

سنتز هیدروترمال و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت سلسله‌مراتبی NiO/rGO با ریختار مکعبی

سیده راضیه حسینی^۱، محمدباقر رحمانی^{۲*}

۱- گروه نانوفیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود.

۲- گروه نانوفیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

*mbrahmani@shahroodut.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، یک نانوکامپوزیت نوین با معماری سلسله‌مراتبی، متشکل از نانومکعب‌های اکسید نیکل (NiO) نشانده شده بر روی صفحات اکسید گرافن کاهیده (rGO)، به روش هیدروترمال آسان و بدون استفاده از هرگونه قالب یا عامل فعال سطحی سنتز گردید. بررسی‌های ریخت‌شناسی به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، تشکیل نانومکعب‌هایی با وجوه مشخص و ابعاد زیر میکرون را تایید می‌کند که به‌طور یکنواخت بر روی بستر دوبعدی rGO تثبیت شده‌اند؛ این ساختار سلسله‌مراتبی مانع از تجمع مجدد لایه‌های گرافن شده و دسترسی به تخلخل‌های نانومتری را افزایش می‌دهد. آنالیز نقشه‌برداری عنصری توزیع همگن عناصر Ni، O و C را در کل ساختار کامپوزیت اثبات نمود. همچنین، واکاوی طیف‌سنجی رامان و ظهور باندهای شاخص D و G در کنار نتایج FTIR، گویای حذف موفق گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و بازیابی شبکه کربنی sp^2 (کاهش موثر اکسید گرافن) و تشکیل پیوندهای فلز-اکسید (Ni-O) است. برهم‌کنش هم‌افزا میان مساحت سطح ویژه بالای rGO و ساختار متخلخل نانومکعب‌های سلسله‌مراتبی، منجر به افزایش قابل‌توجه چگالی سایت‌های فعال شیمیایی شده است. این راهبرد سنتزی، مسیری تکرارپذیر و اقتصادی برای تولید نانوساختارهای پایه NiO فراهم می‌آورد که پتانسیل بالایی برای کاربرد در حسگرهای گازی با حساسیت بالا و ذخیره‌سازهای انرژی پیشرفته دارند.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت NiO/rGO؛ ساختارهای سلسله‌مراتبی؛ سنتز بدون قالب؛ ریخت‌شناسی؛ طیف‌سنجی رامان.

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Hierarchical NiO/rGO Nanocomposite with Cubic Morphology

Razieh Hosseini¹; Mohammad Bagher Rahmani^{2*}

¹ Department of Nanophysics, Faculty of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood.

² Department of Nanophysics, Faculty of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood

mbrahmani@shahroodut.ac.ir.

Abstract

In this research, a novel nanocomposite with a hierarchical architecture, consisting of nickel oxide (NiO) nanocubes anchored on reduced graphene oxide (rGO) sheets, was synthesized via a facile, template-free, and surfactant-free hydrothermal method. Morphological investigations by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) confirm the formation of nanocubes with well-defined facets and sub-micron dimensions, which are uniformly stabilized on the two-dimensional rGO substrate. This hierarchical structure prevents the restacking of graphene layers and enhances access to nanometric porosities. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) mapping analysis proved the homogeneous distribution of Ni, O, and C elements throughout the composite structure. Furthermore, Raman spectroscopy analysis, marked by the appearance of characteristic D and G bands, along with

FTIR results, indicates the successful removal of oxygen-containing functional groups, the restoration of the sp² carbon network (effective reduction of GO), and the formation of metal-oxide (Ni-O) bonds. The synergistic interaction between the high specific surface area of rGO and the porous structure of the hierarchical nanocubes has led to a significant increase in the density of chemically active sites. This synthetic strategy provides a reproducible and cost-effective pathway for producing NiO-based nanostructures with high potential for application in high-sensitivity gas sensors and advanced energy storage devices.

Keywords: rGO/NiO nanocomposite; Hierarchical structures; Template-free synthesis; Morphology; Raman spectroscopy.

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا (SMOs) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد الکترونیکی و پایداری شیمیایی، مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند [۱]. در این میان، اکسید نیکل (NiO) به عنوان یک نیمه‌رسانای نوع p با شکاف انرژی پهن (۳.۶-۴.۰ eV)، به دلیل هزینه پایین، پایداری بالا و فراوانی در طبیعت، کاندیدای بسیار مناسبی برای کاربردهای حسگری و ذخیره‌سازی انرژی محسوب می‌شود [۲]. با این حال، عملکرد NiO به تنهایی با چالش‌های جدی نظیر رسانایی الکتریکی پایین و تمایل شدید نانوذرات به تجمع مواجه است که منجر به کاهش مساحت سطح در دسترس و افت عملکرد کاتالیزوری آن می‌گردد. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، ترکیب اکسیدهای فلزی با مواد کربنی دوبعدی، به‌ویژه اکسید گرافن کاهیده (rGO)، به عنوان یک راهبرد بسیار موثر مطرح شده است [۳-۵]. GO نه تنها مساحت سطح ویژه بسیار بالایی را برای لایه‌نشانی نانوذرات فراهم می‌کند، بلکه به دلیل بازیابی شبکه کربنی sp² و رسانایی الکتریکی عالی، انتقال بار را در طول ساختار کامپوزیت به‌طور چشمگیری تسریع می‌بخشد [۶]. علاوه بر حضور گرافن، مورفولوژی نانوساختارهای NiO نیز نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی نهایی ماده دارد. معماری‌های سلسله‌مراتبی (Hierarchical) با فراهم آوردن تخلخل‌های چندگانه و فضاهای خالی نانومتری، نفوذ مولکول‌ها یا یون‌ها را به اعماق ساختار تسهیل کرده و برهم‌کنش هم‌افزایی (Synergy) میان اجزاء را تقویت می‌کنند [۷]. در پژوهش حاضر، یک نانوکامپوزیت سلسله‌مراتبی متشکل از نانومکعب‌های NiO تثبیت شده بر روی صفحات rGO، از طریق یک روش هیدروترمال ساده و بدون استفاده از هرگونه الگو (Template-free) سنتز گردید. استفاده از این راهبرد سنتزی علاوه بر ساده‌سازی فرآیند و حذف مراحل شستشوی شیمیایی جهت حذف قالب، منجر به تولید محصولی با خلوص بالا و از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه می‌گردد. هدف اصلی این مطالعه، واکاوی دقیق تأثیر این ساختار سلسله‌مراتبی بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کامپوزیت با بهره‌گیری از آنالیزهای FTIR، FESEM، EDS، Raman است تا بستر مناسبی برای توسعه نسل جدید حسگرهای گازی و ادوات ذخیره‌سازی انرژی فراهم شود.

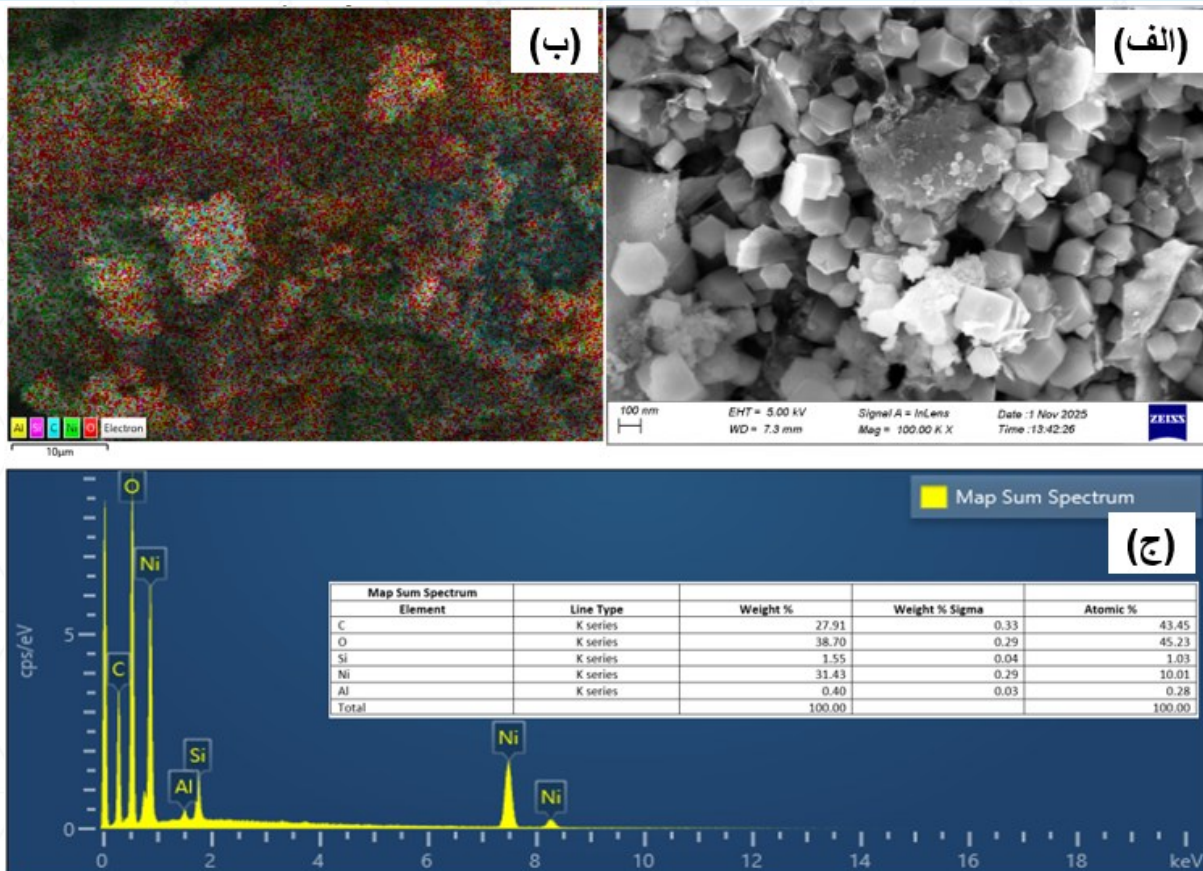
۲- مواد و روش‌ها

در این مطالعه، تمامی مواد شیمیایی به کار رفته با درجه خلوص آزمایشگاهی (AR Grade) و بدون خالص‌سازی ثانویه مورد استفاده قرار گرفتند. مواد اولیه شامل اکسید گرافن (GO)، نیکل استات چهارآبه (Ni(Ac)₂·4H₂O, 98%)، اوره ((NH₂)₂CO, 99%) و اتانول مطلق (C₂H₅OH) همگی از شرکت مرک (Merck, Germany) تهیه شدند. همچنین، در تمامی مراحل آماده‌سازی محلول‌ها، سنتز هیدروترمال و فرآیندهای شستشو، از آب دی‌یونیزه استفاده گردید.

نانوساختارهای سلسله‌مراتبی NiO/rGO طی یک فرآیند هیدروترمال و متعاقباً عملیات تکلیس حرارتی سنتز شدند. در یک روند متداول، ابتدا اکسید گرافن (GO) در آب دی‌یونیزه وارد شد. جهت اطمینان از لایه‌برداری کامل و دستیابی به یک سوسپانسیون یکنواخت، مخلوط حاصل تحت عملیات اولتراسونیک با شدت بالا قرار گرفت. پس از آن، مقدار مشخصی از نمک نیکل استات چهارآبه به دیسپرسیون اکسید گرافن افزوده شد و فرآیند هم‌زدن ادامه یافت. به منظور هدایت رشد ساختارهای سلسله‌مراتبی، محلول حاوی اوره به‌صورت قطره‌چکانی به مخلوط اضافه گردید و تا دستیابی به حالت همگن، تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت. مخلوط نهایی به یک اتوکلاو فولادی با پوشش داخلی تفلون منتقل گردید و برای مدت زمان مشخصی تحت تنش حرارتی قرار گرفت. پس از خنک شدن سیستم تا دمای محیط، پیش‌ماده جامد توسط سانتریفیوژ جداسازی شده و برای حذف ناخالصی‌ها، چندین مرتبه با آب دی‌یونیزه و اتانول مطلق شستشو داده شد. محصول نهایی نانوکامپوزیت NiO/rGO با قرار دادن پودر حاصل در اتمسفر محافظ نیتروژن (N_2) تحت عملیات حرارتی به‌دست آمد.

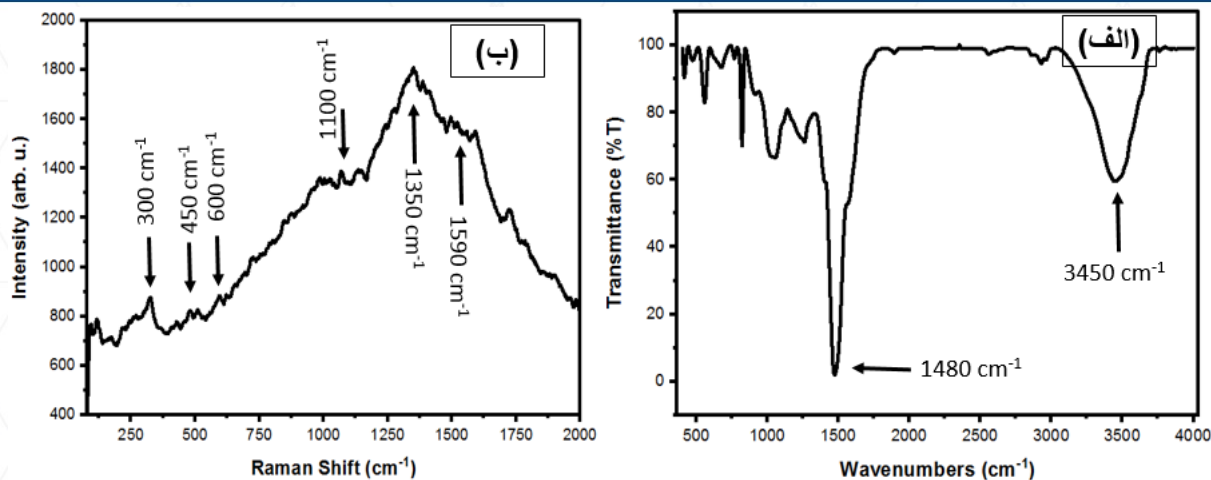
۳- بحث

به منظور بررسی شکل ظاهری و ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. تصاویر به‌دست‌آمده (شکل ۱الف)، نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز نانومکعب‌های اکسید نیکل (NiO) با ساختار سلسله‌مراتبی بر روی بستر لایه‌ای اکسید گرافن کاهیده (rGO) است. همان‌طور که در تصاویر مشهود است، نانومکعب‌ها دارای وجوه مشخص و زوایای تندی هستند که حکایت از تبلور بالای فاز اکسید نیکل در شرایط هیدروترمال دارد. توزیع یکنواخت این نانوساختارهای سه‌بعدی بر روی صفحات دوبعدی rGO مانع از تجمع مجدد لایه‌های گرافن شده و مساحت سطح در دسترس را به‌طور چشمگیری افزایش داده است. علاوه بر این، تخلخل‌های موجود در ساختار سلسله‌مراتبی مکعب‌ها، سایت‌های فعال بیشتری را برای واکنش‌های شیمیایی فراهم می‌آورد. برای تایید ماهیت شیمیایی و خلوص نانوکامپوزیت، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) به همراه نقشه‌برداری عنصری انجام شد. نتایج آنالیز کمی عنصری، حضور قطعی عناصر نیکل (Ni)، اکسیژن (O) و کربن (C) را در ساختار تایید می‌کند. عدم مشاهده پیک‌های مربوط به ناخالصی در طیف EDX، گویای خلوص بالای محصول سنتز شده و موفقیت‌آمیز بودن فرآیند شستشو است (شکل ۱ج). همچنین، نتایج نقشه‌برداری عنصری نشان‌دهنده توزیع کاملاً همگن و یکنواخت نانوذرات اکسید نیکل در سرتاسر شبکه کربنی rGO است (شکل ۱ب) که این امر نقش مهمی در بهبود رسانایی الکتریکی و پایداری ساختاری کامپوزیت ایفا می‌کند.



شکل ۱: (الف) تصاویر SEM، (ب) نقشه‌برداری عنصری (Elemental Mapping) و (ج) آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نانو کامپوزیت NiO/rGO

طیف FTIR نانو کامپوزیت NiO/rGO (شکل ۲ الف)) تایید‌کننده تشکیل فاز اکسید نیکل و احیای اکسید گرافن است. پیک پهن و قوی در ناحیه 3450 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (عامل OH) و مولکول‌های آب جذب شده است. حضور پیک شاخص در ناحیه 1480 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاشات گروه‌های کربوکسیل باقی‌مانده نسبت داده شود. نکته حائز اهمیت، ظهور پیک‌های تیز در ناحیه زیر 1000 cm^{-1} (به‌ویژه در حدود $450-550 \text{ cm}^{-1}$) است که مستقیماً به ارتعاشات پیوند Ni-O در شبکه بلوری اکسید نیکل مربوط می‌شود و تشکیل موفقیت‌آمیز نانو ساختارهای NiO را تایید می‌کند. در ادامه، جهت بررسی دقیق‌تر ساختار کربنی و عیوب شبکه، طیف‌سنجی Raman مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۲ (ب)، دو باند شاخص گرافن یعنی باند D (در حدود 1350 cm^{-1}) و باند G (در حدود 1590 cm^{-1}) به وضوح مشاهده می‌شوند. باند D نشان‌دهنده وجود عیوب ساختاری و بی‌نظمی در شبکه sp^2 کربن است، در حالی که باند G به ارتعاشات درون‌صفحه‌ای اتم‌های کربن مربوط می‌شود. شدت قابل توجه باند D در مقایسه با باند G بیانگر ایجاد سایت‌های فعال و نقص‌های ساختاری در طول فرآیند احیای اکسید گرافن و برهم‌کنش با نانومکعب‌های NiO است. همچنین، پیک‌های ضعیف‌تر در نواحی پایین‌تر (زیر 600 cm^{-1}) با نتایج FTIR هم‌خوانی داشته و مربوط به حالت‌های ارتعاشی (فونون‌های) شبکه NiO هستند. ترکیب این دو آنالیز ثابت می‌کند که نانومکعب‌های اکسید نیکل به‌خوبی با بستر گرافنی پیوند برقرار کرده و یک ساختار هیبریدی پایدار ایجاد نموده‌اند.



شکل ۲: (الف) طیف FTIR و (ب) طیف Raman نانو کامپوزیت NiO/rGO

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت سلسله‌مراتبی NiO/rGO با موفقیت از طریق یک روش هیدروترمال تک‌مرحله‌ای و متعاقباً عملیات تکلیس حرارتی سنتز گردید. ارزیابی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی توسط FESEM تایید کرد که نانومکعب‌های اکسید نیکل با توزیع یکنواخت بر روی صفحات اکسید گرافن کاهیده (rGO) رشد یافته‌اند، که این امر مانع از تجمع مجدد لایه‌های گرافن و افزایش سایت‌های فعال در دسترس می‌شود. نتایج حاصل از آنالیز EDX و نقشه‌برداری عنصری، خلوص بالای محصول و توزیع همگن عناصر Ni، O و C در کل ساختار تایید نمود. همچنین، تحلیل‌های FTIR و Raman به وضوح تشکیل پیوندهای Ni-O و احیای موثر اکسید گرافن به rGO را در طول فرآیند سنتز اثبات کردند. حضور هم‌زمان تخلخل‌های ساختار سلسله‌مراتبی مکعب‌ها و رسانایی بالای بستر کربنی، این نانوکامپوزیت را به گزینه‌ای بسیار ایده‌آل برای کاربرد در حوزه‌های پیشرفته از جمله ذخیره‌سازهای انرژی، حسگرهای شیمیایی و کاتالیزورها تبدیل می‌کند.

۵- مراجع

1. Tripathi, S.N. and D.K. Shukla, Graphene–Metal Oxide Composites: Structure, Properties and Applications. 2025.
2. Danjumma, S.G., Y. Abubakar, and S. Suleiman, Nickel oxide (NiO) devices and applications: a review. Int. J. Eng. Res. Technol, 2019. 8(4): p. 461-467.
3. Davarimanesh, H. and M.B. Rahmani, Highly sensitive room-temperature α -Fe₂O₃-RGO/n-Si Schottky diode acetone sensor. Microchemical Journal, 2025: p. 114909.
4. Ghaleghafi, E. and M.B. Rahmani, Characterization and room temperature ammonia sensing application of hydrothermally synthesized MoS₂/RGO nanocomposites. Diamond and Related Materials, 2023. 137: p. 110174.
5. Habibi Jetani, G. and M.B. Rahmani, Near-room-temperature operating ammonia sensors fabricated using hydrothermally in situ synthesized WS₂/rGO nanocomposites. The European Physical Journal Plus, 2022. 137(8): p. 901.
6. Zhang, J., et al., Room temperature NO₂ sensing: what advantage does the rGO–NiO nanocomposite have over pristine NiO? Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. 17(22): p. 14903-14911.
7. Zhu, Y., et al., Self-assembled Ni/NiO/RGO heterostructures for high-performance supercapacitors. RSC advances, 2015. 5(95): p. 77958-77964.