

سنتز و بررسی ساختار بلوری نانوکامپوزیت $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$

زهره شقاقی^۱، ندا روشنی^۱

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کوئوردیناسیون، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

ایمیل : shaghaghi@azaruniv.ac.ir

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، نانوذرات نیکل سولفید به روش هیدروترمال بر روی بستر گرافن اکسید کاهش یافته بارگذاری شدند. سپس با نسبت وزنی برابر با نانو ذرات نیکل اکسید که با روش هم رسوبی و حرارت دهی در دمای بالا سنتز شده بودند، مخلوط شدند تا هترو ساختار $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ حاصل شود. ساختار هر سه ترکیب NiO ، $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ و $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ با الگوهای پراش با اشعه X (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. الگوی XRD ترکیب $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ ، پیک‌های پراش مربوط به هر دو ساختار Ni_2S_3 و NiO را نشان داد که حضور هر دو جز را در ساختار کامپوزیت به عنوان اجرای اثبات می‌کند. همچنین عدم جابجایی محسوس پیک‌ها نسبت به نیکل سولفید و نیکل اکسید خالص نشان داد که در کامپوزیت حاصل شبکه بلوری هردو ترکیب حفظ شده است. در نهایت حضور پیک‌های پراش پهن در حوالی 2θ بین ۲۳ و ۴۰ درجه نشان دهنده وجود گرافن اکسید کاهش یافته در ساختار و بارگذاری موفق کامپوزیت روی این بستر کربنی بود.

کلیدواژه‌ها: الگوی پراش پرتو X، نیکل سولفید، نیکل اکسید، هتروساختار نیکل اکسید/نیکل سولفید

Synthesis and investigation of the crystal structure of $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ nanocomposite

Zohreh Shaghaghi¹; Neda Roshani¹

¹ Coordination Research Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran
Email: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

Abstract

In the present study, Ni_2S_3 nanoparticles were synthesized and uniformly loaded onto a reduced graphene oxide (rGO) substrate via a hydrothermal method. Subsequently, the resulting $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ composite was mixed in an equal weight ratio with nickel oxide nanoparticles prepared by a co-precipitation method followed by high-temperature calcination, leading to the formation of a $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ heterostructure. The crystal structures of NiO , Ni_2S_3 and $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ were investigated by X-ray diffraction (XRD) patterns. The XRD pattern of the $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ composite exhibited diffraction peaks corresponding to both Ni_2S_3 and NiO , confirming their coexistence as the main components of the composite. Moreover, the lack of noticeable peak shifts compared to the pure Ni_2S_3 and NiO samples indicates that the crystal lattices of both components were preserved in the composite. Finally, the presence of broad diffraction peaks in the 2θ ranges of approximately 23° and 40° confirms the existence of rGO in the structure and the successful loading of the composite onto the carbonaceous substrate.

Keywords: X-ray diffraction pattern, Nickel sulfide, Nickel oxide, Nickel sulfide/nickel oxide heterostructure

۱- مقدمه

Ni_2S_3 یک سولفید فلزی دارای ساختار بلوری رمبوهدرال می‌باشد که اغلب با استفاده از شبکه هگزاگونالی توصیف می‌شود. گروه فضایی آن R-3m می‌باشد و در آن یون‌های نیکل دو عدد اکسایش ۲+ و ۳+ را دارند و با یون‌های گوگرد کوئوردینه می‌شوند و یک آرایش لایه‌ای را تشکیل می‌دهند. این ساختار بلوری ویژه، منجر به تولید مکان‌های فعال فراوان می‌شود و انتقال بار کارآمد را تسهیل می‌کند که برای کاربردهای کاتالیستی و الکتروشیمیایی، آن را مناسب می‌سازد [۱]. علی‌رغم مزایای ذکر شده، این ماده دارای معایبی مانند پایداری ناکافی در آزمایش‌های طولانی مدت، تجمع ذرات و رسانایی الکتریکی محدود است. این معایب را می‌توان با مخلوط کردن آن با مواد نیمه‌هادی کربنی مانند گرافن اکسید (GO)، اصلاح سطح از طریق دوپه کردن سایر عناصر و تشکیل ساختارهای ناهمگون با اکسیدهای فلزی بهبود بخشید [۲،۳].

نیکل اکسید، یک اکسید فلز واسطه با شبکه مکعبی می‌باشد. این ماده از نظر شیمیایی پایدار و سازگار با محیط زیست است. با این حال، رسانایی الکتریکی پایین آن، موجب محدودیت استفاده از این ترکیب می‌شود که با تکنیک‌های مختلف نظیر ادغام با سولفیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی و بسترهای دوبعدی و سه‌بعدی هادی، می‌توان خواص آن را بهبود بخشید [۴]. زمانیکه سولفیدهای فلزی با اکسیدهای فلزی مخلوط می‌شوند، اثرات هم‌افزایی منجر به تقویت خواص کامپوزیت حاصل می‌شود. از یک طرف، اکسیدهای فلزی پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند و دارای خواص ردوکس عالی می‌باشند، از طرف دیگر، سولفیدهای فلزی به دلیل شکاف نواری باریک و رسانایی الکتریکی بالاتر، سنتتیک انجام واکنش را بهبود می‌بخشند [۵،۶]. ادغام این دو منجر به فعالیت الکتروشیمیایی بالای این ساختارهای ناهمگون در واکنش‌های مهم مانند شکافت آب می‌شود [۷]. علاوه بر این، زمانیکه این هتروساختارها بر روی یک بستر هادی قرار داده می‌شوند، به دلیل کاهش تجمع ذرات، افزایش تعداد سطوح فعال کاتالیستی در دسترس و بهبود انتقال بار سریع، فعالیت الکتروشیمیایی آن‌ها بیشتر بهبود پیدا می‌کند [۸]. فرآیند شکافت آب منجر به تولید گازهای اکسیژن و هیدروژن می‌شود و از این نظر اهمیت دارد که در سال‌های اخیر، تولید هیدروژن از این طریق به عنوان منبع سوخت پاک و تجدیدپذیر، جهت جایگزینی به جای سوخت‌های فسیلی مورد توجه قرار گرفته است [۹].

با توجه به مطالب عنوان شده، در کار پژوهشی حاضر به منظور طراحی یک الکتروکاتالیست کارآمد برای واکنش شکافت آب، یک ساختار ناهمگون از نیکل اکسید/نیکل سولفید بارگذاری شده روی بستر گرافن اکسید کاهش یافته سنتز و ساختار بلوری آن از طریق الگوی پراش با اشعه X مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

نیکل (II) نیترات شش آبه، اوره، پتاسیم کربنات و حلال‌های مورد نیاز مانند اتانول از شرکت مرک خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. گرافن اکسید هم از شرکت‌های تجاری تهیه و بدون تغییر مورد استفاده قرار گرفت. الگوهای پراش با اشعه X توسط دستگاه Bruker AXS مدل D8 Advance diffractometer دارای منبع تابش $Cu K\alpha$ ثبت شدند.

سنتز ترکیب Ni_2S_3/rGO

یک گرم نیکل نیترات شش آبه در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه به صورت کامل حل می‌شود، سپس ۰/۱۸۴ گرم تیواوره به آرامی به محلول فوق در حال هم‌زدن اضافه می‌شود. در ادامه ۰/۰۵ گرم گرافن اکسید به محلول اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک به هم زده می‌شود. سپس مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه

سانتی‌گراد در داخل کوره الکتریکی حرارت داده می‌شود. در نهایت رسوب حاصل از طریق سانتریفوژ کردن جداسازی و جهت حذف ناخالصی یا مواد واکنش نداده، با مخلوط آب و اتانول با نسبت حجمی برابر شسته و سپس خشک می‌شود.

سنتز نانو ذرات NiO

نانوذرات نیکل اکسید به روش هم رسوبی و حرارت‌دهی در دمای بالا تهیه شدند. به این منظور جهت تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول نیکل نیترات ۰/۰۵ مولار، ۰/۷۲۷ گرم نیکل نیترات شش آبه وزن و در آب دیونیزه حل و در بالن ژوژه‌ی ۵۰ میلی لیتر به حجم رسانده شد. سپس به محلول فوق در حال همزدن، به آرامی و قطره قطره محلول پتاسیم کربنات ۰/۵ مولار اضافه می‌شود. pH محلول کنترل و به ۸ رسانده می‌شود. واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به هم زده می‌شود تا رسوب تشکیل شود. در مرحله بعدی رسوب تشکیل شده از طریق سانتریفوژ کردن جداسازی و جهت خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده می‌شود. در نهایت جهت دستیابی به محصول با خلوص بیشتر، رسوب حاصل به بوتله چینی منتقل و به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود.

سنتز نانوکامپوزیت NiO-Ni₂S₃@rGO

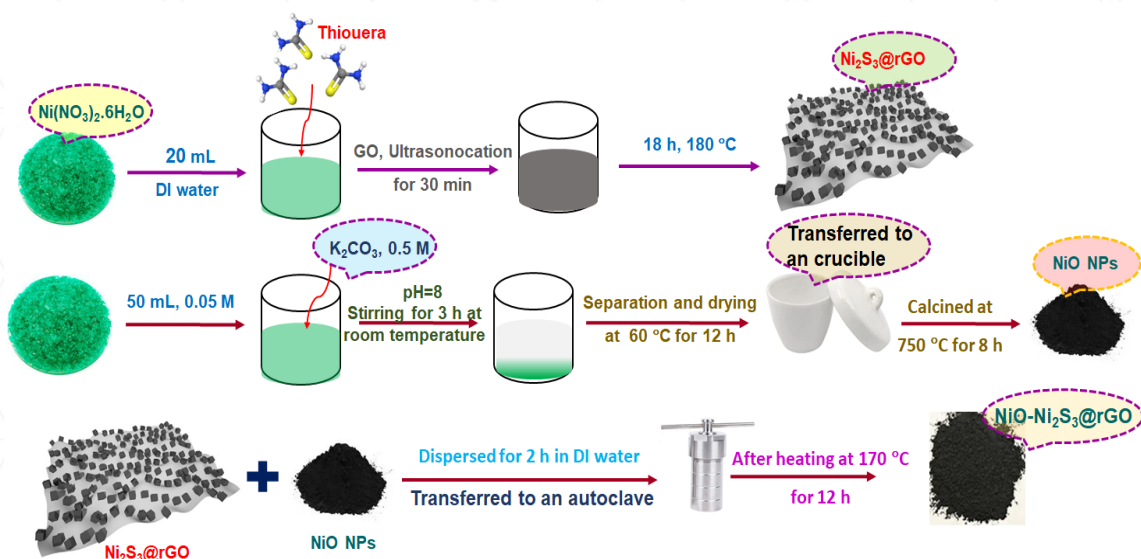
جهت تهیه این هتروساختار از روش هیدروترمال استفاده می‌شود. به این منظور، NiO و Ni₂S₃/rGO با نسبت وزنی برابر ۱:۱ باهم مخلوط می‌شوند (۰/۰۵ گرم از هر کدام از مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد). سپس ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه و به مدت ۲ ساعت تحت امواج اولتراسونیک به صورت کامل دیسپرس می‌شود. مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود. سپس رسوب حاصل از طریق سانتریفوژ کردن جداسازی می‌شود. جهت حذف ناخالصی‌ها، رسوب به دست آمده چندین بار با مخلوط حجمی برابر از آب و اتانول شستشو داده می‌شود و در نهایت به مدت چندین ساعت در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد جهت خشک شدن و استفاده از آن برای مراحل بعدی قرار می‌گیرد.

۳- بحث

شکل ۱ مراحل تهیه نانوکامپوزیت NiO-Ni₂S₃@rGO را نشان می‌دهد. همچنانکه ملاحظه می‌شود، نانوکامپوزیت Ni₂S₃@rGO به روش هیدروترمال و نانوذرات نیکل اکسید به روش هم‌رسوبی و کلسینه شدن در دمای بالا به صورت جداگانه سنتز می‌شوند، سپس جهت تهیه ساختار ناهمگون حاوی نیکل اکسید/نیکل سولفید-گرافن اکسید کاهش یافته، دو جز با نسبت وزنی برابر تحت شرایط هیدروترمال باهم ترکیب و واکنش می‌دهند. ساختار مواد حاصل جهت استفاده آتی از آن‌ها به عنوان الکتروکاتالیست در فرآیندهای مهم مانند شکافت آب با انواع تکنیک‌های استاندارد بررسی می‌شود که در اینجا به عنوان نمونه به مطالعه ساختار بلوری ترکیبات از طریق پراش با اشعه X پرداخته می‌شود.

شکل ۲ قسمت a الگوی XRD نانوکامپوزیت Ni₂S₃@rGO را نشان می‌دهد. همچنانکه مشاهده می‌شود، الگو پیک‌های تیز در زوایای ۲θ برابر با ۲۱/۵۰، ۳۱/۶۰، ۳۵/۵۰، ۴۵/۳۰، ۵۰/۸۰ و ۵۳/۶۰ درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی با اندیس‌های میلر (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۰۰۳)، (۲۰۲)، (۱۱۳) و (۱۱۲) را نشان می‌دهد که با کارت استاندارد مربوط به Ni₂S₃ مطابقت خوبی دارد (JCPDS=044-1418) [۱۰]. الگو، پیک‌های اضافی و ناخالصی‌های ممکن مربوط به NiS و NiS₂ را نشان نمی‌دهد و نشان دهنده تک فازی بودن نیکل سولفید سنتز شده و خلوص بالای آن است. علاوه بر پیک‌های مربوط به Ni₂S₃، پیک‌های پهن در حوالی ۲θ برابر ۲۳/۶۰ و ۴۰/۲۰ درجه مشاهده می‌شود که مربوط به پراش از صفحات کریستالی (۰۰۲) و (۱۰۰) می‌باشد و با کارت استاندارد مربوط به گرافن اکسید کاهش یافته مطابقت خوبی دارد (JCPDS=041-1487) [۱۱] و وجود شبکه

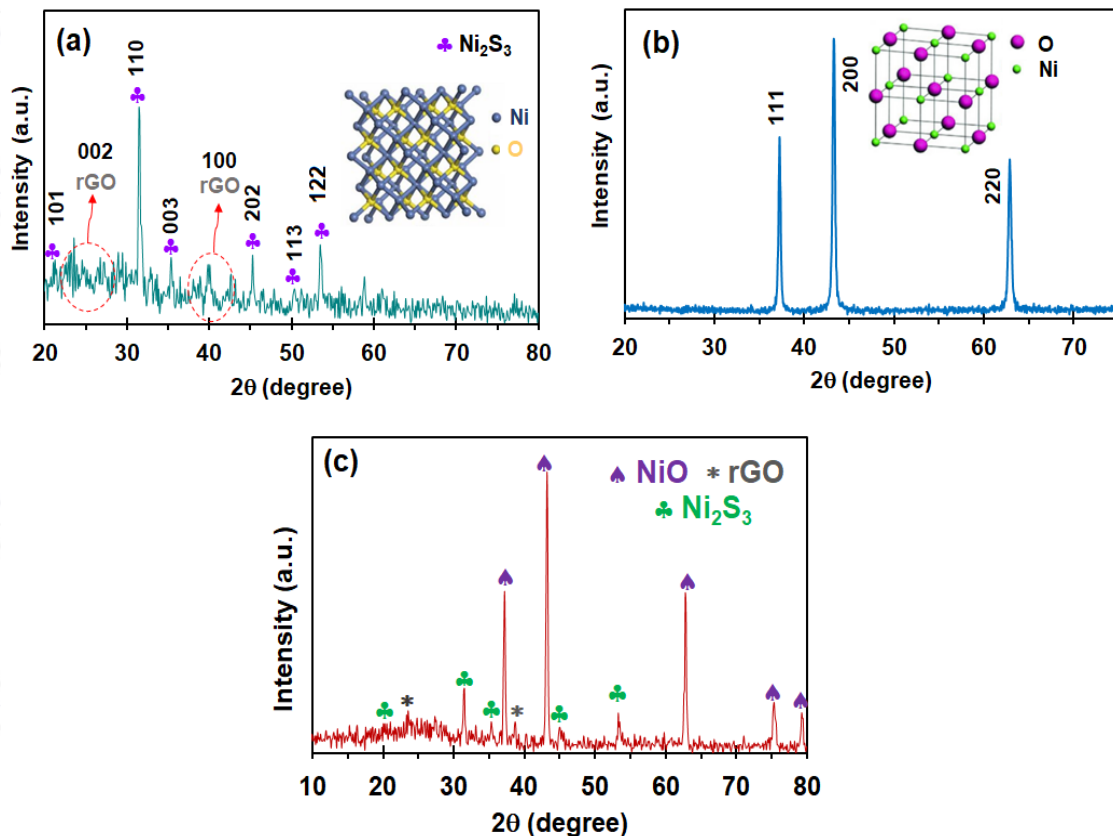
هگراگونالی را برای آن اثبات می‌کند. همچنین مشاهده این الگو نشان می‌دهد که در طول سنتز نانو ذرات نیکل سولفید، معرف تیواوره منجر به کاهش گرافن اکسید شده است.



شکل ۱: مراحل تهیه ساختار ناهمگون NiO-Ni₂S₃@rGO

شکل ۲ قسمت b الگوی XRD نانوذرات NiO را نشان می‌دهد. همچنان که مشاهده می‌شود، الگو پیک‌های تیز و بسیار پرشدت در زوایای ۲θ برابر با ۳۷/۲۸، ۴۳/۳۲، ۵۰ و ۶۲/۹۲ درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی با اندیس‌های میلر (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) را نشان می‌دهد که با کارت استاندارد مربوط به شبکه مکعبی NiO مطابقت خوبی دارد [JCPDS=47-1049] [۱۲]. همچنین عدم وجود پیک‌های اضافی، بلورینگی بالای ترکیب را نشان می‌دهد.

در نهایت، الگوی XRD ساختار ناهمگون NiO-Ni₂S₃@rGO در شکل ۲ قسمت c نشان داده شده است. الگوی پراش، پیک‌های مربوط به ساختارهای نیکل سولفید، نیکل اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۲θ برابر با ۲۰/۸۰، ۳۱/۴۰، ۳۵/۵۰، ۵۰/۱۰ و ۵۳/۳۰ درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی با اندیس‌های میلر (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۰۰۳)، (۲۰۲) و (۳۰۰) می‌باشند، درحالی‌که پیک‌های تیز با شدت بیشتر در در زوایای ۲θ برابر با ۳۷/۲۰، ۴۳/۲۰، ۶۲/۸۰ و ۷۵/۳۰ درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی با اندیس‌های میلر (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) نیکل اکسید می‌باشند و در نهایت پیک‌های پراش مربوط به نیکل سولفید و نیکل اکسید در ساختار ناهمگون مربوط به شبکه rGO می‌باشند. نکته مهم آن است که پیک‌های پراش مربوط به نیکل سولفید و نیکل اکسید در ساختار ناهمگون NiO-Ni₂S₃@rGO نسبت به NiO و Ni₂S₃@rGO خالص چندان جابجا نمی‌شوند که نشان دهنده وجود هر دو نیکل سولفید و نیکل اکسید در ساختار کامپوزیت و عدم ادغام فازهای آن‌ها و تنها وجود سطح مشترک بین آن‌ها است که برای کاربردهای کاتالیستی مفید می‌باشد.



شکل ۲: الگوهای XRD نانوکامپوزیت $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ (a)، نانوذرات NiO (b) و ساختار ناهمگون $\text{NiO}-\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ (c).

۴- نتیجه‌گیری

ساختار ناهمگون $\text{NiO}-\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ به روش هیدروترمال از مخلوط کردن دو جز $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ و NiO تحت فشار و دمای بالا سنتز و ساختار آن از طریق الگوی پراش با اشعه X مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات نشان داد که هر دو ترکیب NiS و Ni_2S_3 در ساختار کامپوزیت به عنوان اجزای اصلی حضور دارند و عدم جابجایی قابل ملاحظه محل پیک‌های پراش در مقایسه با پیش ماده‌ها نشان دهنده عدم اختلاط دو فاز اکسیدی و سولفیدی و حفظ شبکه آن‌ها در ساختار کامپوزیت حاصل بود. همچنین وجود پیک‌های پراش مربوط به ساختار rGO، نشان‌دهنده موفقیت این هتروساختار را بر روی این بستر کربنی نشان داد. این مطالعات اثبات می‌کند که ترکیب حاصل دارای سطوح مشترک ناهمگون است که می‌تواند نقش عمده‌ای در افزایش فعالیت شیمیایی آن ایفا کند.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت حمایت این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] Qais, A. B., Amin, M. A., Aman, S., Ejaz, S. R., Farid, H. M. T., El-Bahy, Z. M., 2023. Tailoring of electrochemical properties on Nd-doped Ni_3S_2 electrode via doping strategy for supercapacitor application. *Electrochimica Acta* 467, 143070.
- [2] Wu, D., Chen, C., Guo, Q., Wang, A., Sun, K., Jiang, J., 2021. Facile and green one-step synthesis of $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{CN}$ carbon nanosheets from sodium lignosulfonate for a supercapacitor electrode. *Sustainable Energy* 5, 4895–4903.
- [3] Feng, X., Shi, Y., Shi, J., Hao, L., Hu, Z., 2021. Superhydrophilic 3D peony flower-like Mo-doped $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{NiFe}$ LDH heterostructure electrocatalyst for accelerating water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 5169–5180.
- [4] Li, W., Song, Z., Deng, X., Fu, X., Luo, J., 2020. Decoration of NiO hollow spheres composed of stacked nanosheets with CeO_2 nanoparticles: enhancement effect of CeO_2 for electrocatalytic methanol oxidation. *Electrochimica Acta* 337, 135684.
- [5] Yu, X. Y., Lou, X. W., 2018. Mixed metal sulfides for electrochemical energy storage and conversion. 2018, *Advanced Energy Materials* 8, 1701592.
- [6] Mohammadi, A., Arsalani, N., Tabrizi, A. G., Moosavifard, S. E., Naqshbandi, Z., Ghadimi, L. S., 2018. Engineering rGO-CNT wrapped Co_3S_4 nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal* 334, 66-80.
- [7] Shi, M., Li, N., Fu, W., Sun, G., Wu, M., Li, Q., Shen, W., Ma, J., 2023. Spindle nanorods of CeO_2 and NiS heterointerface coated by the NC layer: A high-performance bifunctional electrocatalyst for water splitting. *Langmuir* 39, 17929-17938.
- [8] Wang, X., Hu, J., Su, Y., Hao, J., Liu, F., Han, S., et al. 2017. Ni foam- $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{Ni}(\text{OH})_2$ -graphene sandwich structure electrode materials: facile synthesis and high supercapacitor performance. *Chemistry- A European Journal* 23, 4128-4136.
- [9] Jafari, S., Shaghghi, Z., 2025. Engineering active sites in ternary $\text{CeO}_2\text{-CuO-Mn}_3\text{O}_4$ heterointerface embedded in reduced graphene oxide for boosting water splitting activity. *Scientific Reports* 15, 4145.
- [10] Zhang, C., Huang, Y., Tang, S., Deng, M., Du, Y., 2017. High-energy allsolid-state symmetric supercapacitor based on Ni_3S_2 mesoporous nanosheet-decorated three-dimensional reduced graphene oxide. *ACS Energy Letters* 2, 759-768.
- [11] Zardkhoshoui, A. M., Hosseiny Davarani, S. S., 2018. All-solid-state, flexible, ultrahigh performance supercapacitors based on the Ni-Al LDH-rGO electrodes. *Journal of Alloys and Compounds* 750, 515-522.
- [12] Li, P., Zhang, M., Li, X., Wang, C., Wang, R., Wang, B., Yan, H., 2020. MOF-derived NiO/CeO_2 heterojunction: A photocatalyst for degrading pollutants and hydrogen evolution. *Journal of Material Sciences* 55, 15930- 15944.