

Fabrication of Cobalt Chromate Nanoparticles Using Polyacrylamide Gel Polymer Template

Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi*

Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Received: 20 January 2023, accepted: 10 April 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Due to the special properties of nanomaterials, the production of nanoparticles has received much attention in recent years and various methods have been used to produce these materials. One of the methods is to use polymer structures to control nanostructures. Therefore, it is possible to produce cobalt chromate nanoparticles with certain dimensions using a polymer network with controllable pore size.

Method: Polyacrylamide gel was used as a template to trap metal ions to form nanoparticles in this polymer template, and the polymer network was removed with the aid of heat treatment to produce the final nanoparticles. Therefore, cobalt chromate nanoparticles were fabricated by polyacrylamide gel method. The synthetic parameters like the temperature of polymer network formation and calcination temperature on the products were investigated. The manufactured product was characterized by different methods of analysis.

Findings: The results showed that the gel formation rate becomes faster with increasing temperature. X-Ray diffraction results showed that although the initial product is amorphous, a cobalt chromate crystalline spinel was produced after heat treatment at 800°C. Scanning electron microscope images showed the formation of particles with dimensions in the range of 50 to 150 nm. The thermal analysis results revealed that the polymer gel formation is destroyed after heat treatment up to 650°C. Electron microscope images showed that most of the particles have dimensions between 50 and 150 nm. The produced samples were used as photocatalysts for the degradation of methylene blue dye. The degradation results showed that the nanoparticles produced by this method effectively degrade the dye as a water pollutant. Also, the effect of the amount of photocatalyst on photodegradation yield was investigated and the results showed that by increasing the powder to maximum 3 mg, the degradation efficiency increases.

Keywords:

photocatalyst,
polyacrylamide gel,
cobalt chromate,
nanomaterials,
polymer

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

Please cite this article using:

Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Fabrication of Cobalt Chromate Nanoparticles Using Polyacrylamide Gel Polymer Template, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 521-529, 2023.

ساخت نانوذرات کبالت کرومات با استفاده از قالب پلیمری ژل پلی آکریل آمید

سید علی حسن زاده تبریزی *

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۳۰، پذیرش: ۱۴۰۲/۱/۲۱

چکیده

فرضیه: با توجه به خواص ویژه نانومواد، ساخت نانوذرات در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته و تاکنون روش‌های مختلفی برای تولید این مواد به کار گرفته شده است. یکی از این روش‌ها، استفاده از ساختارهای پلیمری برای کنترل نانوساختارهاست. بنابراین می‌توان انتظار داشت، تولید نانوذرات کبالت کرومات با ابعاد معین با استفاده از شبکه پلیمری با اندازه حفره‌های قابل کنترل، امکان‌پذیر است.

روش‌ها: در این پژوهش از ژل پلی آکریل آمید به عنوان قالبی برای به دام انداختن یون‌های فلزی استفاده شد تا نانوذرات در این قالب پلیمری تشکیل شوند و سپس شبکه پلیمری به کمک عملیات گرمایی حذف شد تا نانوذرات نهایی تولید شوند. بر این اساس، نانوذرات کبالت کرومات با این روش ساخته شد و برخی از پارامترهای تولید مانند دمای تشکیل شبکه پلیمری و دمای تکیس محصولات بررسی شدند. محصول تولیدی با روش‌های مختلف مشخصه‌یابی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، با افزایش دما، سرعت تشکیل ژل سریع‌تر می‌شود. نتایج پراش پرتو X نشان داد، اگرچه محصول اولیه بی‌شکل است، اما اسپینل بلوری کبالت کرومات پس از عملیات گرمایی در 800°C تولید شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تشکیل ذرات با ابعادی در محدوده ۵۰ nm تا ۱۵۰ nm را نشان می‌دهد. نتایج تجزیه گرمایی نشان داد، ژل پلیمری تشکیل شده پس از عملیات گرمایی تا دمای 650°C تخریب می‌شود. براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی، اکثر ذرات دارای ابعاد بین ۵۰ nm تا ۱۵۰ nm هستند. نمونه‌های تولیدی به عنوان نورکاتالیزگر برای تخریب رنگینه آبی متیلن استفاده شدند. نتایج تخریب نشان داد، نانوذرات تولیدی با این روش به خوبی رنگینه را به عنوان آلاینده آب حذف می‌کنند. همچنین، اثر مقدار نورکاتالیزگر بر ظرفیت حذف بررسی شد و نتایج نشان داد، با افزایش پودر تا ۳ mg بازده تخریب افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

نورکاتالیزگر،
ژل پلی آکریل آمید،
کبالت کرومات،
نانومواد،
پلیمر

* پیام‌نگار:

hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر نانوذرات به دلیل خواص ویژه‌ای که دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نتایج پژوهشگران نشان داده است، در ابعاد نانو خواص ماده تغییرات چشمگیری پیدا می‌کند [۱] که شامل خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی است. گزارش شده است، با ریزشیدن ساختار خواص استحکامی نمونه‌ها زیاد می‌شود [۲]. همچنین، با کوچک‌شدن ابعاد ذرات طلا، این مواد خواص نوری ویژه‌ای پیدا می‌کنند و می‌توانند با جذب فوتون‌های نوری در محدوده نور مرئی، الکترون‌های پرنرژی تولید کنند [۳]. با وجود این، ساخت نانوذرات و نانو ساختارها همواره از موضوعات مهم در سال‌های اخیر بوده است، زیرا روش ساخت به‌طور مستقیم بر خواص محصول نهایی و کیفیت آن اثر می‌گذارد. تا به حال از روش‌های مختلفی برای ساخت نانوذرات استفاده شده است. این روش‌ها به دو رویکرد از بالا به پایین و از پایین به بالا دسته‌بندی می‌شوند [۴].

در رویکرد از بالا به پایین مواد معمولاً به روش‌هایی مثل آسیاب کاری مکانیکی خرد می‌شوند تا به ابعاد نانو برسند. این رویکرد معایب و مزایای مختلفی دارد. از مزایای این روش‌ها هزینه کم تولید آن‌هاست. اما مشکلی که معمولاً در این رویکرد وجود دارد، آلودگی محصول در اثر فرایند سایش محیط تولید است. این مشکل کیفیت محصول را برای نانوذراتی کاهش می‌دهد که کاربردهای ویژه در حوزه پزشکی دارند [۵،۶]. در رویکردهای از پایین به بالا که معمولاً با روش‌های شیمی تر انجام می‌شود، مواد اولیه برای ایجاد نانوذرات در اندازه اتمی با هم واکنش می‌کنند. این روش قابلیت کنترل زیادی دارد و نیز خلوص محصولات زیاد است. اما، هزینه تولید معمولاً بیشتر از رویکرد بالا به پایین است. از این روش‌ها بیشتر وقتی استفاده می‌شود که به محصولات با کیفیتی نیاز باشد. از روش‌های شیمی تر می‌توان به روش‌هایی مثل سل-ژل [۷]، هم‌رسوبی [۸]، Pechini [۹] و سایر موارد اشاره کرد. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته استفاده از پلیمرها به‌عنوان قالب و محیط واکنش پیش‌ماده‌ها در تولید نانوذرات است. در این میان، روش ژل پلی آکریل آمید روش بسیار موفق و مؤثری در تولید نانوذرات است که پژوهش‌های مختلفی در زمینه تولید انواع نانوذرات با این روش انجام شده و نانوذرات مختلفی مانند $\text{SrMoO}_4/\text{SrWO}_4$ ، MgAl_2O_4 ، CoFe_2O_4 ، CeO_2 ، $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ شده است [۱۰-۱۴]. در این روش مواد اولیه که معمولاً نمک‌های محلول در آب هستند، در محیط آبی مونومرهای آکریل آمید قرار می‌گیرند و سپس با انجام فرایند پلیمرشدن شبکه سه‌بعدی پلیمری در اطراف پیش‌ماده ایجاد می‌شود و نانوذرات در قالب ماتریس

پلیمری شکل می‌گیرند. طی پلیمرشدن، شبکه‌ای سه‌بعدی هیدروژل پلی آکریل آمیدی تشکیل می‌شود که پیش‌ماده در حفره‌های شبکه گیر افتاده است. با انجام عملیات گرمایی با تکیس نمک و رشد بلورها به‌اندازه حفره‌های دربرگیرنده به تدریج شبکه پلیمری با افزایش دما از بین می‌رود و نانوذرات تشکیل می‌شوند. اندازه نانوذرات به شدت متأثر از توزیع اندازه حفره‌های شبکه است.

آلودگی آب‌ها یکی از مشکلات دهه‌های اخیر بسیاری از کشورهای است [۱۵]. اگر چه روش‌های سنتی برای تصفیه آب وجود دارد، اما با ورود آلودگی‌های شیمیایی جدید، امکان حذف این مواد با روش‌های قدیمی به‌خوبی امکان‌پذیر نیست. به‌عنوان مثال، بسیاری از داروهای شیمیایی و رنگ‌های آلی که از راه‌های مختلف وارد آب آشامیدنی می‌شوند، به‌طور مؤثر حذف نمی‌شوند و در نتیجه آب آشامیدنی را آلوده می‌کنند و آثار نامطلوب بر سلامتی انسان‌ها و نیز بوم‌سازگان (ecosystem) طبیعی دارند. یکی از روش‌های جدید برای حذف ترکیبات شیمیایی آلی، استفاده از نیمه‌رساناهایی است که با جذب فوتون‌های انرژی می‌توانند گونه‌های فعالی ایجاد کنند که به مواد شیمیایی آلی حمله کرده و این ترکیبات را به گونه‌های ساده و بی‌خطرتر مثل آب و کربن دی‌اکسید تجزیه کنند [۱۶،۱۷].

کبات کرومات ساختاری نیمه‌رسانا دارد که در صنایع مختلفی استفاده می‌شود. همچنین این ماده رنگ‌دانه مقاوم به گرماس است. گزارش شده است، روش ساخت اثر بسیار مهمی را در ساخت این نیمه‌رسانا دارد. روش‌های سنتی ساخت این ذرات شامل مخلوط کردن اکسیدهای آن‌ها و سپس گرمادهی آن‌ها در کوره به‌مدت طولانی و دمای زیاد است که معمولاً به ذراتی با ابعاد بزرگ منتهی می‌شوند. همچنین، در روش‌های سنتی کیفیت محصول مطلوب نیست و در آن ناخالصی و نایکنواختی مشاهده می‌شود. بنابراین، پژوهش‌های زیادی برای تولید این ماده با روش‌هایی در حال انجام است که کیفیت محصول زیاد باشد و ابعاد نانو ایجاد شود. با وجود این، با بررسی پیشینه پژوهش‌های انجام‌شده در تولید نانوذرات کبات کرومات، اطلاعات زیادی درباره تولید این ماده به روش ژل پلی آکریل آمید وجود ندارد. بنابراین هدف این پژوهش ساخت نانوذرات کبات کرومات با رویکرد از پایین به بالا با استفاده از قالب پلیمری ژل پلی آکریل آمید بود، به‌طوری که شبکه پلیمری محیط واکنش برای تولید نانوذرات ایجاد کند و سپس در مرحله عملیات گرمایی این شبکه تخریب شده و نانوذرات کبات کرومات به‌عنوان محصول نهایی ایجاد شود. محصولات تولیدی با روش‌های مختلف مشخصه‌یابی شدند و از محصول به‌عنوان ماده نورکاتالیزگر برای تخریب رنگینه آبی متیلن نیز استفاده شد.

تجربی

مواد

از کبالت نیترات و کرم نیترات به عنوان مواد اصلی تشکیل دهنده در سنتز کبالت کرومات به عنوان نورکاتالیزگر استفاده شد. از آکریل آمید به عنوان مونومر اصلی، متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی، آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر و تترامتیل اتیلن دی آمین به عنوان شتاب دهنده برای تشکیل ژل پلی آکریل آمید استفاده شد. از رنگینه آبی متیلن به عنوان مدلی از آلاینده استفاده شد. مواد اولیه از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

دستگاهها

تشکیل فازها با پراش سنج پرتو X فیلیپس مدل PW3040 ساخت هلند و شکل شناسی و اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل MIRA III بررسی شد. بدین منظور، روی نمونه‌ها پوششی از طلا اعمال شده و در نهایت از پودرها تصویربرداری شد. تجزیه گرمایی با دستگاه Linseis STA 1600 مدل PT انجام شد تا رفتار گرمایی نمونه‌ها مشخص شود. ماهیت پیوند نمونه‌ها با طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) PerkinElmer مدل 1750 بررسی شد. مقدار فعالیت نورکاتالیزگری نمونه‌ها در زیر نور UV بررسی شد. دمای انجام آزمایش دمای محیط بود و از رنگینه آبی متیلن با غلظت 10 ppm به عنوان مدل آلاینده استفاده شد. همچنین، از طیف نورسنج مدل 3220UV ساخت شرکت Optizone استفاده شد. به کمک مقدار جذب نور اندازه گیری شده، می توان غلظت آلاینده را در آب تشخیص داد.

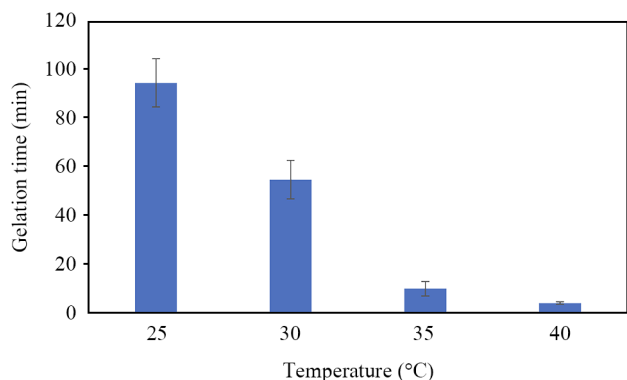
روشها

روند کلی سنتز نانوذرات در این پژوهش بدین صورت بود که ابتدا 0.04 mol کبالت نیکل نیترات و 0.08 mol کرم نیترات در 400 mL آب مقطر حل شدند. سپس آمونیوم پرسولفات، آکریل آمید و N,N'-متیلن بیس آکریل آمید با نسبت مولی 1:24:2 به محلول نمک فلز اضافه شد. پس از مخلوط کردن محلول به ژل تبدیل شد. سپس، محصول خشک شده و در دماهای مختلف به مدت 3 h کلسینه شد. شکل 1 طرح کلی مراحل ساخت نانوذرات را نشان می دهد.

نتایج و بحث

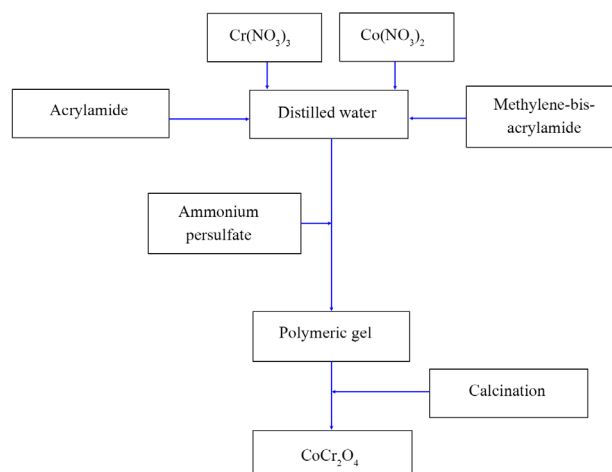
شکل 2 اثر دمای ساخت را بر زمان ژل شدن نشان می دهد. همان طور که مشخص است، سرعت ژل شدن با افزایش دما به شدت افزایش می یابد. نمونه ای که در دمای محیط قرار دارد، به حدود 95 min زمان نیاز دارد تا به ژل تبدیل شود، در حالی که با گرمادادن تا دمای 40°C این زمان به 4 min کاهش می یابد.

به نظر می رسد، گرمادهی سبب ایجاد رادیکال های آزاد می شود و این گونه های فعال سرعت پلیمر شدن زنجیرها را افزایش می دهند. سازوکار سنتز در این روش را می توان به شرح زیر توضیح داد. ابتدا با حل شدن کبالت نیترات و کرم نیترات در آب، یون های کبالت و کرم تولید می شود. سپس، ژل پلی آکریل آمید از کوپلیمر شدن آکریل آمید و بیس آکریل آمید تشکیل می شود. این واکنش نوعی پلیمر شدن افزایشی وینیل است که با سامانه تولید رادیکال آزاد آغاز می شود. رادیکال های آزاد با پرسولفات ها ایجاد شده و در نتیجه شبکه سه بعدی و شاخه های بهم پیوسته تشکیل می شوند. نمک ها در حفره های شبکه گیر می افتند و با افزایش دما با یکدیگر واکنش می دهند و به بلورهای کبالت



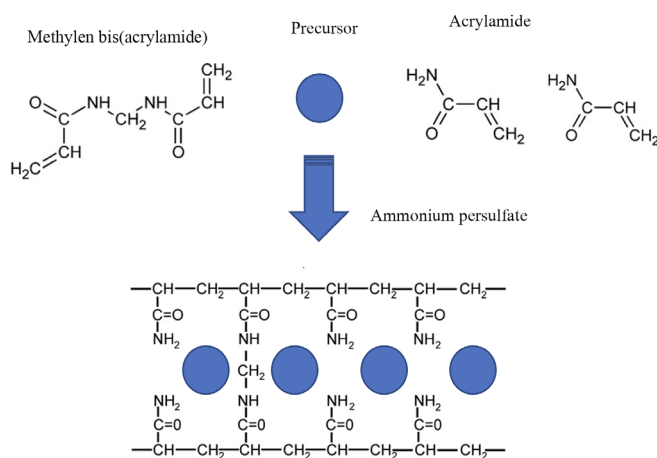
شکل 2- اثر دما بر زمان تشکیل ژل.

Fig. 2. The effect of temperature on gel formation time.



شکل 1- طرح کلی مراحل سنتز نانوذرات.

Fig. 1. Schematic image of the nanoparticles synthesis stages.

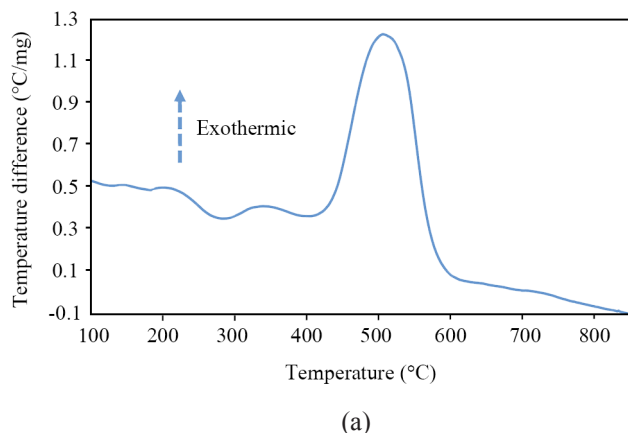


شکل ۳- مراحل پلیمر شدن و تشکیل شبکه.

Fig. 3. Steps of polymerization and network formation.

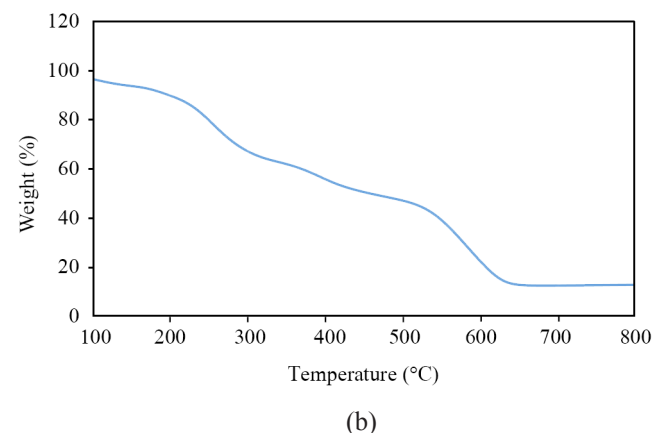
خروج نیترات‌ها از داخل ساختار مربوط است.

شکل ۵ طیف‌های FTIR نمونه‌های سنتز شده با روش ژل پلی آکریل آمید را نشان می‌دهد که در آن طیف ژل (نمونه پس از فرایند ژل شدن) و طیف نمونه کلسینه شده درون کوره در دمای 800°C به مدت ۲ h آمده است. در طیف مربوط به نمونه ژل (شکل ۵ (a)) در عدد موجی 615 cm^{-1} نوار جذبی پهن مشاهده می‌شود که احتمالاً به پیوندهای اکسیژن با یون‌های کروم و کبات مربوط است. نوار جذبی در محدوده 1000 cm^{-1} تا 1400 cm^{-1} به پیوندهای C-H و گروه‌های آلی ژل پلی آکریل آمید مربوط است [۱۸]. ارتعاش کششی پیوند N-H با نوار جذبی در 3196 cm^{-1} مرتبط است. پیکی که در 1640 cm^{-1} وجود دارد، به ارتعاش کششی گروه آمید مربوط است. ارتعاش‌های خمشی و کششی پیوند O-H آب به ترتیب در عدد موجی 1596 و



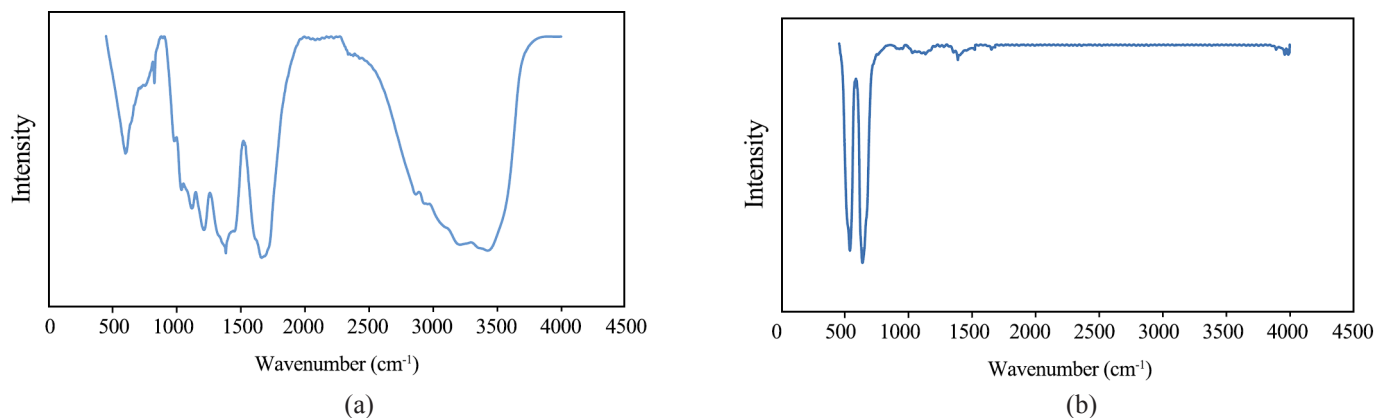
کرومات در مقیاس حفره شبکه تبدیل می‌شوند. مراحل پلیمر شدن و حبس نانوذرات در شکل ۳ نشان داده شده است. به عبارت دیگر، شبکه پلیمری پایه‌ای ساختاری برای توسعه نانوذرات ارائه می‌کند که می‌تواند ذرات پیش‌ساز را بی‌حرکت کند و مانع از تجمع و رشد دانه‌ها شود. البته باید توجه کرد، چون در واقعیت هنگام ایجاد شبکه پلیمری حفره‌ها با اندازه‌های متفاوت ایجاد می‌شوند، اندازه نانوذرات نیز ممکن است تا حدودی ابعاد متناسب با حفره‌ها را داشته باشند و در اندازه‌های متفاوت ایجاد شوند که در شکل ۳ نشان داده نشده است.

شکل ۴ نمودار تجزیه گرمایی از نمونه خشک شده را نشان می‌دهد. نمودار DTA یک پیک گرماگیر در حدود 250°C و دو پیک گرمازا را در 330 و 518°C نشان می‌دهد. پیک گرماگیر به خروج آب ساختاری در نمونه نسبت داده می‌شود. با افزایش دما شبکه پلیمری شروع به تخریب می‌کند که این فرایند گرمازا است. بنابراین، پیک‌های گرمازای مشاهده شده به اکسایش و سوختن شبکه پلی آکریل آمید نسبت داده می‌شود. نمودار مربوط به توزین گرمایی کاهش وزن را در سه مرحله نشان می‌دهد. به طور کلی، در نمونه تا دمای حدود 650°C کاهش وزنی حدود ۸۶٪ رخ داده است. کاهش وزن در مرحله اول حدود ۱۵٪ است که تا دمای 210°C اتفاق می‌افتد. با افزایش دما از 210°C تا حدود 510°C ، مرحله دوم کاهش وزن حدود ۴۰٪ اتفاق افتاده است. مرحله آخر کاهش وزن از دمای 510°C تا 650°C صورت گرفته است که حدود ۳۲٪ از کاهش وزن را به خود اختصاص داده است. اولین مرحله کاهش وزن به خروج آب باقی مانده از ترکیبات مربوط است. مرحله دوم کاهش وزن به خروج آب ساختاری و تجزیه زنجیرهای جانبی پلی آکریل آمید ترکیبات و مرحله سوم کاهش وزن به تجزیه و تخریب زنجیرهای داخلی و مستحکم پلی آکریل آمید و



شکل ۴- گرمانگاشت‌های نمونه خشک شده: (a) منحنی DTA و (b) منحنی TG.

Fig. 4. Thermograms of the dried sample: (a) DTA curve and (b) TG curve.



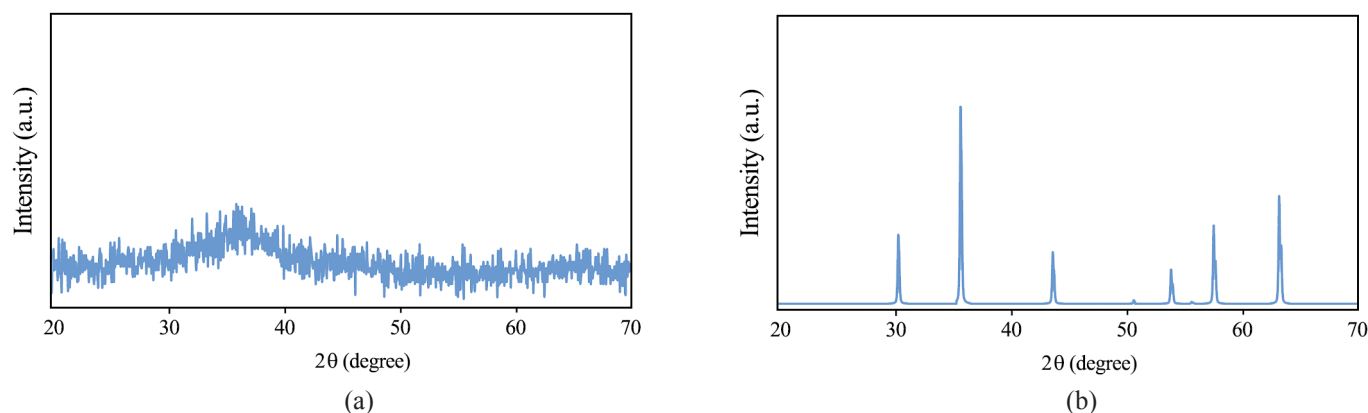
شکل ۵- طیف FTIR: (a) نمونه خشک‌شده و (b) نمونه عملیات گرمایی شده در 800°C .

Fig. 5. FTIR spectrum: (a) the dried sample and (b) the heat-treated sample at 800°C .

استفاده‌شده در این پژوهش، معمولاً محصول اولیه ساختار بی‌شکل نشان می‌دهد. اما، نمونه عملیات گرمایی شده پیک‌هایی در زوایه‌های $35/7$ ، $30/30$ ، $63/04$ ، $57/4$ و $43/40$ به ترتیب مربوط به شماره صفحه‌های (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۴۴۰)، (۵۱۱) و (۴۰۰) از فاز کربالت کرومات با ساختار اسپینل (مکعبی) دارای گروه فضایی Fd-3m را نشان می‌دهد (JCPDS file No. 78-0711) و مشخص می‌کند که فاز نهایی مدنظر به خوبی تشکیل شده است. در روش پراش پرتو X هر ماده یک اثر انگشت دارد و صفحه‌های بلوری آن در زوایه‌های خاصی پراش انجام می‌دهند، به طوری که هر فاز فقط در زوایه‌ها و با شدت‌های ویژه خود پراش پرتو X را انجام می‌دهد که ناشی از برهم‌کنش بین پرتو X و صفحه‌های بلوری آن فاز است. همچنین، نتایج این آزمون پراش اکسیدهای سازنده فاز کربالت کرومات را نشان نمی‌دهد که تأیید می‌کند، اکسیدهای سازنده به خوبی با یکدیگر

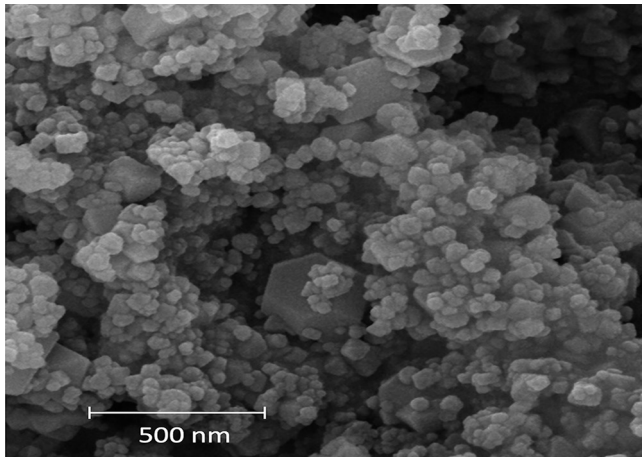
3500 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۱۹]. همان‌طور که در طیف نمونه پس از عملیات گرمایی مشاهده می‌شود (شکل ۵ (b))، نوارهای مربوط به ژل پلی‌اکریل‌آمید و گروه‌های فرار مثل پیک‌های مربوط به آب حذف شده‌اند که به تخریب شبکه پلیمری دلالت دارد. به طور کلی، عمده نوارهای جذبی موجود در عددهای موجی بین 400 cm^{-1} تا 750 cm^{-1} به نوارهای جذبی فلزات با اکسیژن مربوط است [۲۰]. همان‌طور که مشخص است، پیک‌ها در این بخش پس از عملیات گرمایی شدیدتر شده‌اند که نشان از تشکیل شبکه اکسیدی و افزایش مقدار پیوندهای فلز-اکسیژن با افزایش دماست.

شکل ۶ الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های عملیات گرمایی شده را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. نمونه خشک‌شده در دمای معمولی ساختار بی‌شکل نشان می‌دهد و هیچ الگوی پراش مشخصی ندارد. در روش‌های سنتز شیمی تر مانند روش

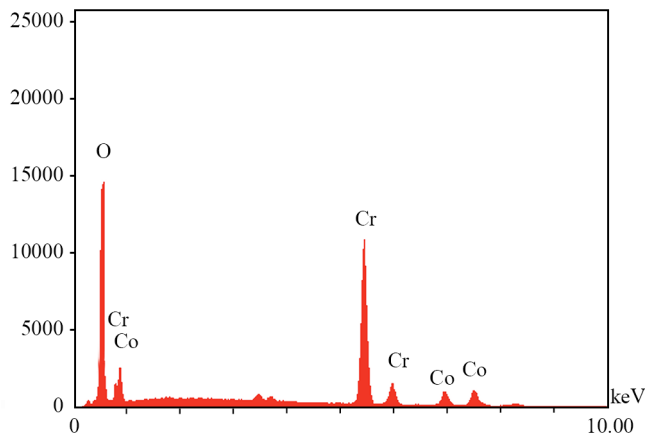


شکل ۶- الگوهای پراش پرتو X: (a) نمونه خشک‌شده و (b) نمونه عملیات گرمایی شده در 800°C .

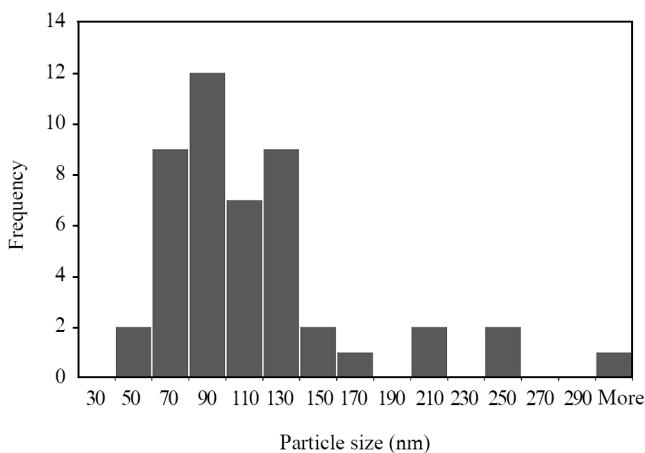
Fig. 6. X-ray diffraction patterns: (a) the dried sample and (b) the heat-treated sample at 800°C .



(a)



(b)



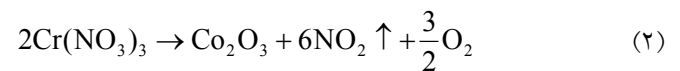
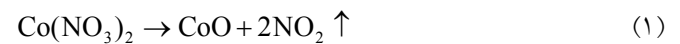
(c)

شکل ۷- (a) تصویر SEM، (b) آزمون EDS و (c) و نمودار ستونی

مربوط به نمونه عملیات گرمایی شده در 800°C .

Fig. 7. (a) SEM image, (b) EDS analysis, and (c) histogram curve related to the heat-treated sample at 800°C .

وارد واکنش شده و فاز نهایی کبالت کرومات را تشکیل داده‌اند. در واقع، با افزایش دما نفوذ اتم‌ها امکان‌پذیر می‌شود و با حرکت اتم‌ها ساختار از حالت بی‌شکل به حالت بلوری تغییر آرایش می‌دهد. فازهای ناخواسته و واکنش نکرده از پیش ماده‌ها در الگوی پراش پرتو X پس از عملیات گرمایی مشاهده نمی‌شود که خلوص زیاد محصول به دست آمده از روش ژل پلی اکریل آمید را نشان می‌دهد. در این روش با توجه به اینکه مواد اولیه به خوبی با هم مخلوط شده و با سامانه پلیمری احاطه می‌شوند، به خوبی با یکدیگر واکنش می‌دهند. در واقع، پس از عملیات گرمایی ابتدا نمک‌های نیترات فلزی به اکسیدهای فلزی تبدیل می‌شوند. واکنش‌های (۱) و (۲) تشکیل کروم اکسید و کبالت اکسید را نشان می‌دهد:



سپس، با افزایش بیشتر دما، کروم اکسید و کبالت اکسید بر اساس واکنش (۳) با یکدیگر واکنش می‌کنند و کبالت کرومات تشکیل می‌شود که نتایج پراش پرتو X نیز ایجاد این فاز را تأیید کرد. پیک‌های مربوط به اکسیدهای واکنش نکرده نیز در الگو مشاهده نشد که نشان‌دهنده واکنش خوب اجزا است:



تصویر SEM، آزمون EDS و نمودارهای ستونی نمونه کلسینه شده در 800°C در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، نانوذرات کبالت کرومات با شکل‌شناسی‌های کروی و نامنظم مشاهده می‌شوند. نانوذرات به یکدیگر چسبیده‌اند که پدیده‌ای معمول در مواد با ابعاد نانو است و در واقع به دلیل انرژی سطحی زیاد نانو ساختارهاست. به عبارت دیگر، نانومواد برای کاهش انرژی سطحی به یکدیگر می‌چسبند و تشکیل توده می‌دهند [۲۱]. برای بررسی وجود عناصر و خلوص مواد، از آزمون EDS استفاده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های ایجاد شده به عناصر Cr، O و Co مربوط است که دلالت بر وجود این عناصر دارد. عنصر دیگری که نشان‌دهنده ناخالصی در نمونه باشد، مشاهده نشد. یکی از برتری‌های روش‌های شیمی تر مانند روش ژل پلی اکریل آمید خلوص زیاد محصول تولیدی است. در این نوع از تولید برخلاف روش‌هایی مثل آسیاب کاری مکانیکی که ناخالصی زیادی در آنها

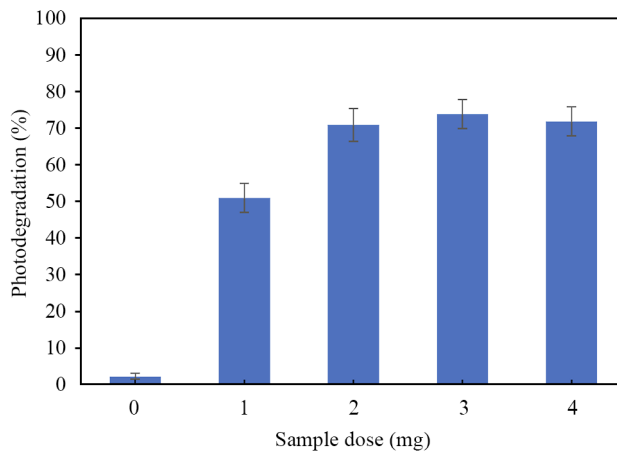
کاهش در خواص نورکاتالیزگری را می توان به توده ای شدن ذرات و در نتیجه نبود امکان نفوذ نور به عمق محفظه آزمایش نسبت داد. افزون بر این، در اثر کلوخه شدن ذرات، سطح ویژه نیز کاهش پیدا می کند. سازوکار تخریب را می توان به این گونه توصیف کرد که ابتدا آبی متیلن روی سطح نورکاتالیزگر جذب می شود و هم زمان با برخورد نور بر سطح نمونه گونه های فعال الکترون و حفره ایجاد می شوند [۲۲]. این الکترون ها و حفره های تولیدی خود می توانند رادیکال های فعال تولید کنند که به آلاینده حمله کرده و آبی متیلن را به گونه های کم خطر مانند آب و کربن دی اکسید تبدیل می کنند.

نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات کبالت کرومات با روش ژل پلی آکریل آمید ساخته شده و خواص نورکاتالیزگری آن بررسی شد. در اینجا قالب پلیمری، پیش ماده نانوذرات را حبس می کند و باعث ایجاد نانوذرات با خواص کنترل شده می شود. با انجام عملیات گرمایی به کمک تکلیس نمک و رشد بلورها به اندازه حفره های دربرگیرنده به تدریج شبکه پلیمری با افزایش دما از بین می رود و نانوذرات تشکیل می شوند. از آکریل آمید به عنوان مونومر اصلی، متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی، آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر و تترامیل اتیلن دی آمین به عنوان شتاب دهنده استفاده شده است. افزایش دما اثر زیادی بر سرعت ژل شدن پلی آکریل آمید داشت. نتایج نشان داد، محصول تولیدی در این روش ساختار بی شکل دارد که پس از عملیات گرمایی در 80°C فاز بلوری کبالت کرومات با ساختار اسپینل (مکعبی) تشکیل شد. نانوذرات تولیدی دارای شکل شناسی کروی و نامنظم بوده و محدوده اندازه ذرات آن ها 50 nm تا 150 nm به دست آمد. شبکه پلیمری با عملیات گرمایی تا 65°C تخریب شد. محصول تولیدی دارای خواص نورکاتالیزگری مطلوب بود. با افزایش مقدار نورکاتالیزگر تا 3 mg بازده تخریب افزایش یافت و با مقادیر بیشتر نمونه ها، بازده کاهش پیدا کرد.

مراجع

- Hahn H., Unique Features and Properties of Nanostructured Materials, *Adv. Eng. Mater.*, **5**, 277-284, 2003.
- Lu Y. and Liaw P.K., The Mechanical Properties of Nanostructured Materials, *JOM.*, **53**, 31-35, 2001.
- Pasparakis G., Recent Developments in the Use of Gold and Silver Nanoparticles in Biomedicine, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, **14**, e1817, 2022.
- Orouzadeh N. and Delpazir E., Ultrasonic Bottom-Up and



شکل ۸- درصد تخریب رنگینه آبی متیلن با مقادیر مختلف نمونه. Fig. 8. Percentage of degradation of methylene blue dye with different amounts of samples.

تولید می شود، محصول با خلوص و همگنی زیاد ایجاد می شود. نمودار ستونی نشان می دهد که اکثر ذرات بین 50 nm تا 150 nm هستند. توزیع اندازه دانه ها احتمالاً به دلیل متفاوت تخلخل های ایجاد شده در ژل پلیمری است. در واقع، به دلیل وجود قالب های پلیمری در مرحله تولید، اندازه ذرات در محدوده مشخصی هستند. با وجود این، پژوهش های بیشتری برای بررسی اثر سرعت پلیمر شدن پلیمر بر خواص نهایی محصول لازم است.

برای بررسی خواص نورکاتالیزگری نمونه ها از مقادیر مختلف از پودر تولیدی برای حذف رنگینه آبی متیلن به عنوان عامل آلاینده استفاده شد. شکل ۸ مقدار تخریب را برای نمونه ها با وزن ۱، ۲، ۳ و 4 mg نشان می دهد.

آزمون برای محلول آبی متیلن 10 ppm به مدت 100 min انجام شد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش پودر تا 3 mg بازده تخریب افزایش می یابد. دلیل افزایش بازده را می توان به موقعیت های فعال بیشتر نسبت داد که در نتیجه عامل های تخریب بیشتر تولید می کند و در نتیجه فرایند تخریب بیشتری انجام می شود. در مقادیر بیش از 3 mg نمونه ها، خاصیت نورکاتالیزگری کاهش می یابد. این

- Up-to-Down Methods to Synthesize Nano Particles of Two N-Nicotinyl Phosphorictriamides, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, **191**, 1467-1469, 2016.
- Baig N., Kammakam I., and Falath W., Nanomaterials: A Review of Synthesis Methods, Properties, Recent Progress, and Challenges, *Mater. Adv.*, **2**, 1821-1871, 2021.
 - Kolahalam L.A., Viswanath I.V.K., Diwakar B.S., Govindh B., Reddy V., and Murthy Y.L.N., Review on Nanomaterials: Synthesis and Applications, *Mater. Today Proc.*, **18**, 2182-2190, 2019.
 - Miditana S.R., Tirukkavalluri S.R., and Imandi M.R., Review on the Synthesis of Doped TiO₂ Nanomaterials by Sol-Gel Method and Description of Experimental Techniques, *J. Water Environ. Nanotechnol.*, **7**, 218-229, 2022.
 - Dineshbabu N., Jayaprakash R.N., Karuppasamy P., Arun T., Vijaya J.J., Nimshi R.E., Pandian M.S., Packiam S.M., and ramasamy P., Investigation on Tetracycline Degradation and Bactericidal Properties of Binary and Ternary ZnO/NiO/g-C₃N₄ Composites Prepared by a Facile Co-precipitation Method, *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**, 107368, 2022.
 - Wang Y., Li H., Huang D., Wang X., Cai L., Chen Y., Wang W., Song Y., Han G., and Zhen B., A High-Performance Ethanol Gas Sensor Based on Ce-Doped SnO₂ Nanomaterials Prepared by the Pechini Method, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **137**, 106188, 2022.
 - Gao H., Yu C., Wang Y., Wang S., Yang H., Wang F., Tang S., Yi Z., and Li D., A Novel Photoluminescence Phenomenon in a SrMoO₄/SrWO₄ Micro/Nano Heterojunction Phosphors Obtained by the Polyacrylamide Gel Method Combined with Low Temperature Calcination Technology, *J. Lumin.*, **243**, 118660, 2022.
 - Zhang M., Yang H., Xian T., Wei Z.Q., Jiang J.L., Feng Y.C., and Liu X.Q., Polyacrylamide Gel Synthesis and Photocatalytic Performance of Bi₂Fe₄O₉ Nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, **509**, 809-812, 2011.
 - Wang S., Tang S., Gao H., Fang L., Hu Q., Sun G., Chen X., Yu C., Liu H., and Pan X., Modified Polyacrylamide Gel Synthesis of CeO₂ Nanoparticles by Using Cerium Sulfate as Metal Source and Its Optical and Photoluminescence Properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **32**, 10820-10834, 2021.
 - Wang W.P., Yang H., Xian T., and Jiang J.L., XPS and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by a Polyacrylamide Gel Route, *Mater. Trans.*, **53**, 1586-1589, 2012.
 - Liu H., Wang S., Gao H., Yang H., Wang F., Chen X., Fang L., Tang S., Yi Z., and Li D., A Simple Polyacrylamide Gel Route for the Synthesis of MgAl₂O₄ Nanoparticles with Different Metal Sources as an Efficient Adsorbent: Neural Network Algorithm Simulation, Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies, *Sep. Purif. Technol.*, **281**, 119855, 2022.
 - Noori M., Tahmasebpour M., and Khazini L., Effective Parameters on the Formation of Natural Zeolite-Based Granules to Remove Cationic Dyes from Contaminated Water, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Perian)*, **34**, 267-279, 2021.
 - Balakrishnan A., Appunni S., Chinthala M., and Vo D.V.N., Biopolymer-Supported TiO₂ as a Sustainable Photocatalyst for Wastewater Treatment: A Review, *Environ. Chem., Lett.* **20**, 3071-3089, 2022.
 - Tahmasebpour M., Sanaei L., and Noori M., Efficiency of Magnetic Granular Adsorbent Based on Natural Zeolite/Chitosan in Removing Arsenic from Polluted Water, *Iran. J. Technol. (Persian), Sci. Technol.*, **35**, 2022.
 - Bhat M.A., Rangreez T.A., Yaseen Z., Rather R.A., and Shalla A.H., Smart Polyacrylamide-Cholic Acid Hybrid Composite Hydrogel: Development, Characterization, and Encapsulation Study of Methylene Blue Dye, *Mater. Today Commun.*, **33**, 104515, 2022.
 - Unimuke T.O., Louis H., Emori W., Idante P.S., Agwamba E.C., Nwobodo I.C., Wei K., Cheng C.R., Adalikwu S.A., and Bassey V.M., Spectroscopic and Molecular Electronic Property Investigation of 2-Phenylpyrimidine-4, 6-Diamine via ¹H NMR, UV-Vis, FT-Raman, FTIR, and DFT Approach, *J. Mol. Struct.*, **1263**, 133195, 2022.
 - Fardood S.T., Moradnia F., Forootan R., Abbassi R., Jalalifar S., Ramazani A., and Sillanpää M., Facile Green Synthesis, Characterization and Visible Light Photocatalytic Activity of MgFe₂O₄@CoCr₂O₄ Magnetic Nanocomposite, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **423**, 113621, 2022.
 - Shuaibu A.D., Rubab R., Khan S., Ali S., Shaikh A.J., Khan S.A., and Khan A.M., Comparative Effects of Zinc Oxide Nanoparticles Over the Interfacial Properties of Low Concentrations of Ionic Surfactants at Interfaces, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **637**, 128241, 2022.
 - Pournajaf R. and Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., Polyacrylamide Synthesis of Nanostructured Copper Aluminate for Photocatalytic Application, *J. Adv. Mater. Process.*, **5**, 12-19, 2018.