

سنتز و شناسایی نانوذرات مزومتخلخل کبالت اکسید در حلال یوتکتیک

عمیق به روش سونوشیمیایی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

امین مقدس‌فر، مسیح دربندی*

آزمایشگاه تحقیقاتی نانو مواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

* Masih.darbandi@tabrizu.ac.ir

چکیده:

در سال‌های اخیر، استفاده از یک روش سبز برای سنتز نانوذرات به دلیل مسائل زیست‌محیطی بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. در کار پژوهشی حاضر، برای اولین بار با استفاده از امواج فراصوت به سنتز نانوذرات مزومتخلخل کبالت اکسید (Co_3O_4) در حلال یوتکتیک عمیق (کولین کلراید: اتیلن گلیکول) پرداخته شد. هدف از این پژوهش سنتز نانوذرات در حلال یوتکتیک عمیق (DES) برای بررسی و ارزیابی اثرات حلال یوتکتیک عمیق بر روی ساختار، مورفولوژی و همچنین تاثیر بر روی فعالیت نانوذرات کبالت اکسید به عنوان فوتوکاتالیست می‌باشد. در طی این پژوهش ما از تکنیک‌هایی چون XRD ، BET و SEM برای بررسی ساختار، تخلخل، مورفولوژی و توپولوژی نانوذرات سنتز شده استفاده شد. برای بررسی بهتر اثرات حلال یوتکتیک عمیق بار دیگر نانوذرات در آب به عنوان یک حلال معمول سنتز شدند و نتایج آن با نانوذرات سنتز شده در DES مقایسه گردید. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند زمانی که نانوذرات در حلال DES سنتز شدند، میزان تخلخل و به تبع آن میزان مساحت سطح موثر افزایش و همچنین اندازه نانوذرات کاهش یافت. همچنین در این کار پژوهشی برای اولین بار فعالیت سونوفوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده در حلال یوتکتیک عمیق مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. در طی فرآیند سونوفوتوکاتالیز کافئین در مدت زمان ۵۵ دقیقه تحت نور فرابنفش و امواج فراصوت به میزان ۹۹/۵۴٪ تخریب شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۸ فروردین ۱۴۰۲

پذیرش: ۸ تیر ۱۴۰۲

صفحه ۲۴ تا صفحه ۳۷

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

حلال یوتکتیک عمیق، سنتز سونوشیمیایی، مزومتخلخل، نانوذرات کبالت اکسید، سونوفوتوکاتالیز، فوتوکاتالیست.

20.1001.1.23222352.1401.12.0.3.6

:DOR

۱- مقدمه

متفاوتی نسبت به ابعاد در حالت غیرنانویی از خود نشان می‌دهند. بر این اساس در طراحی یک روش سنتزی برای نانوذرات نه تنها باید قادر به کنترل ابعاد ذرات در ناحیه نانو شد بلکه بایستی بتوان مورفولوژی، توپولوژی و خلل و

در دهه اخیر، تلاش‌های بسیاری برای سنتز نانوذرات با تکنیک‌های متفاوت شده است. زیرا که مواد در ابعاد نانو به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم خواص و ویژگی‌های



فرج سطح را نیز کنترل کرد [۱]. اکسیدهای فلزی به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی که دارند مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است و به طور گسترده در بسیاری از زمینه‌ها از جمله در شیمی، فیزیک و علم مواد استفاده شده است [۲-۶]. ترکیبات اکسید فلزات به طور گسترده در مدارهای میکروالکترونیکی، سنسورها، پیل‌های سوختی، کاتالیست‌ها و ... مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷-۸].

از میان اکسیدهای فلزی، اکسید فلز کبالت (Co_3O_4) دارای خواص منحصر به فردی است از این رو از آن به عنوان کاتالیزور، سنسور گازها، نانو حسگرها و همچنین در باتری‌ها مورد استفاده واقع شده است. پایدارترین فاز کبالت اکسید به عنوان نیمه‌هادی نوع p استفاده می‌شود که دارای گاف انرژی معادل $2/19-1/48$ الکترون ولت می‌باشد [۹-۱۳]. روش‌های بسیار متنوعی برای سنتز نانوذرات کبالت اکسید از جمله سل‌ژل، هیدروترمال، سولوترمال و همچنین سنتز به کمک امواج ماکروویو گزارش شده است [۱۴-۱۷]. روش‌های استفاده شده برای سنتز نانوذرات کبالت اکسید دارای مزایا و معایبی می‌باشند. از مهم‌ترین معایب روش‌های ذکر شده، مدت زمان انجام سنتز و عملیات پیچیده برای انجام سنتز می‌باشد. از این رو در این کار پژوهشی ما با استفاده از امواج فراصوت^۱ و حلال یوتکتیک عمیق^۲ (DES) به سنتز نانوذرات مزومتخلخل کبالت اکسید پرداخته‌ایم.

سنتز نانوذرات به وسیله امواج فراصوت به عنوان یکی از بهترین روش‌های سنتزی سبز شناخته شده است که امروزه به طور گسترده برای سنتز نانوذرات استفاده می‌شود.

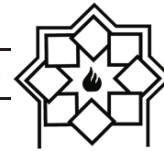
از مزیت‌های سنتز سونوشیمیایی می‌توان به ارزان، ایمن و ساده بودن آن اشاره کرد. سنتز سونوشیمیایی به فرایندی اطلاق می‌شود که در آن از اصول سونوشیمی استفاده می‌شود به طوری که با استفاده از امواج فراصوت قدرتمند (۱۰-۲۰ کیلوهرتز) مولکول‌ها تحت واکنش شیمیایی قرار می‌گیرند. در روش سونوشیمیایی نقاط داغ موضعی ایجاد می‌شود که دارای دمای حدودا ۵۰۰ کلین و فشاری به معادل ۱۰۰۰ اتمسفر می‌باشند که می‌توانند به طور موضعی به عنوان راکتور برای انجام واکنش‌های شیمیایی باشند [۱۸]. حلال‌های یوتکتیک عمیق دسته‌ای از حلال‌های سبز به شمار می‌روند [۱۹]. حلال‌های یوتکتیک عمیق در مقایسه با مایعات یونی دارای خواص فیزیکی مشابهی هستند اما در خواص شیمیایی تفاوت‌هایی با هم دارند. در مایعات یونی کاتیون‌ها و آنیون‌ها در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند اما در مقابل حلال‌های یوتکتیک عمیق را می‌توان حاصل ادغام دو یا چند نمک که قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی دارند دانست. دمای ذوب مخلوط مایع یوتکتیک عمیق حاصل شده دارای دمایی کمتر از دمای ذوب هریک از اجزای تشکیل‌دهنده‌اش می‌باشد [۲۰]. در حلال‌های یوتکتیک عمیق برهمکنش‌های موجود بین دهنده‌ی پیوند هیدروژنی^۳ (HBD) و گیرنده پیوند هیدروژنی^۴ (HBA) اتفاق می‌افتد [۲۱]. برای سنتز حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌توان با حرارت دادن و با ادغام HBD و HBA با نسب خاصی به طور مستقیم به دست آورد. این نسبت خاص برای هر HBD و HBA بسته به نقطه اتکتیکشان متفاوت است. به طور کلی روش سنتز حلال‌های یوتکتیک

^۳ Hydrogen Bond Doner (HBD)

^۴ Hydrogen Bond Acceptor (HBA)

^۱ ultrasound-assisted method

^۲ Deep Eutectic Solvents (DES)



عمیق ساده، آسان و در عین حال عاری از هرگونه تشکیل محصول جانبی است. همچنین سنتز حلال‌های یوتکتیک عمیق به دلیل عدم نشر و آلاینده‌گی سبز و دوستدار محیط زیست می‌باشد. به دلیل آن که در طی سنتز حلال‌های یوتکتیک عمیق راندمان فرایند بسیار بالا است از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه می‌باشد [۲۲].

آلاینده‌های صنعتی از جمله پساب‌های کارخانجات داروسازی، تولیدکنندگان نوشیدنی‌های نیروزا، مراکز تحقیقاتی و ... افزایش چشمگیری داشته است که تهدیدی برای محیط زیست به شمار می‌رود [۲۵-۲۳]. کافئین با فرمول شیمیایی (C₈H₁₀N₄O₂) مثالی از آلاینده سمی و ترکیب پایداری است که باعث آلودگی آب‌های سطحی می‌شود [۲۶-۲۸]. کافئین جزو خانواده متیل گزانتین^۱ است [۲۹] که به عنوان یک ماده روانگردان شناخته شده است. به صورت گسترده کافئین را می‌توان در نوشیدنی‌ها (چای، قهوه، نوشیدنی انرژی‌زا) و داروهای کافئین یافت [۳۰]. روش‌های متنوع زیادی برای حذف ترکیبات صنعتی آلاینده آب مورد مطالعه قرار گرفته است از جمله انعقاد و لخته‌سازی [۳۱]، تصفیه بیولوژیکی [۳۲]، جذب سطحی [۳۳-۳۴]، فرایند فنتون [۳۵] و فرایند غشا [۳۶]. متأسفانه روش‌های معمول برای حذف این آلاینده‌ها ناکارآمد هستند. روش اکسیداسیون پیشرفته^۲ (AOPs) جایگزین روش‌های معمول شده است. در این روش با تولید رادیکال‌های اکسید کننده (•OH) و واکنش با آلاینده‌های آلی باعث تبدیل آن‌ها به ترکیبات بی‌خطر می‌شود [۳۷]. تولید حباب‌هایی با امواج فراصوت در داخل محلول که به عنوان یک راکتور عمل کرده و دما و فشار بالا

ایجاد می‌کنند، همچنین حضور نور فرابنفش و هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسید کننده جزو روش AOP شناخته شده است که در این روش با تولید رادیکال‌های فعال اکسید کننده بوسیله حباب‌های کویتیشن^۳ و همچنین حضور کاتالیزور و تشکیل جفت الکترون-حفره تحت تابش نور فرابنفش به عنوان روشی برای اصلاح و تخریب آلاینده‌های موجود در آب‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۴۱-۳۸]. روش سونوفوتوکاتالیزی جزو دسته‌ای از فرآیندهای AOP محسوب می‌شود. این روش یک روش امن و در عین حال یک روش دوستدار محیط زیست می‌باشد. در این روش از نور فرابنفش با طول موج مناسب با گاف انرژی فوتوکاتالیست برای فعال کردن کاتالیزور و همچنین از امواج فراصوت که باعث تولید حباب‌های کاویتاسیون می‌شوند مورد استفاده قرار می‌گیرد. از امواج فراصوت برای تشکیل حباب‌های کاویتاسیون که شامل مراحل هسته‌زایی، رشد و فروپاشی حباب‌های کاویتاسیون در محیط مایع است مورد استفاده قرار می‌گیرد. در حین تشکیل حباب‌ها و مراحل فروپاشی، با تشکیل رادیکال‌های آزاد از جمله رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و اکسیژن واکنش‌پذیر می‌توان به سرعت مولکول‌های آلاینده در آب آلوده یا پساب صنعتی را اکسید آن‌ها را از بین برد. در این روش آلاینده‌های موجود به مواد کوچک‌تر شکسته می‌شوند به طوری که دیگر ضرری برای محیط زیست نداشته باشند [۴۲]. به دلیل ویژگی‌های ذکر شده روش سونوفوتوکاتالیز به یک زمینه جذاب و دارای پتانسیل بالا برای تخریب و از بین بردن آلاینده‌ها حتی با کم‌ترین غلظت در آب‌های سطحی تبدیل شده است [۴۳].

² Advanced oxidation processes (AOP)

³ Cavitation bubbles

^۱ Methylxanthine



ایکس برای بررسی و ارزیابی فازهای نانوذرات سنتزی و همچنین بررسی خلوص و تخمین اندازه بلوری نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت. برای محاسبه‌ی اندازه بلوری نانوذرات از معادله دبی-شرر که به صورت معادله ۱ می‌باشد استفاده شد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

λ طول موج $\text{CuK}\alpha$ مربوط به دستگاه و همواره برابر با $1/54$ انگستروم می‌باشد. K به عنوان فاکتور شکل شناخته می‌شود که معمولاً عددی نزدیک به $0/9$ است. β پهنای پیک در نصف ارتفاع^۳ پیک است (FWHM) که باید برحسب رادیان در فرمول قرار داده شود. θ زاویه به دست آمده از مقادیر 02° منطبق با قله بیشینه است که از الگوی XRD به دست می‌آید. برای بررسی خلل و فرج نانوذرات از BET با دستگاه ASP 2420 مورد استفاده قرار گرفت. برای تصویربرداری SEM از دستگاه Zeiss با مدل LEO 1530 برای بررسی مورفولوژی سطح نانوذرات سنتزی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش آزمایش

۲-۲-۱- تهیه حلال یوتکتیک عمیق (DES)

برای تهیه حلال DES ابتدا درون یک ارلن به نسبت ۱:۲ از کولین کلراید و اتیلن گلیکول اضافه کرده و به مدت چند دقیقه بر روی هم‌زن قرار داده تا مواد هم‌زده شوند. سپس بر روی یک هیتر در دمای 80°C درجه سانتی‌گراد حرارت داده تا یک محلول شفاف و همگن حاصل شود [۴۴].

۲-۲-۲- سنتز نانوذرات کبات اکسید مزو متخلخل

از پیش ماده کبات II کلرید پنج‌آبه به میزان مورد نیاز

در این کار پژوهشی برای اولین بار سنتز کبات اکسید مزو متخلخل در حلال یوتکتیک عمیق به وسیله امواج فراصوت مورد مطالعه قرار گرفت. هدف از انجام این پژوهش ارائه یک روش سنتزی ارزان، ایمن و سبز برای کنترل ابعاد ذرات در محدوده نانو و همچنین استفاده از حلال یوتکتیک عمیق برای افزایش خلل و فرج در سطح نانو ذرات می‌باشد. همچنین برای اولین بار فعالیت سونوفوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده کبات اکسید در حلال DES بررسی و ارزیابی شد. برای بررسی ساختار، مورفولوژی، میزان کریستالاسیون و میزان خلل و فرج نانوذرات از تکنیک‌هایی چون پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)، جذب و واجذب گاز نیتروژن^۲ (BET) مورد استفاده قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

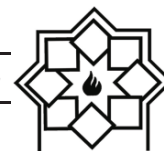
کبات II کلرید پنج آبه (ساخت شرکت مرک آلمان)، کولین کلراید (ساخت شرکت مرک آلمان)، اتیلن گلیکول (ساخت شرکت مرک آلمان) به عنوان پیش‌ماده و استون و متانول به عنوان حلال برای شستشو مورد استفاده قرار گرفت. برای سنتز نانوذرات از دستگاه تولید کننده امواج التراسوند Hielscher UP200H (Germany) استفاده شد.

به منظور بررسی و مشخصه‌یابی صفحات کریستالی از طریق پراش اشعه ایکس از دستگاه، Philips PW ۱۷۳۰ با طول موج $1/54$ آنگستروم و زوایای براگ بین 10° تا 80° درجه استفاده گردید. در این کار مطالعاتی، از آنالیز پراش پرتو

^۳ Full width at half maximum (FWHM)

^۱ Scanning electron Microscopy (SEM)

^۲ Brunauer-Emmett-Teller (BET)



در ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی کافئین (CAF) با غلظت ۱۰ ppm نانوذرات مزومتخلخل کبالت اکسید سنتز شده به عنوان کاتالیست به محیط واکنش اضافه شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه هم‌خوردن در اتاق تاریکی به منظور رسیدن به تعادل جذب و واجذب سطحی، بلافاصله داخل جعبه UV تحت تابش نور فرابنفش و همزمان تحت پروب التراسوند با قدرت ۲۰۰ W قرار داده شد. در طی واکنش به مدت ۵۵ دقیقه نمونه‌برداری کرده و پس از سانتریفیوژ اندازه‌گیری جذب کافئین و میزان تخریب آن توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu در طول موج ۲۷۳ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفت.

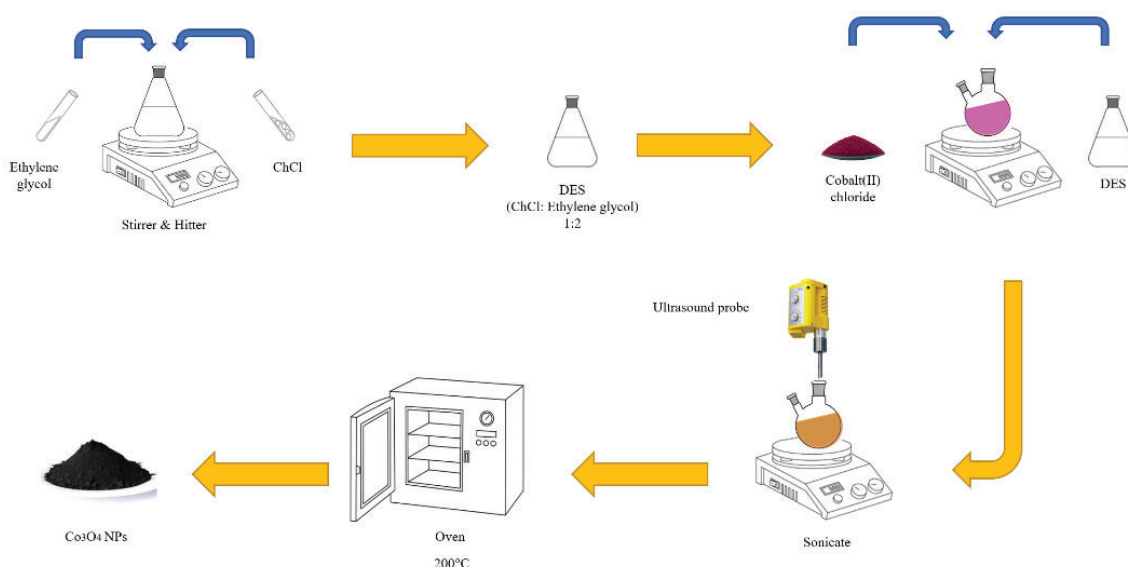
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نانوذرات کبالت اکسید مزومتخلخل

بررسی میزان کریستالیزاسیون، مورفولوژی، توپولوژی و خلل و فرج نانوذرات کبالت اکسید سنتز شده توسط تکنیک‌های SEM، XRD و BET مورد مطالعه قرار گرفت.

برداشته و در بالن شیشه‌ای دودهانه حاوی حلال DES اضافه شد. پیش‌ماده به مدت چند دقیقه بر روی همزن قرار داده شد تا به خوبی در داخل حلال هم‌زده شود. سپس تمامی مواد را به مدت چند دقیقه تحت امواج فراصوت صوت قرار داده شد. بعد از جمع‌آوری رسوبات در مرحله شستشو با استفاده از حمام التراسوند نانوذرات سنتز شده را در حلال‌های مناسب دیسپرس کرده و طی چندین مرحله شستشو سعی شد تا تمامی ناخالصی‌ها از محیط عمل خارج شوند. در انتها تمامی نانوذرات را چند ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در داخل آون حرارت داده شد. به منظور بررسی و ارزیابی اثر حلال DES بر روی نانو ذرات آزمایش مشابهی برای سنتز نانوذرات کبالت اکسید بدون حضور حلال DES انجام گردید. نوع دوم نانوذرات در آب مقطر به عنوان حلال سنتز شد. نقشه نحوه سنتز نانوذرات مزومتخلخل کبالت اکسید در شماتیک (۱) نشان داده شده است.

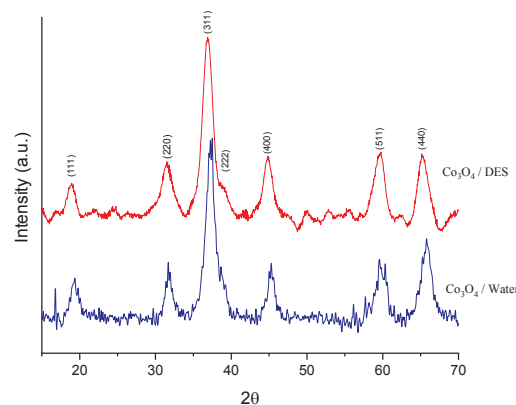
۳-۲-۲- فعالیت سونوفوتوکاتالیستی



شماتیک ۱- شماتیک روش سنتز سونوشیمیایی نانوذرات مزومتخلخل کبالت اکسید در حلال یوتکتیک عمیق



نتایج XRD نانوذرات کبالت اکسید مزومتخلخل سنتز شده در حضور و عدم حضور حلال DES در شکل (۱) نشان داده شده است. همه‌ی پیک‌های موجود در الگوی XRD تطابق بسیار خوبی با JCPDS کارت از خود نشان دادند [۴۵]. الگوهای نانوذرات سنتز شده دارای سری پیک‌هایی در زوایای (۵۲) خاصی نظیر در $19/05^\circ$ ، $31/45^\circ$ ، $36/95^\circ$ ، 39° ، $44/75^\circ$ ، $59/9^\circ$ و $65/4^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۴۴۰) مشاهده می‌شود. صفحه با کد میلر (۳۱۱) یک پیک شارپی در محدوده‌ی $36/95^\circ$ نمونه سنتزی از خود نشان می‌دهد. با مقایسه نتایج الگوی‌های XRD حاصل شده از سنتز نانوذرات در داخل حلال آب با حلال DES به خوبی مشاهده می‌شود که هنگام سنتز نانوذرات در داخل حلال DES تغییر فازی رخ نداده است. با فرض کروی بودن نانوذرات میانگین اندازه کریستالیت‌ها به وسیله معادله شرر برای نانوذرات سنتز شده در حلال DES و در حلال آب به ترتیب $2/97\text{ nm}$ و $4/16\text{ nm}$ به دست آمد.



شکل ۱- نتیجه XRD نانوذرات کبالت اکساید (a) Co_3O_4 در حلال DES (b) سنتز بدون DES (در آب مقطر)

در شکل (۲) نتایج آزمون BET حاصل از سنتز نانوذرات نشان

داده شده است. در آنالیز به دست آمده از آزمون BET به خوبی افزایش خلل و فرج سطح قابل مشاهده می‌باشد. همچنین در شکل (۲) با بررسی شاخه‌های جذب و واجذب مربوط به نانوذرات سنتز شده در حلال DES پهن‌تر شدن هیستریزس جذبی به خوبی قابل مشاهده است. افزایش خلل و فرج در سطح باعث افزایش مساحت سطح فعال در نانوذرات می‌شود. افزایش خلل و فرج در هنگام سنتز نانوذرات در داخل حلال DES را می‌توان به وجود یون هیدرونیوم (H_3O^+) نسبت داد [۴۶]. با توجه به نتایج آزمون BET که در جدول (۱) نشان داده شده است میتوان مشاهده کرد که مساحت سطح فعال نانوذرات در حضور حلال DES از $95/72$ به $132/54\text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافته است. با توجه به نتایج آزمون BET نانوذرات سنتزی در محدوده‌ی مزومتخلخل می‌باشد زیرا که اندازه میانگین قطر حفرات در نمونه سنتز شده در حلال DES $13/65$ و برای نمونه سنتز شده در آب مقطر $19/46$ می‌باشد. ایزوترم‌های جذبی به دست آمده نیز برای هر دو نمونه از نوع ایزوترم (IV) می‌باشند.

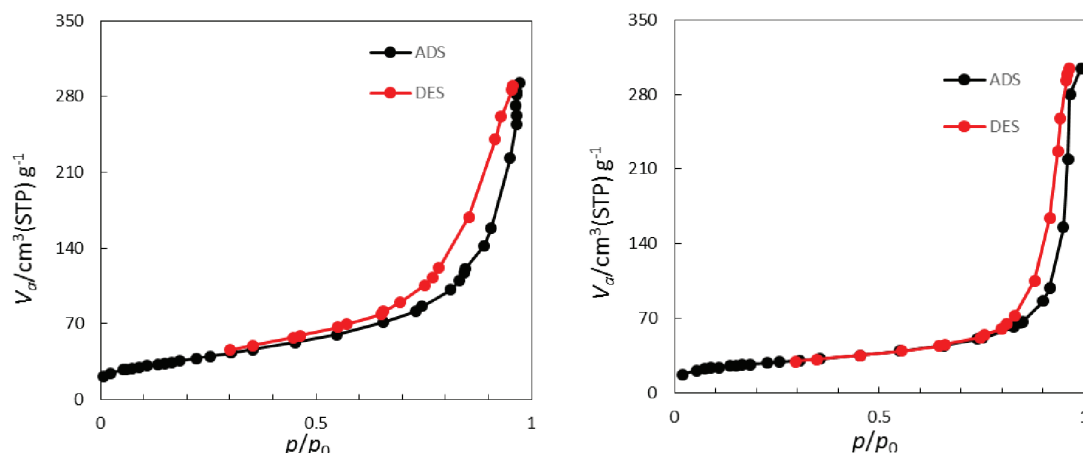
برای ارزیابی سطح نانوذرات مزومتخلخل کبالت اکسید از آزمون SEM مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمون SEM در شکل (۳) قابل مشاهده می‌باشد. در تصاویر SEM به دست آمده در شکل (۳) کلوخه‌شدگی نانوذرات مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به دلیل ابعاد بسیار کوچک نانوذرات با انرژی سطحی بالای آن‌ها دانست. نانوذرات مزومتخلخل کبالت اکسید سنتز شده در هر دو حلال دارای ساختار کریستالی و بلورین و پراکندگی یکنواخت می‌باشند.

در این مطالعه، عملکرد سونوفوتوکاتالیتی نانوذرات سنتز شده در مقابل کافئین (CAF) که یک آلاینده پایدار برای



آب‌های سطحی به شمار می‌رود مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. برای این موضوع ۲۰ mg از کاتالیزور سنتز شده با ۱۰ ppm کافئین تحت امواج فراصوت و نور فرابنفش قرار داده شد.

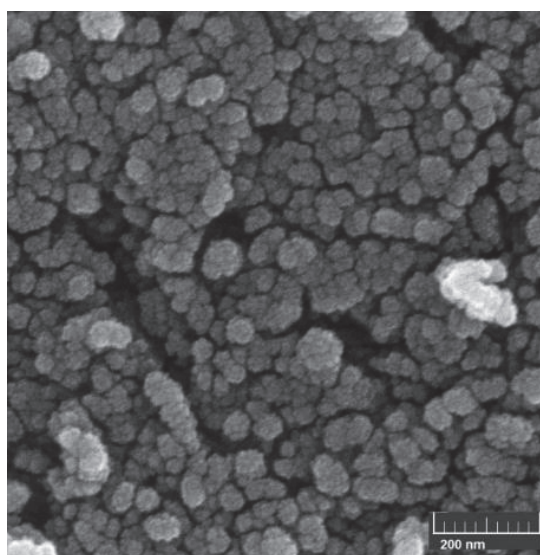
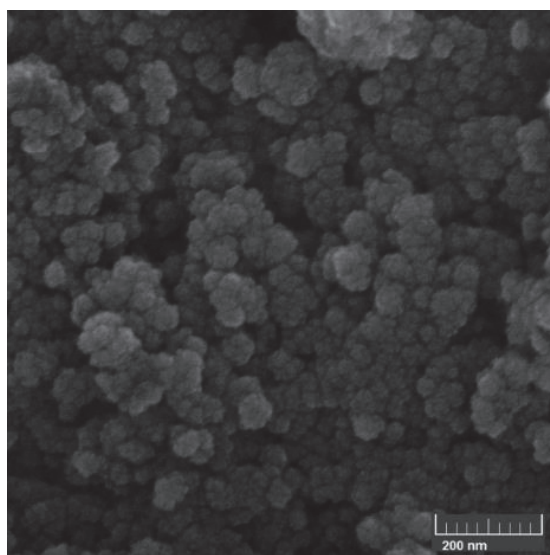
آب‌های سطحی به شمار می‌رود مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. برای این موضوع ۲۰ mg از کاتالیزور سنتز شده با ۱۰ ppm کافئین تحت امواج فراصوت و نور فرابنفش قرار داده شد.



شکل ۲- ایزوترم جذب و و واجذب نیتروژن نانو ذرات (a) سنتز با DES (b) سنتز بدون DES (در آب مقطر)

جدول ۱- نتایج به دست آمده از آزمون BET

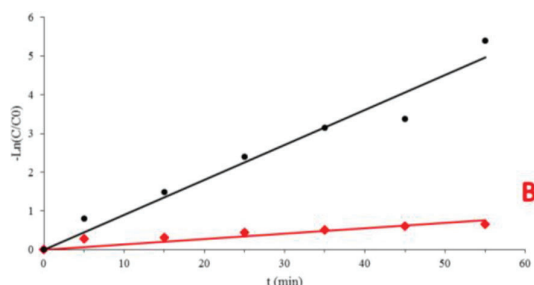
نمونه	مساحت سطح فعال [m ² g ⁻¹]	میانگین قطر حفرات [nm]	حجم خلل و فرج [cm ³ (STP) g ⁻¹]
نمونه سنتز شده با DES	۵۴/۱۳۲	۶۵۹/۱۳	۴۵۳/۳۰
نمونه سنتز شده بدون DES	۷۲۵/۹۵	۴۶۵/۱۹	۹۹۳/۲۱



شکل ۳- تصویر SEM از نانوذرات Co₃O₄ (a) در حلال DES (b) سنتز بدون DES (در آب مقطر)



شده که از طریق جذب نور و قانون بیرلامبرت محاسبه می‌شود. واضح است که سینتیک تخریب کافئین شبه مرتبه اول می‌باشد زیرا یک رابطه خطی بسیار خوب بین تغییرات $\ln(C/C_0)$ و زمان فرایند وجود دارد ($R^2 > 0.98$) که در آن C_0 و C_t غلظت کافئین در محلول در زمان ۰ و t دقیقه می‌باشد. ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول را می‌توان به وسیله معادله $\ln(C/C_0) = -kt$ محاسبه کرد، شیب این خط مستقیم ثابت سرعت را نشان می‌دهد (واحد k برحسب min^{-1} بیان می‌شود)، ثابت سرعت برای نانوذرات Co_3O_4 سنتز شده در حلال DES برابر 0.0902 به دست آمد (شکل ۵).

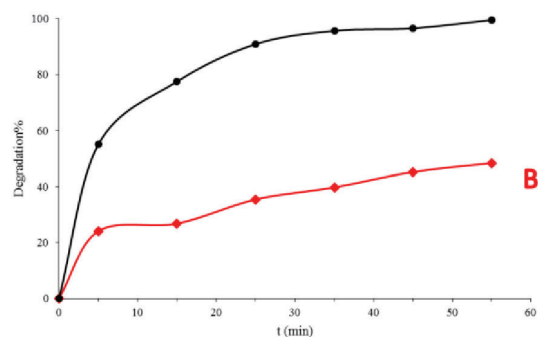


شکل ۵- نمودار تخریب سونوفوتوکاتالیزی کافئین توسط نانوذرات Co_3O_4 (A) نانوذرات سنتز شده در حلال یوتکتیک عمیق (B) نانوذرات سنتز شده در غیاب حلال یوتکتیک عمیق (خط‌ها نشان‌دهنده رگرسیون خطی بین نقاط به دست آمده در آزمایش است).

همچنین با مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزی نانوذرات سنتز شده در حلال DES در تخریب سونوفوتوکاتالیزی کافئین با دیگر پژوهش‌های انجام شده به خوبی مشاهده می‌شود که نانوذرات سنتزی در این پژوهش عملکرد به مراتب بهتری نسبت به پژوهش‌های قبلی داشته است (جدول ۲).

در این کار تحقیقاتی از امواج فراصوت، تابش نور فرابنفش و هیدروژن پراکسید (عامل اکساینده) به عنوان فرآیند اکسیداسیون پیشرفته برای اصلاح آب آلوده شده توسط یک آلاینده استفاده شد. نمودار تخریب سونوفوتوکاتالیزی کافئین توسط نانوذرات سنتز شده Co_3O_4 در شکل (۴) نشان داده شده است. جذب مشخصه کافئین در 273 نانومتر با افزایش زمان قرار گرفتن در معرض فرآیند سونوفوتوکاتالیزی به سرعت کاهش می‌یابد و پس از 55 دقیقه درصد تخریب به دست آمده 99.54% می‌باشد. درصد تخریب به دست آمده با استفاده از معادله زیر محاسبه شده است:

$$\% \text{Degradation} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$



شکل ۴- نمودار تست سونوفوتوکاتالیزی: (A) نانوذرات سنتز شده در حلال یوتکتیک عمیق (B) نانوذرات سنتز شده در غیاب حلال یوتکتیک عمیق - شرایط تست: کافئین (10 ppm) ، H_2O_2 (10 Mm) ، کاتالیست (0.2 g L^{-1}) ، 25°C درجه سانتی‌گراد و $\text{pH}(7)$

در این معادله C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت کافئین در لحظه نمونه‌برداری در فرآیند سونوفوتوکاتالیزی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است. غلظت اولیه همان غلظتی است که پیش از آغاز فرایند سونوفوتوکاتالیزی نمونه‌برداری شده است و غلظت t غلظتی است که در طی فرآیند نمونه‌برداری



جدول ۲- مقایسه‌ی عملکرد فوتوکاتالیزی نانوذرات مختلف در تجزیه کافئین

فوتوکاتالیست	غلظت اولیه کافئین (mg/L)	فرآیند تخریب	زمان و درصد تخریب	رفرنس
Ag-ZnSnO ₃ (1000 mg)	10	Photocatalysis UV	100% (240 min)	[۴۷]
TiO ₂ (500 mg)	35	Photocatalysis UV	90% (360 min)	[۴۸]
ZnO (300 mg)	20	Photocatalysis UV	100% (240 min)	[۴۹]
Fe-Ti-PILCs (1000 mg)	50	Photocatalysis UV	100% (180 min)	[۵۰]
Co ₃ O ₄ /DES (20 mg)	10	Sonophotocatalysis UV/US	99.54% (55 min)	کار پژوهشی حاضر

برای به دست آوردن میزان تاثیر حلال DES در فعالیت سونوفوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده آزمایش مشابهی برای نانوذرات سنتز شده در آب مقطر انجام شد. نانوذرات سنتز شده در مدت زمان ۵۵ دقیقه در طی فرآیند سونوفوتوکاتالیستی، کافئین را به میزان ۴۸/۴۱٪ تخریب کردند. با توجه به نتایج به دست آمده مشهود است که نانوذرات سنتز شده در حلال DES بسیار فعال تر می‌باشند. میزان درصد تخریب و همچنین ثابت سرعت فرآیندها در جدول ۳ نشان داده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

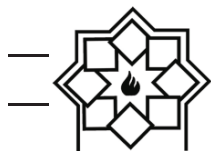
در کار پژوهشی حاضر ما به کمک امواج فراصوت و با استفاده از حلال یوتکتیک عمیق برای اولین بار سنتز نانوذرات کبالت اکسید مزومتمخلخل Co₃O₄ را ارائه نمودیم. نانوذرات در دو

حلال مختلف سنتز شدند و اثرات سنتز نانوذرات در حلال یوتکتیک عمیق به طور کامل مورد بررسی قرار گرفت. در طی این آزمایش مشاهده شد که خلل و فرج نانوذرات سنتزی در حلال یوتکتیک عمیق افزایش یافته که این امر باعث افزایش مساحت سطح فعال نانوذرات می‌شود. افزایش مساحت سطح فعال نانوذرات سنتز شده در حلال یوتکتیک عمیق به نسبت سنتز در حلال آب مقطر به میزان ۷۲/۲۲٪ به دست آمد. همچنین در این مطالعه برای اولین بار دست به تخریب کافئین توسط نانوذرات کبالت اکسید به روش سونوفوتوکاتالیزی که یک روش سازگار با محیط زیست و کارآمد با پتانسیل بالا برای کاربرد در تصفیه موثر آب‌های آلوده به اینگونه آلاینده‌ها است را با موفقیت به انجام رساندیم. حذف کامل آلاینده کافئین در کمترین زمان با فرآیند سونوفوتوکاتالیزی انجام شد.

جدول ۳- مقایسه درصد تخریب و ثابت سرعت فرایند سونوفوتوکاتالیزی نانوذرات سنتز شده در حلال یوتکتیک عمیق با

نانوذرات سنتز شده در غیاب حلال یوتکتیک عمیق

k (min ⁻¹)	درصد تخریب کافئین	
۰/۰۹۰۲	۹۹/۵۴	نانوذرات سنتز شده در حلال یوتکتیک عمیق
۰/۰۱۳۷	۴۸/۴۱	نانوذرات سنتز شده در غیاب حلال یوتکتیک عمیق



- Oxide Nanoparticles for Adsorption Applications", ACS Appl. Nano Mater., 2022, 5 [5] 7078-7091.
- [7]. Naseem, T., Durrani, T., "The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review", J. Environ. Chem., 2021, 3 59-75.
- [8]. Kumar, U., Hassan, J. Z., Bhatti, R. A., Raza, A., Nazir, G., Nabgan, W., Ikram, M., "Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles", J. Mater. Sci. Technol., 2022, 131 122-166.
- [9]. Adekunle, A. S., Oyekunle, J. A. O., Durosinmi, L. M., Oluwafemi, O. S., Olayanju, D. S., Akinola, A. S., Obisesan, O. R., Akinyele, O. F., Ajayeoba, T. A., "Potential of cobalt and cobalt oxide nanoparticles as nanocatalyst towards dyes degradation in wastewater", Nano-Struct., 2020, 21 100405.
- [10]. Ahmed, J., Ahamad, T., Alhokbany, N., Majeed Khan, M. A., Arunachalam, P., Amer, M. S., Alotaibi, R. M., Alshehri, S. M., "Reduced graphene oxide encapsulated perovskite-type lanthanum cobalt oxide nanoparticles for efficient electrolysis of water to oxygen reactions (OER/ORR)", J. Ind. Eng. Chem., 2023, 1226-086.
- [11]. Ali, S. S., Zagklis, D., Kornaros, M., Sun, J., "Cobalt oxide nanoparticles as a new strategy for enhancing methane production from anaerobic digestion of noxious aquatic weeds", Bioresour. Technol., 2023, 368 128308.
- [12]. Savitha, S., Surendhiran, S., Jagan, K. S. G., Karthik, A., Kalpana, B., Senthilmurugan, R., "Evaluation of the physicochemical characteristics and photocatalytic activity of cobalt oxide nanoparticles derived from Moringa seed extract", J. Mater. Sci. Mater., 2023, 34 [2] 89.
- [13]. Gopinath, S., Mayakannan, M., Vetrivel, S., "Structural, optical, morphological properties of silver doped cobalt oxide nanoparticles by microwave irradiation

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

تشکر و قدردانی

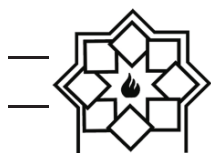
این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم تحقیقات و فناوری انجام شده است.

مراجع

- [1]. Ying, S., Guan, Z., Ofoegbu, P. C., Clubb, P., Rico, C., He, F., Hong, J., "Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations", Environ. Technol. Innov., 2022, 26 2352-1864.
- [2]. Deka, S., "Nanostructured mixed transition metal oxide spinels for supercapacitor applications", Dalton Transactions., 2023, 52 [4] 839-856.
- [3]. Gindaba, G. T., Demsash, H. D., Jayakumar, M., "Green synthesis, characterization, and application of metal oxide nanoparticles for mercury removal from aqueous solution", Environ. Monit. Assess., 2022, 195 [1] 1573-2959.
- [4]. Joshi, N. C., Gururani, P., Gairola, S. P., "Metal oxide nanoparticles and their nanocomposite-based materials as photocatalysts in the degradation of dyes", Biointerface Res. Appl. Chem., 2022, 12 6557-6579.
- [5]. Tajik, S., Beitollahi, H., Dourandish, Z., Mohammadzadeh Jahani, P., Sheikhshoaie, I., Askari, M. B., Salarizadeh, P., Nejad, F. G., Kim, D., Kim, S. Y., Varma, R. S., Shokouhimehr, M., "Applications of Non-precious Transition Metal Oxide Nanoparticles in Electrochemistry", Electroanalysis., 2022, 34 [7] 1065-1091.
- [6]. Shubhashish, S., Amin, A. S., Dang, Y., Karasik, S. J., Khanna, H. S., Suib, S. L., "Synthesis of Highly Porous Metal



- 119654.
- [21]. Plotka-Wasyłka, J., de la Guardia, M., Andruch, V., Vilková, M., "Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences", *Microchem. J.*, 2020, 159 105539.
- [22]. Chen, Y., Yu, D., Liu, Z., Xue, Z., Mu, T., "Thermal, chemical, electrochemical, radiolytic and biological stability of ionic liquids and deep eutectic solvents", *New J. Chem.*, 2022, 46 [37] 17640-17668.
- [23]. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M. R., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., Crini, G., "Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review", *Environ. Chem. Lett.*, 2022, 20 [4] 2311-2338.
- [24]. Yang, Z., Zou, L., Xia, J., Qiao, Y., Bai, F., Wang, Q., Cai, D., "Spatiotemporal variation characteristics and source identification of water pollution: Insights from urban water system", *Ecol. Indic.*, 2022, 139 108892.
- [25]. Al-Taai, S. H. H., In Water pollution Its causes and effects, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, 2021, 790[1], 012026.
- [26]. Prado, T. M., Silva, F. L., Carrico, A., Lanza, M. R. d. V., Fatibello-Filho, O., Moraes, F. C., "Photoelectrocatalytic degradation of caffeine using bismuth vanadate modified with reduced graphene oxide", *Mater. Res. Bull.*, 2022, 145 111539.
- [27]. Gowrisankaran, S., Thirunavukkarasu, G. K., Makarov, H., Roch, T., Plesch, G., Motola, M., Mailhot, G., Brigante, M., Monfort, O., "New insights into the mechanism of coupled photocatalysis and Fenton-based processes using Fe surface-modified TiO₂ nanotube layers: the case study of caffeine degradation", *Catal. Today.*, 2023.
- [28]. Oliveira, E. N., Meneses, A. T., de Melo, method", *Ceram. Int.*, 2022, 48 [5] 6103-6115.
- [14]. Razavi, F. S., Sobhani, A., Amiri, O., Ghiyasiyan-Arani, M., Salavati-Niasari, M., "Green sol-gel auto-combustion synthesis, characterization and investigation of the electrochemical hydrogen storage properties of barium cobalt oxide nanocomposites with maltose", *Int. J. Hydrog. Energy.*, 2020, 45 [35] 17662-17670.
- [15]. Kumar, R., Sahoo, S., Tan, W. K., Kawamura, G., Matsuda, A., Kar, K. K., "Microwave-assisted thin reduced graphene oxide-cobalt oxide nanoparticles as hybrids for electrode materials in supercapacitor", *J. Energy. Storage.*, 2021, 40, 102724.
- [16]. Xu, G., Zhao, J., Yuan, J., Zhao, Y., Yin, H., Wang, F., Tang, J., Zhang, J., "A facile one-pot microwave assisted hydrothermal synthesis of hierarchical cobalt oxide/reduced graphene oxide composite electrode for high-performance supercapacitors", *J. Alloys Compd.*, 2022, 897 163163.
- [17]. Feng, Y., Cao, C.-y., Zeng, J., Wang, R.-c., Peng, C.-q., Wang, X.-f., "Hierarchical porous Co₃O₄ spheres fabricated by modified solvothermal method as anode material in Li-ion batteries", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2022, 32 [4] 1253-1260.
- [18]. Rajaji, U., Raghu, M. S., Kumar, K. Y., Almutairi, T. M., Mohammed, A. A., Juang, R. S., Liu, T. Y. A., "sonochemical synthesis of SrTiO₃ supported N-doped graphene oxide as a highly efficient electrocatalyst for electrochemical reduction of a chemotherapeutic drug", *Ultrason. Sonochem.*, 2023, 93 106293.
- [19]. Długosz O., "Natural Deep Eutectic Solvents in the Synthesis of Inorganic Nanoparticles", *Materials.*, 2023, 16[2] 627.
- [20]. Liu, J., Li, X., Row, K. H., "Development of deep eutectic solvents for sustainable chemistry", *J. Mol. Liq.*, 2022, 362



- 1510.
- [35]. Pérez-Poyatos, L. T., Pastrana-Martínez, L. M., Morales-Torres, S., Sánchez-Moreno, P., Bramini, M., Maldonado-Hódar, F. J., "Iron-copper oxide nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the degradation of cyclophosphamide by photo-Fenton reaction", *Catal. Today.*, 2023.
- [36]. Li, M., Luo, J., Lu, J., Shang, W., Mu, J., Sun, F., Dong, Z., Li, X., "A novel nanofibrous PAN ultrafiltration membrane embedded with ZIF-8 nanoparticles for effective removal of Congo red, Pb(II), and Cu(II) in industrial wastewater treatment", *Chemosphere.*, 2022, 304 135285.
- [37]. Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V., Harshana, T., Gayathri, N., Alagumalai, K., "A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook", *Chemosphere.*, 2022, 308 136524.
- [38]. Parra-Enciso, C., Avila, B. S., Rubio-Clemente, A., Peñuela, G. A., "Degradation of diclofenac through ultrasonic-based advanced oxidation processes at low frequency", *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, 10 [5] 108296.
- [39]. Korpe, S., Rao, P. V., "Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review", *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 9 [3] 105234.
- [40]. Fedorov, K., Dinesh, K., Sun, X., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Wang, Z., Sonawane, S., Boczkaj, G., "Synergistic effects of hybrid advanced oxidation processes (AOPs) based on hydrodynamic cavitation phenomenon – A review", *J. Chem. Eng.*, 2022, 432 134191.
- [41]. Dehghani, M. H., Karri, R. R., Koduru, J. R., Manickam, S., Tyagi, I., Mubarak, N. M., Suhas, "Recent trends in the applications of sonochemical reactors as S. F., Dias, F. M. R., Perazzini, M. T. B., Perazzini, H., Meili, L., Soletti, J. I., Carvalho, S. H. V., Bispo, M. D., "Highly effective adsorption of caffeine by a novel activated carbon prepared from coconut leaf", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2022, 29 [33] 50661-50674.
- [29]. Dulsat-Masvidal, M., Ciudad, C., Infante, O., Mateo, R., Lacorte, S., "Water pollution threats in Important Bird and Biodiversity Areas from Spain", *J. Hazard. Mater.*, 2023, 130938.
- [30]. Anastopoulos, I., Pashalidis, I., Orfanos, A. G., Manariotis, I. D., Tatarchuk, T., Sellaoui, L., Bonilla-Petriciolet, A., Mittal, A., Núñez-Delgado, A., "Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review", *J. Environ. Manage.*, 2020, 261 110236.
- [31]. Pourmoheb Hosseini, S. M., Chaibakhsh, N., "Application of plant-based coagulant with a novel MnO_2MoS_2 nanocatalyst in coagulation/photocatalytic ozonation process for wastewater treatment". *Sep. Sci. Technol.*, 2023, 76 538-544.
- [32]. Sathya, R., Arasu, M. V., Al-Dhabi, N. A., Vijayaraghavan, P., Ilavenil, S., Rejiniemon, T. S., "Towards sustainable wastewater treatment by biological methods – A challenges and advantages of recent technologies", *Urban Clim.*, 2023, 47 101378.
- [33]. Naeem, H., Tofil, H. M., Soliman, M., Hai, A., Zaidi, S. H. H., Kizilbash, N., Alruwaili, D., Ajmal, M., Siddiq, M., "Reduced Graphene Oxide-Zinc Sulfide Nanocomposite Decorated with Silver Nanoparticles for Wastewater Treatment by Adsorption, Photocatalysis and Antimicrobial Action", *Molecules.*, 2023, 28[3] 926.
- [34]. Lock, S. S. M., Shoparwe, N. F., Lock, I. S. M., Lim, L. G., Yiin, C. L., Chan, Y. H., Hassam, M., "Review of Adsorption Studies for Contaminant Removal from Wastewater Using Molecular Simulation", *Sustainability.*, 2023, 15 [2]



- evaluation of catalysts of zno in photocatalytic degradation of caffeine solution", *Chem. Eng. Trans.*, 2017, 57 667-672.
- [50]. Keskin, C. S., Eren, B., Özdemir, A., "Photocatalytic degradation of caffeine using metal ion-modified pillared interlayered clays and H₂O₂ under UV radiation", *Chem. Eng. Commun.*, 2023, 1-8.
- an advanced oxidation process for the remediation of microbial hazards associated with water and wastewater: A critical review", *Ultrason. Sonochem.*, 2023, 94 106302.
- [42]. Al-Musawi, T. J., McKay, G., Rajiv, P., Mengelizadeh, N., Balarak, D., "Efficient sonophotocatalytic degradation of acid blue 113 dye using a hybrid nanocomposite of CoFe₂O₄ nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes", *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2022, 424 113617.
- [43]. Moradi, S., Rodriguez-Seco, C., Hayati, F., Ma, D., "Sonophotocatalysis with Photoactive Nanomaterials for Wastewater Treatment and Bacteria Disinfection", *ACS Nano.*, 2023.
- [44]. Wang, T., Wei, J., Liu, H., Feng, Y., Tang, X., Zeng, X., Sun, Y., Lei, T., Lin, L., "Synthesis of renewable monomer 2, 5-bishydroxymethylfuran from highly concentrated 5-hydroxymethylfurfural in deep eutectic solvents", *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, 81 93-98.
- [45]. Standard JCPDS data card No. (80–1538).
- [46]. Sultana, A. I., Cheatham, R. W., Reza, M. T., "Deep eutectic solvent pretreatment alters surface morphology and functionality of activated hydrochar resulting in enhanced carbon dioxide capture", *J. CO₂ Util.*, 2023, 68 102350.
- [47]. Anucha, C. B., Altin, I., Bacaksiz, E., Stathopoulos, V. N., Polat, I., Yasar, A., Yüksel, Ö. F., "Silver doped zinc stannate (Ag-ZnSnO₃) for the photocatalytic degradation of caffeine under UV irradiation", *Water*, 2021, 13 [9] 1290.
- [48]. Rimoldi, L., Meroni, D., Falletta, E., Pifferi, V., Falciola, L., Cappelletti, G., Ardizzone, S., "Emerging pollutant mixture mineralization by TiO₂ photocatalysts. The role of the water medium", *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2017, 16 60-66.
- [49]. Almeida, L. N., Lenzi, G. G., Pietrobelli, J. M. T. A., Santos, O. A., "Performance

Synthesis and Characterization of Mesoporous Cobalt Oxide Nanoparticles in Deep Eutectic Solvent by Sonochemical Synthesis Method

Amin Moghaddasfar, Masih Darbandi*

Nanomaterials Research Laboratory, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry,
University of Tabriz, Tabriz, Iran

* masih.darbandi@tabrizu.ac.ir

Abstract: In recent years, the synthesis of nanoparticles via the green method attracted more attention from scientists regarding environmental problems. In this work, mesoporous cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles (NPs) have been synthesized by the sonochemistry method in the presence of Deep Eutectic Solvent (DES). The effect of DES has been investigated on the morphology of the final product and its photocatalytic performance. Different techniques like XRD, SEM, and nitrogen adsorption-desorption are used to characterize the NPs regarding their crystallinity, structure, and porosity. To investigate the effect of DES, different nanoparticles have been synthesized in the absence of DES and compared with the last sample. The results proved that DES has a considerable effect on the porosity and the size of the nanoparticles. Finally, the performance of the final nanoparticles has been investigated in a sonophotocatalytic process. The Co_3O_4 NPs synthesized in deep eutectic solvent (DES) exhibited excellent sonophotocatalytic (UV+US) performance, degrading 99.54% of the caffeine in 55 min.

Keywords: Deep eutectic solvent, Sonochemical synthesis, Mesoporous, Cobalt oxide nanoparticles, Photocatalyst, Sonophotocatalysis.