

## سنتز نانوذره‌های NiO دوبه‌شده با Cu (II) با آسیاب گلوله سیاره‌ای و شناسایی آن

الهام سجادی<sup>۱</sup> و مسیح دربندی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. دانشیار نانوشیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲



10.30495/jacr.2023.1985094.2122

### چکیده

در این پژوهش، ابتدا نانوذره‌های میان‌متخلخل نیکل هیدروکسید با روش حلال‌گرمایی سنتز؛ سپس، به‌عنوان ماده اولیه با حفظ ساختار و ریخت در یک عملیات گرمایی به نانوذره‌های نیکل اکسید تبدیل شدند. پس‌از آن، به‌وسیله یک آسیاب گلوله‌ای با مس (II) دوبه‌شده شد. از آنجایی که در طی فرایند سنتز از هیچ ماده شیمیایی سمی، گران‌قیمت و پیچیده استفاده نشد، نتیجه‌های این پژوهش می‌تواند از نظر علمی و صنعتی در تولید سایر نانومواد دوبه‌شده به‌کارگرفته شود. برای مطالعه‌های ساختاری و ترکیب شیمیایی نانومواد سنتز شده، روش‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل‌سنجی با روش جذب و واجذب نیتروژن (BET) به‌کارگرفته شد. الگوهای XRD ساختار FCC نانوذره‌های سنتز شده و عدم وجود فاز ناخالصی را نشان دادند. همچنین، اندازه‌گیری‌های BET میان‌متخلخل بودن نانوذره‌ها، سطح ویژه و حجم منافذ مناسبی را نشان داد. همچنین، رفتار کاتالیستی نانوذره‌های نیکل اکسید دوبه‌شده با مس در حذف و تخریب سونوفتوکاتالیستی آلاینده فنل تحت نور مرئی و امواج فراصوت مطالعه شد. ماده فنل محلول در آب به‌عنوان آلاینده مدل پس از افزودن کاتالیست نیکل اکسید دوبه‌شده با مس، تحت نور مرئی و امواج فراصوت در مدت ۶۰ دقیقه، حدود ۸۶/۵ درصد تخریب شد.

**واژه‌های کلیدی:** نیکل اکسید، سونوفتوکاتالیست، آسیاب گلوله‌ای، فنل، مس (II) اکسید، دوبه‌کردن.

### مقدمه

آن‌ها، بلورینگی و شکل آن‌ها نیز بستگی دارد. به همین دلیل کوشش‌های فراوانی برای تهیه نانوذره‌های بر پایه نیکل با شکل‌ها و اندازه‌های متفاوت برای کاربردهای ویژه انجام شده است [۱] تا [۵].

امروزه سنتز نانومواد با اندازه و ریخت و تخلخل‌های ویژه مورد توجه کاربردهای علمی و صنعتی قرار گرفته است، زیرا ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانومواد نه تنها به ترکیب شیمیایی آن‌ها بلکه به فاز، ساختار، تخلخل، اندازه و توزیع

حفره شوند و برای واکنش شیمیایی برای تجزیه آلاینده‌های آلی به کربن دی‌اکسید و آب، در دسترس قرار گیرند. تولید مداوم آلاینده‌های آلی با صنایع متفاوت و تخلیه آن‌ها به محیط‌زیست یک نگرانی شدید در سراسر جهان است [۱۲]. خطرهای این آلاینده‌ها، از جمله آلاینده‌های دارویی، ترکیب‌های فنلی، رنگ‌ها و فلزهای سنگین، در بوم‌سازگان‌های طبیعی در سراسر جهان آشکار شده است [۱۲ و ۱۳]. انتشار ترکیب‌های فنل در محیط آبی به دلیل سمی بودن و جهش‌زایی، موجودات زنده را به خطر می‌اندازد. در دهه‌های اخیر چندین روش متداول تصفیه فاضلاب (شیمیایی، زیستی و فیزیکی) برای حذف آلاینده‌های آلی متفاوت برای واپایش کیفیت آب در نظر گرفته شده است. هدف اصلی این روش‌ها تبدیل مواد شیمیایی سمی به فراورده‌های بی‌ضرر است، ولی روش‌های یادشده محدودیت‌هایی مانند نیاز به زمان حذف طولانی و عملکرد کم حذف نسبت به برخی مواد آلی غیرقابل تجزیه را نشان می‌دهند [۱۴ تا ۱۷]. در سال‌های اخیر روش اکسایش پیشرفته جایگزین روش‌های معمول برای تجزیه آلاینده‌های نوظهور توجه بیشتری را به خود جلب کرده است و به‌عنوان یکی از روش‌های موثر تصفیه فاضلاب بشمار می‌رود. در این روش با تولید رادیکال‌های اکسیدکننده ( $\text{OH}^\bullet$ ) و واکنش با آلاینده‌های آلی موجب تبدیل آن‌ها به ترکیب‌های بی‌خطر می‌شود [۱۸]. تولید حباب‌هایی با امواج فراصوت که پس از ترکیدن در داخل محلول به‌عنوان یک واکنش‌گاه عمل کرده و دما و فشار بالا ایجاد می‌کنند، به‌عنوان روش اکسایش پیشرفته شناخته شده است. در این روش، تولید رادیکال‌های فعال اکسیدکننده به-وسیله حباب‌های ناشی از حفره‌زایی، به‌عنوان روشی برای اصلاح و تخریب آلاینده‌های موجود در آب‌ها استفاده شده است [۱۹ تا ۲۱]. از این رو، روش سونوفتوکاتالیست تبدیل به یک زمینه جذاب با قابلیت بالا برای از بین بردن آلاینده‌ها حتی با کمترین غلظت در آب‌های سطحی شده است [۲۲].

در دهه‌های اخیر، نانوذره‌های نیکل اکسید (NiO) به دلیل ویژگی مغناطیسی، نوری و الکتریکی، سمیت کمتر، پایداری گرمایی/شیمیایی بالا، سازگار با محیط‌زیست و در دسترس بودن (در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی) به‌عنوان یکی از انواع نانومواد معدنی مهم در نظر گرفته شده‌اند. همچنین، به دلیل ویژگی بی‌همتای آن در کاربردهای متفاوتی مانند سلول خورشیدی، پیل سوختی، باتری، پنجره هوشمند، کاتالیست، دستگاه‌های الکتروکرومیک، حسگرهای شیمیایی، به‌عنوان لایه‌های پادفرومغناطیس، در اجزای ساختاری با وزن سبک در هوافضا، سرامیک‌های الکتریکی و . . . استفاده شده است [۶ تا ۸]. روش‌های متفاوتی برای سنتز نانوذره‌های NiO گزارش شده است که می‌توان به احتراق، سل‌ژل، رسوب همگن شیمیایی، روش پلاسمای قوس‌الکتریکی، تجزیه گرمایی، رسوب لیزری تپی، سونوشیمیایی، تف‌کافت با ریزموج، روش الکتروشیمیایی، رسوب بخار شیمیایی و ریزنامیزه<sup>۱</sup> اشاره کرد [۹ تا ۱۱]. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب خود را دارند. در میان روش‌های یادشده فرایند آب‌گرمایی/حلال گرمایی مزایای ویژه خود را دارد. این روش‌ها قادر به ارائه نانوذره‌ها با ریخت‌ها و ساختارهای واپایش‌شده هستند که می‌توانند ویژگی فیزیکی و شیمیایی را تحت تاثیر قرار دهند.

در سنتز نانومواد، واپایش ساختار و مقدار تخلخل و سطح ویژه نانومواد اهمیت دارد. بر همین پایه، در این کار پژوهشی نیز دستیابی به ساختار و مقدار تخلخل و سطح ویژه مناسب در نظر بود. در ابتدا نانوذره‌های نیکل هیدروکسید به روش حلال گرمایی با استفاده از پیش‌ساز معدنی سنتز شد. سپس، نانوذره‌های نیکل هیدروکسید به دست آمده به‌عنوان پیش‌ساز برای سنتز نیکل اکسید با عملیات گرمایی ثانویه (کلسینه‌شدن) استفاده و در پایان با آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با مس (II) اکسید دوپه شدند تا موجب کاهش بازترکیب جفت الکترون-

سپس، ۵ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط افزوده و ۳۰ دقیقه دیگر هم‌زده شد. پس‌از آن، محلول به واکنشگاه آب‌گرمایی/حلال‌گرمایی منتقل و ۱۰ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. پس از سرد شدن مخلوط به دست‌آمده، به ترتیب با آب مقطر، اتانول و استون شسته و با گریزانه، نانوذره‌های سنتز شده از محلول جدا شدند. پس از تشکیل رسوب، نانوذره‌ها به مدت ۲ ساعت در آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به تدریج خشک شد. بدین ترتیب نانوذره‌های نیکل هیدروکسید به دست آمد.

#### روش تهیه نانوذره‌های نیکل اکسید

مقدار مشخصی از نانوذره‌های نیکل هیدروکسید به دست آمده در مرحله پیشین را در کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس گرمادهی و سپس، در مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق سرد شدند. پس‌از آن، با استون شسته شدند تا کک و ناخالصی‌ها حذف شوند. نانوذره‌های نیکل اکسید به دست‌آمده درون آن به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به تدریج خشک شدند.

#### دوپه کردن نیکل اکسید با مس (II) اکسید به وسیله آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای

در این مرحله، مقداری نیکل اکسید به دست آمده، داخل هر کدام از جام‌های فولادی آسیاب گلوله‌ای ریخته و به مقدار ۳ درصد وزن نیکل اکسید، CuO به آن‌ها افزوده شد. باید توجه داشت که نسبت وزن گلوله‌های فولادی سخت کاری شده به ماده داخل هر کاپ باید ۱۰ به ۱ باشد. سپس، آسیاب گلوله‌ای روی سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۳ ساعت تنظیم و روشن شد. پس از این مدت، نیکل اکسید دوپه شده با Cu(II) به دست آمد. در شکل ۱ تصویری از دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای نشان داده شده است. این دستگاه دارای دو محفظه قرارگیری جام است.

در این پژوهش، سعی شد با روش حلال‌گرمایی که روشی ساده و کم هزینه است، نانوذره‌ها بر پایه نیکل با ساختار متبلور مناسب و اندازه واپایش شده و یکپارچه تهیه شود. همچنین، یک روش سونوفتوکاتالیستی سازگار با محیط‌زیست و کارآمد با قابلیت کاربرد برای تصفیه موثر آب‌های آلوده به آلاینده‌های دارویی (مانند فنل) با به‌کارگیری نانوذره‌های نیکل اکسید دوپه شده با مس (II)، بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد

نیکل استات ۴ آبه ۹۹/۹۵ درصد  $(\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، اولئیک اسید ۹۹ درصد، مس (II) اکسید ۹۹/۹ درصد، هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد، فنل ۹۹/۷ درصد و استون ۹۹ درصد همگی از شرکت مرک و اتانول ۹۶ درصد از شرکت مجلی ایران تهیه شدند.

#### دستگاه‌ها

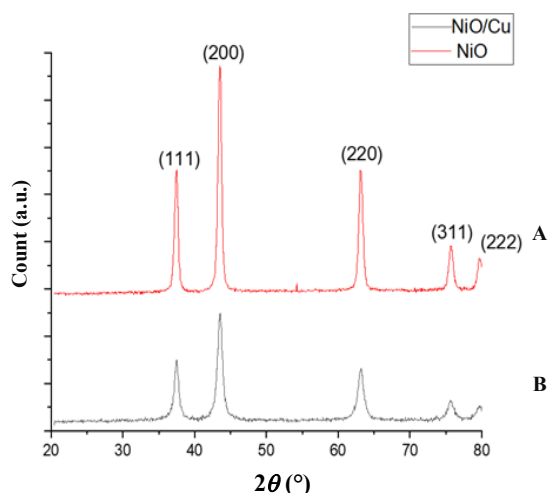
در این پژوهش، دستگاه‌های حمام فراصوت Hielscher ultrasound UP200H ساخت آلمان، گریزانه ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه ساخت ایران، همزن مغناطیسی ساخت شرکت آلفا ایران، طیف‌نورسنج UV-Vis ساخت Shimadzu ژاپن، کوره دمای بالا ساخت شرکت آتین ایران، لامپ بخار جیوه ۱۰۰ وات، واکنشگاه (دم‌فشار) آب‌گرمایی/حلال‌گرمایی ساخت ایران، دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل Narya-MPM 2\*250H ساخت شرکت امین آسیا به کار گرفته شدند.

#### روش تهیه نانوذره‌های نیکل هیدروکسید/اولیه

نانوذره‌های نیکل هیدروکسید با روش حلال‌گرمایی تهیه شدند. ابتدا مقدار ۳۵ میلی‌لیتر اولئیک اسید و ۲/۸۴ گرم نیکل استات چهارآبه درون یک ارلن ریخته و با دستگاه همزن مغناطیسی با سرعت معینی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد.

### نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوذره‌های نیکل اکسید با روش XRD الگوهای XRD نانوذره‌های نیکل اکسید سنتز شده و نیکل اکسید دوپه‌شده با مس (II) در شکل ۳، نشان داده شده‌اند. برای تشخیص فاز بلوری و همچنین، تعیین اندیس‌های میلر، الگوی همه نمونه‌ها با داده‌های پراش پودر استاندارد (ICDD) مقایسه شدند. قله‌های موجود در الگوهای شکل ۳، به ترتیب از سمت چپ به راست مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) هستند. همین موضوع، بیانگر این است که هر دو نمونه ساختار شبکه مکعبی و جوجه‌پر (FCC<sup>۲</sup>) دارند. همچنین، فاز ناخالصی در این الگوها مشاهده نمی‌شود. بنابراین، نانوذره‌ها بدون ناخالصی و با ساختار FCC تهیه شده‌اند. با توجه به اینکه غلظت مس (II) خیلی پایین است. بنابراین، قله‌های الگوی مربوط به آن در ذره‌های دوپه‌شده مشاهده نشد.



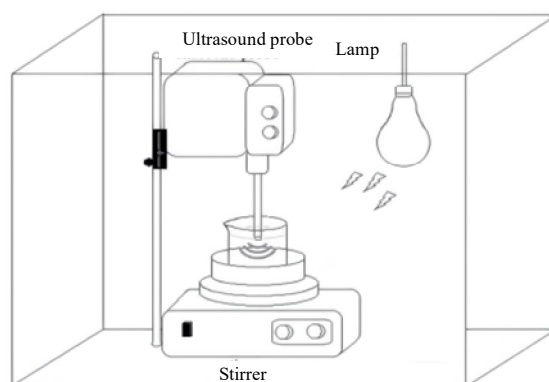
شکل ۳ الگوهای XRD نانوذره‌های سنتز شده (نیکل اکسید خالص (A) و نیکل اکسید دوپه‌شده با مس (II) (B))



شکل ۱ تصویر دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای

### آزمایش سونوفتوکاتالیستی

۲۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی فنل با غلظت ۴۰ ppm تهیه و مقدار ۵۰ میلی‌گرم از نانوذره‌های نیکل اکسید دوپه‌شده به آن افزوده شد. سپس، برای رسیدن به تعادل جذب و واجذب سطحی به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی (در داخل جعبه تاریک) هم‌زده شد. پس‌از آن، تحت تابش نور لامپ بخار جیوه ۱۰۰ وات به‌عنوان منبع نور مرئی و امواج فراصوت قرار داده شد. فاصله لامپ تا واکنشگاه ۱۰ سانتی‌متر و دمای مخلوط واکنش حین فرایند تخریب ۲۵ درجه سلسیوس بود. طرحواره سامانه آزمون سونوفتوکاتالیستی در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۲ طرحواره سامانه آزمون سونوفتوکاتالیست در حضور لامپ نور مرئی و دستگاه امواج فراصوت

1. International centre for diffraction data (ICDD)

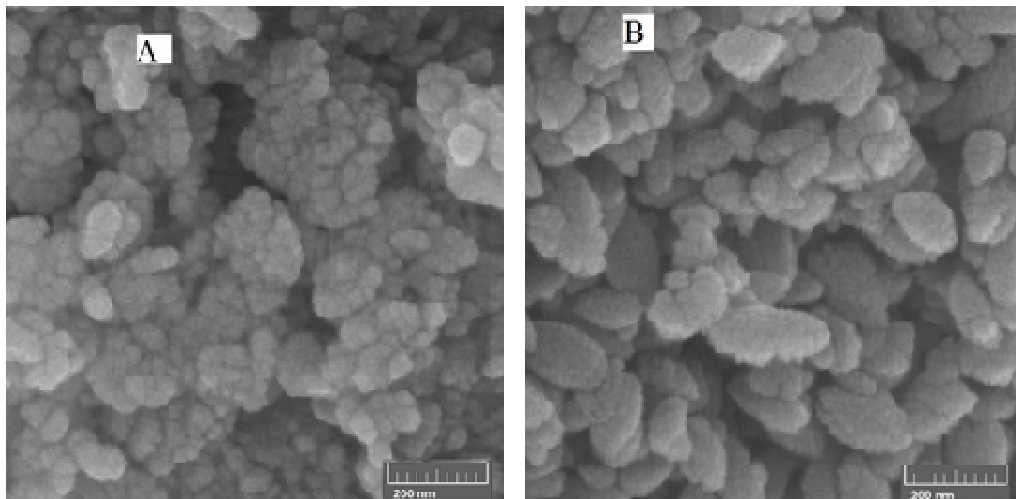
2. Face-centered cubic

سنتز نانوذره‌های NiO دوپه شده با Cu(II) با آسیاب ...

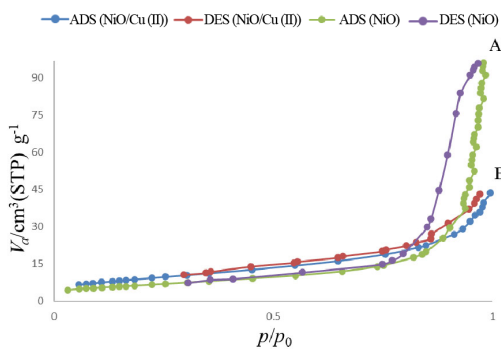
کوچک نانوذره‌ها با انرژی سطحی بالای آن‌ها نسبت داد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هر دو حالت نانوذره‌ها هم شکل و هم اندازه هستند و پراکندگی یکنواخت دارند.

بررسی نانوذره‌های سنتز شده با SEM

تصویرهای SEM نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۴ قابل مشاهده است. در تصاویر SEM به دست آمده کلوخه‌ای بودن نانوذره‌ها مشاهده می‌شود که می‌توان دلیل آن را به ابعاد بسیار



شکل ۴ تصاویر SEM نانوذره‌های NiO خالص (A) و نانوذره‌های NiO دوپه شده با Cu (II) (B)

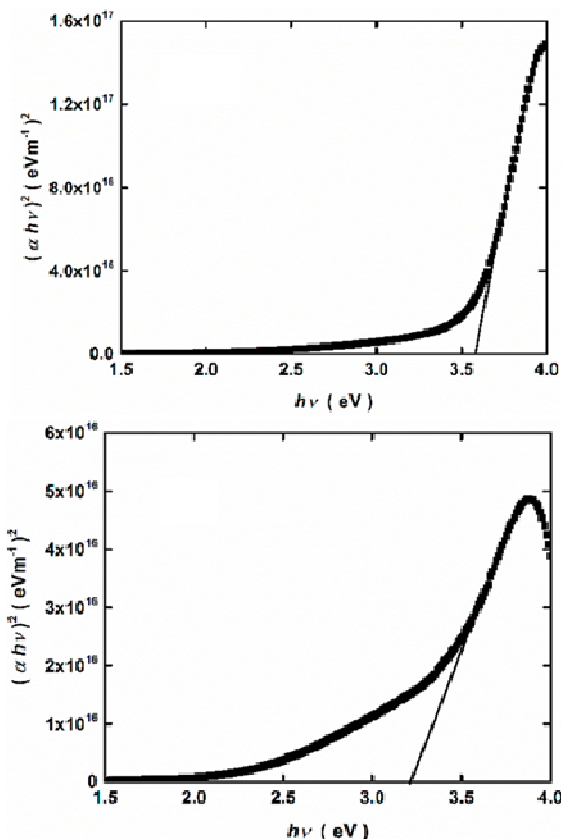


شکل ۵ هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن در نانوذره‌های NiO خالص (A) و نانوذره‌های NiO دوپه شده با Cu (II) (B)

تخلخل سنجی به روش جذب - واجذب نیتروژن (BET)

تخلخل و سطح مؤثر مربوط به نانوذره‌ها با روش برونر - امت - تیلر (BET) بررسی شد. هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن برای نانوذره‌های NiO خالص و برای نانوذره‌های دوپه شده با مس (II) در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود که هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن برای هر دو از نوع IV است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است نانوذره‌های نیکل اکسید پیش از دوپه شدن و در مقایسه با نانوذره‌های دوپه شده با مس (II) تخلخل بیشتری دارند. در جدول ۱ توزیع اندازه حفره‌ها، سطح ویژه و حجم حفره‌های نانوذره‌های نیکل اکسید پیش و پس از فرایند دوپه شدن ارائه شده‌اند.

1. Brunauer-Emmett-Teller (BET)



شکل ۶ کاف انرژی نانوذره‌های خالص (بالا) و نانوذره‌های دوپه‌شده (پایین)

بررسی فعالیت سونوفتوکاتالیستی نانوذره‌های نیکل اکسید پس از دوپه‌شدن

در این آزمون از نور مرئی و امواج فراصوت به‌طور هم‌زمان استفاده شد. مخلوط فیل، آب مقطر و کاتالیست با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم‌زده شد و پیش از شروع آزمون، هیدروژن پراکسید (۱۰ میلی‌مولار) به آن افزوده شد. سپس، مخلوط در جعبه به‌طور هم‌زمان تحت نور لامپ مرئی و امواج فراصوت قرار داده شد. در مدت ۶۰ دقیقه و به فاصله‌های زمانی ۱۰ دقیقه از محلول نمونه برداری و سپس، با گریزانه، کاتالیست از محلول جدا و جذب نمونه با دستگاه طیف‌نورسنج اندازه‌گیری شد. در شکل‌های ۷ و ۸ نمودار

سال هفدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۲

جدول ۱ مقایسه توزیع اندازه حفره‌ها، سطح ویژه و حجم حفره‌های نانوذره‌های نیکل اکسید پیش و پس از دوپه‌شدن

نیکل اکسید		ویژگی
دوپه‌شده با مس (II)	خالص	
۷,۸۷	۲۵,۹۳	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
۲۲,۹۲	۳۳,۱۵	مساحت سطح ویژه حفره‌ها (m <sup>2</sup> /g)
۵,۲۶	۷,۶۱	حجم حفره‌ها (cm <sup>3</sup> )

بررسی طیف‌های EDS

در طیف نانوذره‌های NiO خالص، عناصر Ni و O و در طیف نانوذره‌های NiO دوپه‌شده با Cu (II)، عناصر Ni و O و Cu تشخیص داده شدند.

جدول ۲ درصد وزنی عناصر نانوذره‌های سنتز شده نیکل اکسید خالص و نیکل اکسید دوپه‌شده با مس (II)

درصد وزنی		عنصر
NiO دوپه‌شده با مس (II)	NiO خالص	
۳۳,۲۵	۳۳,۲۵	O
۶۳,۷۷	۶۶,۷۵	Ni
۲,۹۸	---	Cu
۱۰۰	۱۰۰	Total

کاف انرژی نانوذره‌های مربوط برپایه رابطه بین جذب و انرژی فوتون تخمین زده شد (شکل ۶). کاف انرژی نانوذره‌های خالص  $3.63 \text{ eV}$  و نانوذره‌های دوپه‌شده  $3.21 \text{ eV}$  بود که نشان می‌دهد پس از دوپه‌شدن، کاف انرژی به سمت انرژی پایین‌تر منتقل شده است.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سنتز نانوذره‌های NIO دوپه شده با Cu(II) با آسیاب ...

مقایسه عملکرد سونوفتوکاتالیستی و فتوکاتالیستی نانوذره‌های متفاوت در تجزیه آلاینده

در این کار پژوهشی مشاهده شد که نانوذره‌های NiO دوپه شده در تجزیه آلاینده فنل عملکرد بسیار خوب و مؤثری از خود نشان دادند. در جدول ۳، کارایی دیگر نانوذره‌ها برای تخریب فنل طی فرایند فتوکاتالیستی و سونوفتوکاتالیستی نشان داده شده است.

جدول ۳ مقایسه کارایی روش‌های سونوفتوکاتالیستی و فتوکاتالیستی با نانوذره‌های متفاوت در تجزیه آلاینده‌ها

مراجع	درصد تخریب	نوع آزمایش و آلاینده	نوع کاتالیست
[۲۳]	۸۰/۰ (۴۵ دقیقه)	فتوکاتالیست - کلروفنل	NiO/TiO <sub>2</sub>
[۲۴]	۴۲/۰ (۱۸۰ دقیقه)	فتوکاتالیست - کلروفنل	NiO/Ag/ZnO
این پژوهش	۸۶/۵ (۶۰ دقیقه)	سونوفتوکاتالیست - فنل	NiO/Cu (II)

### نتیجه‌گیری

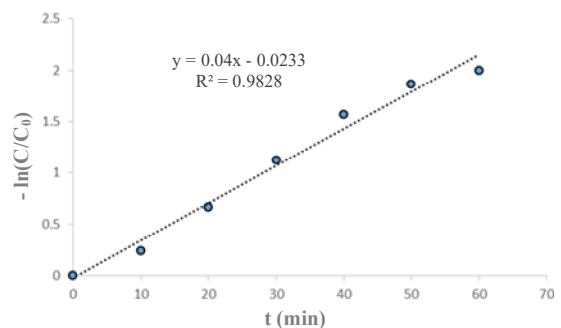
در این پژوهش با روش سریع و ساده حلال‌گرایی ابتدا نانوذره‌های میان‌متخلخل نیکل هیدروکسید سنتز و سپس با عملیات گرمایی به نانوذره‌های میان‌متخلخل نیکل اکسید تبدیل شدند. برای افزایش فعالیت نوری، نانوذره‌های نیکل اکسید با مس (II) اکسید دوپه شدند. تصاویر SEM، پراکندگی یکنواخت نانوذره‌های سنتز شده و اندازه‌گیری‌های BET ماهیت میان‌متخلخل نانوذره‌ها و سطح ویژه و حجم منافذ مناسبی را نشان دادند. همچنین، نانوذره‌های نیکل اکسید دوپه شده با مس (II) برای حذف آلاینده فنل با روش سونوفتوکاتالیستی که سازگار با محیط‌زیست و کارآمد با قابلیت کاربرد برای تصفیه موثر آب‌های آلوده است، به کار گرفته شد. حذف ۸۶/۵ درصد فنل در کمترین زمان (۶۰ دقیقه)، بیانگر موفقیت این پژوهش است.

### سپاسگزاری

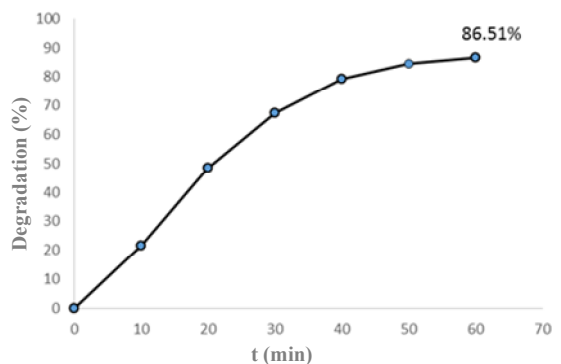
بدین وسیله از حمایت‌های مالی دانشگاه تبریز در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را داریم.

سال هفدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۲

تغییرهای لگاریتم بهنجار نسبت غلظت‌ها بر حسب زمان و درصد تخریب فنل در حالت سونوفتوکاتالیست نشان داده شده است. برپایه این شکل‌ها، فنل با کاتالیست نیکل اکسید دوپه- شده پس از ۶۰ دقیقه ۸۷ درصد تخریب شده است. همچنین، تغییرهای لگاریتم نرمال نسبت غلظت‌ها بر حسب زمان با ثابت سرعت ۰/۰۴ است.



شکل ۷ نمودار تغییر  $\ln(C/C_0)$  سونوفتوکاتالیستی بر حسب زمان



شکل ۸ نمودار درصد تخریب فنل طی فرایند سونوفتوکاتالیستی بر حسب زمان

سینتیک تجزیه فنل در همه فرایندها شبه مرتبه اول است. همچنین، لگاریتم تغییرهای غلظت نسبت به زمان بر حسب قدرمطلق محاسبه شد. ثابت سرعت  $k$  واکنش شبه درجه اول را می‌توان با معادله ۱ محاسبه کرد.

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (1)$$

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

- [1] Guozhang Cao (University of Washington). Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London: Imperial College Press; 2004. In: Brock SL. Journal of the American Chemical Society. 2004;126(44):14679. doi: **10.1021/ja0409457**
- [2] Babanzadeh S, Mehdipour-Ataei S, Mahjoub AR. Preparation and characterization of novel polyimide/SiO<sub>2</sub> nano-hybrid films by in situ polymerization. Journal of inorganic and organometallic Polymers and Materials. 2012;22(6):1404-12. doi: **10.1007/s10904-012-9764-y**
- [3] Gaur APS, Zhang B, Lui YH, Tang X, Hu S. Morphologically tailored nano-structured MoS<sub>2</sub> catalysts via introduction of Ni and Co ions for enhanced HER activity. Applied Surface Science. 2020;516:146094. doi: **10.1016/j.apsusc.2020.146094**
- [4] Yasin G, Khan MA, Arif M, Shakeel M, Hassan TM, Khan WQ, 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. 2018;755:79-88. doi: **10.1177/0021998312461822**
- [5] Zhang Y, Zhang P, Xu Y, Song X, Wang H, Ma T. Synthesis of pomegranate-shaped micron ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with enhanced lithium storage capability. Journal of Materiomics. 2021;7(4):699-707. doi: **10.1016/j.jmat.2021.01.005**
- [6] Abdallah A, Basma H, Awad R. Preparation, characterization, and application of nickel oxide nanoparticles in glucose and lactose biosensors. Modern Applied Science. 2019;13:99. doi: **10.5539/mas.v13n6p99**
- [7] Manna I, Sahoo S, Bandyopadhyay M. Effect of engineered nickel oxide nanoparticle on reactive oxygen species-nitric oxide interplay in the roots of Allium cepa L. Front Plant Sci. 2021;12:586509. doi: **10.3389/fpls.2021.586509**
- [8] Narender SS, Varma VVS, Srikar CS, Ruchitha J, Varma PA, Praveen BVS. Nickel oxide nanoparticles: A brief review of their synthesis, characterization, and applications. Chemical Engineering & Technology. 2022;45(3):397-409. doi: **10.1002/ceat.202100442**
- [9] Abuzeid HM, Julien CM, Zhu L, Hashem AM. Green synthesis of nanoparticles and their energy storage, environmental, and biomedical applications. Crystals. 2023;13(11):1576. doi: **10.3390/cryst13111576**
- [10] Hong S-J, Mun H-J, Kim B-J, Kim Y-S. Characterization of nickel oxide nanoparticles synthesized under low temperature. Micromachines. 2021; 12(10):1168. doi: **10.3390/mi12101168**
- [11] Muhammed A, Asere TG, Diriba TF. Photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO and Mg-doped ZnO nanoparticles synthesized using Lupinus albus leaf extract. ACS Omega. 2024;9(2):2480-90. doi: **10.1021/acsomega.3c07093**
- [12] Xia P, Song Y-J, Liu Y-Z, Long M-X, Yang C, Zhang X-Y, et al. Advances in the optical and electronic properties and applications of bismuth-based semiconductor materials. Journal of Materials Chemistry C. 2024; Advance Article. doi: **10.1039/D3TC03329E**
- [13] Shabani M, Haghghi M, Kahfroushan D, Haghghi A. Mesoporous-mixed-phase of hierarchical bismuth oxychlorides nanophotocatalyst with enhanced photocatalytic application in treatment of antibiotic effluents. Journal of Cleaner Production. 2019;207:444-57. doi: **10.1016/j.jclepro.2018.10.042**
- [14] Mousavi M, Habibi-Yangjeh A, Pouran SR. Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven photocatalysts. Journal of Materials Science: Materials in



- electronics. 2018;29(3):1719-47. doi: **10.1007/s10854-017-8166-x**
- [15] Mousavi M, Moradian S, Pourhakkak P, Zhang G, Habibi MM, Madadi M, et al. Fabrication of S-scheme heterojunction g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-nanosheet/ZnMoO<sub>4</sub> nanocomposite with high efficiency in photocatalytic N<sub>2</sub> fixation and Cr (VI) detoxification. *Journal of Materials Science*. 2022;57:9145-9163. doi: **10.1007/s10853-022-07225-5**
- [16] Khaksar AM, Nazif S, Taebi A, Shahghasemi E. Treatment of phenol in petrochemical wastewater considering turbidity factor by backlight cascade photocatalytic reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*. 2017;348:161-7. doi: **10.1016/j.resconrec.2006.11.003**
- [17] Tiandho Y, Afriani F, Evi J, Lingga R, Handoyo. Kinetic evaluation of methylene blue decolorization by CuO as a Fenton-like catalyst. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021;926(1):012103. doi: **10.1088/1755-1315/926/1/012103**
- [18] Chan S, Wu T, Juan JC, Teh C. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2011;86:1130-58. doi: **10.1002/jctb.2636**
- [19] Pirsahab M, Moradihamadani N. Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway – a systematic review. *RSC Advances*. 2020;10:7396-423. doi: **10.1039/C9RA11025A**
- [20] Joseph CG, Li Puma G, Bono A, Krishnaiah D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009;16(5):583-9. doi: **10.1016/j.ultsonch.2009.02.002**
- [21] Peterson MW, Turner JA, Nozik AJ. Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of titania: Particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reactions. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991;95(1):221-5. doi: **10.1021/j100154a044**
- [22] Dinesh GK, Anandan S, Sivasankar T. Sonophotocatalytic treatment of Bismarck Brown G dye and real textile effluent using synthesized novel Fe(0)-doped TiO<sub>2</sub> catalyst. *RSC Advances*. 2015;5(14):10440-51. doi: **10.1039/C4RA07685K**
- [23] Al-Hamdi AM, Sillanpää M, Bora T, Dutta J. Efficient photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution by SnO<sub>2</sub>:Sb nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;370:229-36. doi: **10.1016/j.apsusc.2016.02.123**
- [24] Jiang R-H, Liang S-Q, Wu F, Tang L-M, Qin B, Chen Y-Y, et al. Phylogenomic analysis, cryptic species discovery, and DNA barcoding of the genus *Cibotium* in China based on plastome data. *Frontiers in Plant Science*. 2023;14. doi: **10.3389/fpls.2023.1183653**

## Synthesis of NiO nanoparticles doped with Cu (II) by a planetary ball mill and its characterization

E. Sajjadi<sup>1</sup>, M. Darbandi<sup>2,\*</sup>

1. M.Sc. Student of Chemistry, Nano Materials Research Laboratory, Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran.
2. Associate Prof. of Chemistry, Nano Materials Research Laboratory, Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran.

**Abstract:** In this research, first mesoporous nickel hydroxide nanoparticles were synthesized by solvothermal method. Then the nickel hydroxide nanoparticles were converted into nickel oxide nanoparticles by maintaining the structure and morphology during heat treatment and then doped with copper (II) by ball milling method. Since no toxic, expensive, and complex chemicals were used during the synthesis process, the results of this research can be considered scientifically and industrially in the production of other doped nanomaterials. Methods such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and surface area and porosity measurement by nitrogen absorption and desorption method (BET) were used to study the structure and chemical composition of the synthesized nanomaterials. XRD patterns showed FCC structure of the synthesized nanoparticles and the absence of impurity phase. Also, BET measurements showed the mesoporous nature of nanoparticles and good specific surface area and pore volume. The catalytic behavior of copper doped nickel oxide nanoparticles in the removal and sonophotocatalytic degradation of phenol pollutant under visible light and ultrasound waves was studied. It was observed that the phenol substance soluble in water as a model pollutant was destroyed by about 86.5% under visible light and ultrasonic waves after adding copper doped nickel oxide catalyst.

**Keywords:** Nickel oxide, Sonophotocatalyst, Ball mill, Phenol, Copper (II) oxide, Doping.