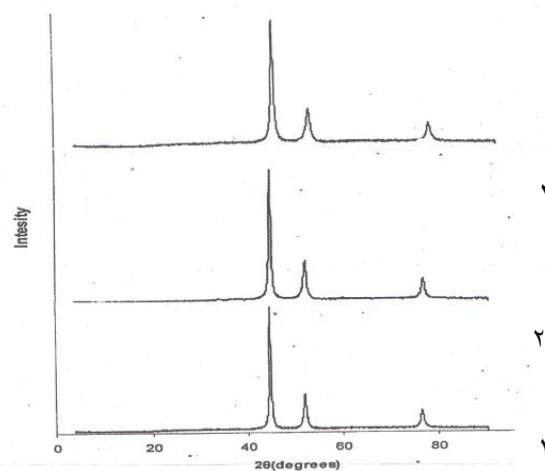
شکل ۴: تصویر SEM نانو نیکل سنتز شده در دمای ۶۰°C

در محدوده ۲θ از شماره ۱ تا ۳ در دماهای به ترتیب ۲۵، ۴۰، ۶۰ و ۶۰ درجه را نشان می‌دهد سه پیک مشاهده شده در زوایای ۷۵/۵° و ۵۲/۰۴° و ۴۴/۶°= ۲θ که به ترتیب مطابق با شاخص‌های میلر (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۲) می‌باشد و ساختار FCC را برای نانو ذرات تایید می‌کند. نتایج XRD نشان داد هیچ پیک دیگری برای گونه‌های دیگر نیکل مانند نیکل اکساید و یا نیکل هیدروکساید وجود ندارد و نانو ذرات نیکل خالص سنتز شده است.

با استفاده از فرمول شرر (۱) $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ ، β عرض پیک اصلی در نصف شدت (بر حسب رادیان)، θ موقعیت پیک اصلی بر حسب درجه و D میانگین اندازه ذرات (بر حسب nm)، اندازه ذرات سنتز شده به ترتیب ۱۱/۴۲، ۱۵/۲۷ و ۱۸/۴۸ نانومتر محاسبه گردیدند. نانو ذرات نیکل سنتز شده با استفاده از عامل کاهنده هیدرازین در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب در تصاویر (۲)، (۳) و (۴) نمایش داده شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) ارائه شده، نانو ذرات نیکل سنتز شده در هر سه دما به شکل کروی بوده و اندازه نانو ذرات از ۱۰ نانومتر تا خوشه‌های از ۲۷۰ نانومتر برآورد شد و این تصاویر نشان می‌دهد اندازه نانو ذرات سنتز شده با افزایش دما از ۲۵°C تا ۶۰°C افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این کار نانو ذرات نیکل در شرایط بهینه و با روش کاهش شیمیایی سنتز شد. از هیدرازین به عنوان عامل کاهنده قوی استفاده شد. روش استفاده شده در این تحقیق این توانایی را دارد که نانو ذراتی سنتز شود که تجمع پیدا نکرده و سطح نرم داشته باشند. هم‌چنین نانو ذرات نیکل سنتز شده در دمای محیط پایدار بوده و اکسید نشوند. منبع اصلی نیکل در این تحقیق نیکل کلراید بازیافت شده از کاتالیست مستعملی است که در فرآیند هیدروژناسیون در صنایع روغن گیاهی به کار می‌رود. نتایج XRD نشان داد نانو ذرات نیکل تولید شده خالص بوده و بر اساس تصاویر SEM میانگین نانو ذرات ۲۰ نانومتر برآورد شد.



شکل ۱: نمودار XRD نانو ذرات نیکل در سه دمای ۲۵°C، ۴۰°C و ۶۰°C به ترتیب از ۱ تا ۳

منابع

- [1] Q. Xinhua., J. Xneqing,hydrometallurgy., 2009, 96,269-274.
- [2] S. A و Kahani., H. Molaiei., 2013, J IRAN CHEM SOC, DOI 10.1007/s13738-013-0267-8.
- [3] W, Gang., M, Munoz., 2009, Advanced powder technology .xxx.
- [4] Y, Deng., L, Wang., W, Yang., S, Fu and A, Elaissari., 2003 , J. Magn. Magn. Mater. 257, 69-78.
- [5] A, Desheng., S, Kang., 2003, China particology, 131-133.
- [6] R, Abu Mukh-Qasem and A, Gedanken., 2005, J. Colloid Interface Sci. 284, 489-494.
- [7] D, Chen., R, Xu., 1998, Mater. Res. Bull. 33 ,1015-1021.
- [8] Y.D, Li., L.Q, Li., H.W, Liao, and H.R, Wang., 1999, Journal of Materials Chemistry. 9, p. 2675 -2677.
- [9] G, Couto., J, Klein., 2007, Journal of colloid and interface Science 311, 461-468.
- [10] H, Grisar., O, Palchik, and A, Gedanken., 2003, Inorganic Chemistry ,42, 7148-7155.
- [11] S, Devarajan., P, Bera., S, Sampath., 2005, J. Colloid Interface Sci. 290 , 117.
- [12] D.H, Chen., C.H, Hsieh., 2002, Materials chemistry ,12, 2412-12415
- [13] S, Basak., D.R, Chen., P, Biswas., 2007, Chem. Eng. Sci. 62 ,1263-1268.
- [14] R. Rinaldia., A, Melo Porcari., T, Rochaa., 2009, Molecular Catalysis A, 301,11-17.
- [15] G, Huang., S, Xu., 2009, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 19, 389-393.
- [16] Z, Fang Zhao., Z, Wu., I, Zhou., 2008, Catalysis Communications, 9, 2191-2194.
- [17] L, Bai., F, Yuan., Q, Tang., 2008, Materials, Letters 62, 2267-2270.
- [18] H, Duan., X, Lin., G, Liu., 2008, Materials Porcessing Technology ,208,494-498.
- [19] L, Bai., F, Yuan., 2008, Materials Letters, 62,2267-2270.
- [20] N, Geeta N., S, Smita., 2014, International Journal of Chemical and Physical Sciences, 3,56-60.
- [21] T. Jeerapan., G, Stephanie., C.R, Thurber, and T. D, Golden., 2014, Journal of Nanotechnology, Article ID 193162, 6 pages.
- [22] G.C, Ratiram., A. T, Jay., V. G, Nilesh., R. R, Alok., D. J, Harjeet., 2015, Adv. Mater. Lett, 6(11), 990-998.
- [23] S.A, Kahani and M, Khedmati., 2016, Inorg. Chem. Res., Vol. 1, No. 1, 1-8.
- [24] Ankur, Pandey., R, Manivannan., 2015, Journal of Engineering Research and Applications, Vol. 5, Issue 4, (Part - 2), 96-100.