

Synthesis and study of the crystalline properties of aluminum hydroxide nanoparticles and investigation of their application

Manoochehr Adami, Saba Mosivand*

Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Lorestan University, Karram-Abad, Iran

Received: 15.11.2019 Final revised: 15.02.2020 Accepted: 03.05.2020

[Doi: 10.22055/JRMBS.2020.15570](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15570)

Abstract

Aluminum hydroxide nanoparticles successfully synthesized in an electrochemical cell containing tetramethylammonium chloride as electrolyte and two Al sheets as anode and cathode. In order to study the effect of voltage on crystalline properties of particles, five samples synthesized by applying 7 V, 9 V, 12 V, 15 V, and 18 V. The particles characterized using X-Ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). XRD patterns clearly approved the formation of aluminum hydroxide with cubic structure and no sign of impurities observed. Based on these results, the sample prepared under 7 V had amorphous structure and the crystal structures of samples improved by increasing the applied voltage. SEM images showed the quasi spherical particles with nanometer size. Based on these images the smallest particles with the mean size of about 9 nm synthesized under 18 V. In the practical part of this study, the removal of nickel and cadmium from water has been investigated by applying 7-18 V on laboratory polluted water and 15 V on Khorram-rood, Kashkan, and Seimareh rivers. The atomic absorption analysis (AAS) results showed the possibility of this method on separation of pollutants from water.

Keywords: Aluminum hydroxide nanoparticles, Electrocrystallization, Crystalline properties, Polluted water, Cadmium, Nickel

* Corresponding Author: Mosivand.S@lu.ac.ir



ساخت و مشخصه‌یابی خواص بلوری نانوساختارهای هیدروکسید آلومینیوم و بررسی کاربرد آنها

منوچهر آدمی، صبا موسیوند*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

دریافت: 1398/08/24 ویرایش نهایی: 1398/11/26 پذیرش: 1399/02/14

Doi: [10.22055/JRMBS.2020.15570](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15570)

چکیده

نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم در یک سلول حاوی محلول الکترولیت تترامیل آمونیوم کلراید و دو ورقه آلومینیومی به‌عنوان آند و کاتد با موفقیت ساخته شدند. به‌منظور بررسی اثر ولتاژ بر خواص بلوری ذرات، پنج نمونه با اعمال ولتاژهای 7 ولت، 9 ولت، 12 ولت، 15 ولت و 18 ولت رشد داده شدند. ذرات با استفاده از دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شدند. الگوهای XRD تشکیل هیدروکسید آلومینیوم با ساختار مکعبی ساده را به‌خوبی نشان داد و هیچ پیکی که نشان‌دهنده ناخالصی باشد مشاهده نشد. طبق این الگوها نمونه ساخته شده تحت ولتاژ 7 ولت آمورف بود و با افزایش ولتاژ ساختار بلوری نمونه بهبود یافت. تصاویر SEM ذرات شبه‌کروی با اندازه نانومتری را نشان داد. با توجه به این تصاویر کوچکترین ذرات با اندازه میانگین 9 نانومتر تحت ولتاژ 18 ولت ساخته شدند. در بخش کاربردی این پژوهش حذف آلاینده‌های کادمیوم و نیکل از آب آلوده آزمایشگاهی تحت ولتاژهای 7 ولت تا 18 ولت و آب سه رودخانه خرم‌رود، کشکان و سیمره با اعمال ولتاژ بهینه 15 ولت بررسی شد. نتایج جذب اتمی (AAS) قابلیت این روش در جداسازی آلاینده‌های آب را نشان داد.

کلیدواژگان: نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم، الکتروکریستالیزاسیون، خواص بلوری، آب آلوده، کادمیوم، نیکل

مقدمه

هیدروکسید آلومینیوم به‌دلیل داشتن خواص ویژه‌ای مانند مدول الاستیسیته بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی و نیز خواص نوری مناسب و فعالیت کاتالیستی بالا مورد علاقه محققین قرار گرفته است. این ماده برای تولید فراورده‌های نسوز، مواد ساینده، سرامیک، شیشه و لعاب فلز مورد استفاده قرار می‌گیرد و قابلیت کاربرد در محصولات آرایشی و بهداشتی را دارا است [3-8]. ساختارهای کریستالی تری هیدروکسید آلومینیوم با فرمول شیمیایی $\text{Al}(\text{OH})_3$ شامل گیبسیت¹، بایریت² و

نانوساختارهای مختلف بر پایه فلز آلومینیوم توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌سوی خود جلب کرده‌اند. مطالعات بسیار نشان داده است که هیدروکسید و اکسیدهای آلومینیوم دارای کاربردهای زیادی در حوزه نفت، پتروشیمی و سرامیک می‌باشند [1]. همچنین این نانوساختارها به‌دلیل دارا بودن وزن کم و نسبت استحکام به‌وزن بالا، موادی ایده‌آل برای کاربرد در سفینه‌های فضایی و صنایع خودرو هستند [2].

* نویسنده مسئول: S.Mosivand@lu.ac.ir

1. Gibbsite
2. Bayerite



است که اتم‌های Al نصف فضای بین شبکه‌ای در دسترس را اشغال کرده است.

تاکنون نانوساختارهای مختلف بر پایه آلومینیوم به روش‌های متعددی ساخته شده‌اند به کارگیری روش‌های مختلف در ساخت نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم، منجر به تولید ذراتی با خواص متفاوت می‌شود و حتی در یک روش خاص، استفاده از مقادیر متفاوت مواد اولیه و یا ایجاد تغییراتی در شرایط و پارامترهای ساخت باعث تولید ذراتی با اندازه و ویژگی‌های متفاوت می‌گردد [9-13].

در این پژوهش روش به کار رفته در ساخت نانوذرات بر اساس روش الکتروکریستالیزاسیون [14-18] فلز آلومینیوم در یک محیط آبی-آلی، مبتنی می‌باشد. از جمله مزیت‌های این روش می‌توان به مقرون به صرفه بودن و عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت، انجام واکنش‌ها در دماهای پایین، در دسترس بودن تجهیزات، خلوص بالا، تمیزی سازوکار، سرعت بالای تولید، تنوع در تولید مواد، سهولت و عدم پیچیدگی فرآیند، انعطاف‌پذیری بالا در شرایط متعارفی و نیز توانایی کنترل مناسب ترکیب و ریزساختار محصول نهایی با تنظیم عوامل مؤثر بر سیستم آزمایشگاهی اشاره کرد. همچنین حضور یک عامل پایدارساز در فرآیند ساخت سبب اجتناب از تجمع ذرات و کنترل بیشتر اندازه ذرات می‌شود.

اساس فرآیند الکتروکریستالیزاسیون بر انجام واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء در فاز مایع با اعمال جریان و ولتاژ مناسب استوار است. برای انجام این عمل، داشتن سه جزء کاتد، آند و الکترولیت الزامی است. در این روش جهت برقراری جریان در سلول از دو الکترود به‌عنوان آند و کاتد استفاده می‌شود، الکترود

نوردسترنیت¹ می‌باشد و در فرم اکسید هیدروکسید آلومینیوم به فرمول AIO(OH) بوهمیت² و دیاسپور³ وجود دارد. در طبیعت، گیسیست، بوهمیت و دیاسپور به‌طور فراوان وجود دارند. گیسیست و بایریت دارای ساختارهای مشابهی هستند. شبکه اکتاهدرال آنها از لایه‌های اکسید تشکیل شده است به‌طوری‌که کاتیون‌های Al^{3+} ، 2/3 فضای خالی اکتاهدرال را اشغال می‌کنند. در ساختار گیسیست لایه‌ها نسبت به یکدیگر در راستای محور طولی قرار دارند. در بایریت فاصله بین لایه‌ها کوتاه‌تر است و لذا چگالی بایریت از گیسیست بیشتر است. لایه‌های یون‌های هیدروکسیل اکتاهدرال در هر دو ساختار گیسیست و بایریت به‌وسیله پیوندهای ضعیف هیدروژنی متصل می‌شوند. نوردسترنیت سومین فرم تری هیدروکسید آلومینیوم است که به‌صورت $\beta-Al(OH)_3$ در نظر گرفته می‌شود. شبکه نوردسترنیت از لایه‌های اکتاهدرال تری هیدروکسید آلومینیوم ساخته شده است که از نظر بار الکتریکی خنثی می‌باشد و از واحدهای سازنده بایریت و گیسیست تشکیل شده است. ساختار ایده‌آل نوردسترنیت شامل لایه‌های دوگانه متناوبی است که یون‌های OH اکتاهدرال در لایه‌های متراکم بایریت قرار دارند. ساختار بوهمیت دارای لایه‌های دوگانه‌ای است که یون‌های اکسیژن در بسته‌های مکعبی قرار دارند. این لایه‌ها از زنجیره‌هایی متشکل از مولکول‌های AIOOH که در راستای محور a گسترش یافته‌اند، ساخته شده‌اند. لایه‌های دو تایی به‌وسیله پیوندهای هیدروژنی بین یون‌های هیدروکسیل در صفحات مجاور به یکدیگر متصل می‌شوند. در ساختمان بلوری دیاسپور اگر از اتم‌های هیدروژن صرف‌نظر کنیم، ساختار شامل آرایش هگزگونال به‌هم فشرده‌ای از اتم‌های Al و اتم‌های O

³ Diaspor

¹ Nordestand

² Boehmite

آلوده واقعی رودخانه خرم‌رود، کشکان و سیمره واقع در استان لرستان پرداخته شود.

کارهای آزمایشگاهی برای ساخت نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم

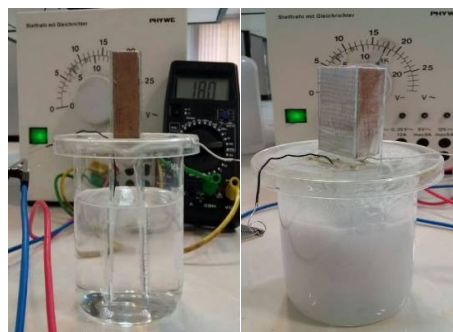
برای تولید نانو ساختارهای هیدروکسید آلومینیوم ابتدا دو قطعه الکتروکاتود آلومینیومی با ابعاد $2\text{cm} \times 4\text{cm}$ به‌عنوان آند و کاتد برش داده شد و برای برطرف کردن آلودگی‌های سطحی، با سمباده سطوح هر دو طرف آنها سایش شد و سپس به‌منظور سایر آلودگی‌های احتمالی بر جای مانده، برای مدت چند دقیقه در حضور اتانول درون حمام اولتراسونیک قرار گرفتند و پس از خشک شدن، برای استفاده آماده شدند. به‌منظور برقراری جریان الکتریکی لازم در سلول الکترواکسیداسیون یک رشته سیم مسی بر سطح هر یک از الکترودها قرار گرفت و به‌وسیله چسب نواری به‌طور کامل چسب زده شد. محلول الکترولیت با حل کردن نمک تترامتیل آمونیوم کلراید با غلظت $0/1$ مولار در 200cc آب مقطر تهیه شد. نمک تترامتیل آمونیوم کلراید هم به‌عنوان پایدارساز عمل کرده و مانع از تجمع ذرات می‌شود و هم باعث هدایت الکتریکی محلول می‌شود و در ضمن در هیچ کدام از واکنش‌ها شرکت نمی‌کند. پس از قرار دادن الکترودها با فاصله 2cm از یکدیگر درون محلول الکترولیت، سلول الکترواکسیداسیون به یک منبع تغذیه DC وصل شد تا جریان الکتریکی لازم برای انجام فرآیند الکترواکسیداسیون برقرار شود و همچنین برای نمایش مقدار دقیق ولتاژ از یک ولت‌سنج استفاده شد. لازم به‌ذکر است که تمامی آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام شدند و با توجه به مطالعات اولیه انجام شده کمترین زمان لازم برای تشکیل رسوب است 30 دقیقه تشخیص داده شد. به‌منظور بررسی اثر ولتاژ بر روی خواص ساختاری ذرات و دستیابی به نانوذراتی با اندازه

آند تأمین کننده یون‌های فلزی است، یعنی اتم‌های آند اکسید شده و یون‌های فلزی ناشی از آن وارد الکترولیت می‌گردند. الکترولیت ماده‌ای است که نقش محیط انتقال‌دهنده یون‌ها و الکترون‌ها را ایفا می‌کند. در سطح کاتد نیز الکترولیت آبی احیاء شده و یون‌های هیدروژن و هیدروکسید تولید می‌گردد. از واکنش گونه‌های یونی تشکیل شده در اطراف الکترودها با یکدیگر، محصول مورد نظر تشکیل می‌شود. نتایج جستجوها نشان می‌دهد که تاکنون ساخت برخی از نانوذرات مانند اکسید آهن، اکسید قلع، اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید نیکل، فریت منگنز و فریت کبالت [19-25]، به‌روش الکتروکریستالیزاسیون انجام شده است.

دستیابی به آب سالم از اساسی‌ترین نیازها برای حفظ سلامت انسان‌ها است. با پیشرفت سریع فناوری و فعالیت کارخانه‌ها، معادن و صنایع مختلف مانند صنعت رنگ، نساجی و کاغذسازی فلزات سنگین به‌صورت مستقیم و یا غیرمستقیم وارد محیط زیست می‌شوند و می‌توانند تهدیدات و خطرات جدی برای سلامت محیط زیست به‌دنبال داشته باشند. از این‌رو، حذف این فلزات اقدامی بسیار ضروری برای حفظ سلامت محیط زیست به‌شمار می‌آید و یافتن روشی مناسب و کارآمد برای حذف این فلزات سمی یکی از الویت‌های محققین به‌شمار می‌آید. تاکنون روش‌های متفاوت فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و یا تلفیقی از آنها، برای جداسازی آلاینده‌های فلزی سنگین از آب آلوده مورد مطالعه قرار گرفته است. در انتخاب مناسب‌ترین روش عواملی مانند غلظت فلز آلاینده، انعطاف‌پذیری، سریع بودن فرآیند جداسازی و نیز مقرون به‌صرفه بودن آن را باید در نظر گرفت [26-30]. در این پژوهش کوشش می‌شود تا افزون بر تهیه نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم و مشخصه‌یابی آنها، به‌بررسی کاربرد محصولات در حذف نیکل و کادمیوم از آب آلوده آزمایشگاهی و آب

خرم‌رود، کشکان و سیمره در استان لرستان که حاوی فلزات سنگین آلاینده هستند، پرداخته شد. به‌منظور انجام مطالعات بر روی نمونه آب آلوده آزمایشگاهی، محلول الکترولیت با غلظت 100ppm از عناصر نیکل و کادمیوم با حل کردن نمک‌های $(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ و همچنین نمک سولفات سدیم (Na_2SO_4) با غلظت 100 میلی‌مولار در آب مقطر تهیه شد. الکترودهای آلومینیومی پس از برش، سمباده کشیده شده و ماسک‌گذاری گردیدند و در فاصله دو سانتی‌متر از هم درون محلول الکترولیت قرار داده شدند و جریان الکتریکی به مدت زمان 30 دقیقه برقرار شد. به‌منظور بررسی اثر ولتاژ، پنج ولتاژ 7 ولت، 9 ولت، 12 ولت، 15 ولت و 18 ولت به سیستم الکترواکسیداسیون اعمال شد. پس از گذشت 30 دقیقه، جریان الکتریکی قطع و الکترودها به آرامی از درون محلول الکترولیت بیرون آورده شدند. به‌منظور جلوگیری از تغییر غلظت عناصر موجود در اثر تبخیر سطحی، روی هر کدام از بشرها با استفاده از فویل آلومینیومی پوشانده شد. سپس به هر نمونه به مدت چهار روز در دمای اتاق به حالت ثابت، زمان داده شد تا رسوب تشکیل شده در ته ظرف ته‌نشین شود. پس از چهار روز آب نمونه‌ها از رسوب جدا گردید و برای تعیین غلظت عناصر توسط دستگاه جذب اتمی AAS^3 مدل A240FS مورد بررسی قرار گرفتند. لازم به ذکر است که غلظت دقیق فلزات آلاینده در نمونه آب آزمایشگاهی، پیش از انجام آزمایش نیز با دستگاه جذب اتمی AAS تعیین گردید. رسوبات باقیمانده در ته بشر نیز پس از جمع‌آوری و خشک شدن در دمای اتاق با استفاده از دستگاه‌های XRD مدل

و شکل مناسب، ولتاژهای مختلف 7 ولت، 9 ولت، 12 ولت، 15 ولت و 18 ولت به سلول الکترواکسیداسیون اعمال شد. با برقراری جریان الکتریکی در محلول و انجام واکنش‌های اکسایش و احیای رنگ محلول الکترولیت به تدریج از بی‌رنگی به شیری و در نهایت به رنگ سفید تغییر یافت (شکل 1). پس از گذشت 30 دقیقه جریان الکتریکی قطع گردید و رسوب سفید تولید شده با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ جمع‌آوری و با آب مقطر شستشو داده شد و برای انجام مطالعات بعدی توسط دستگاه‌های XRD^1 مدل STADI P و SEM/EDX^2 مدل MIRA3-LMU خشک گردید.



شکل 1. نمایی از سلول الکترواکسیداسیون متصل به منبع تغذیه سمت راست: پیش از اعمال جریان و سمت چپ: پس از اعمال جریان.

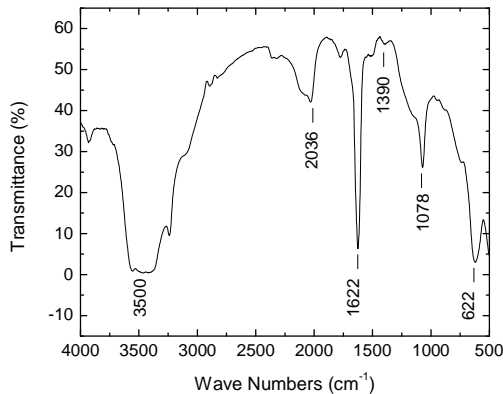
کارهای آزمایشگاهی برای حذف نیکل و کادمیوم از آب آلوده به وسیله نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم

در بخش کاربردی این پژوهش، به بررسی کاربرد نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم تهیه شده به روش الکتروکریستالیزاسیون در حذف نیکل و کادمیوم از آب آلوده آزمایشگاهی و آب آلوده واقعی رودخانه‌های

³Atomic Absorption Spectroscopy

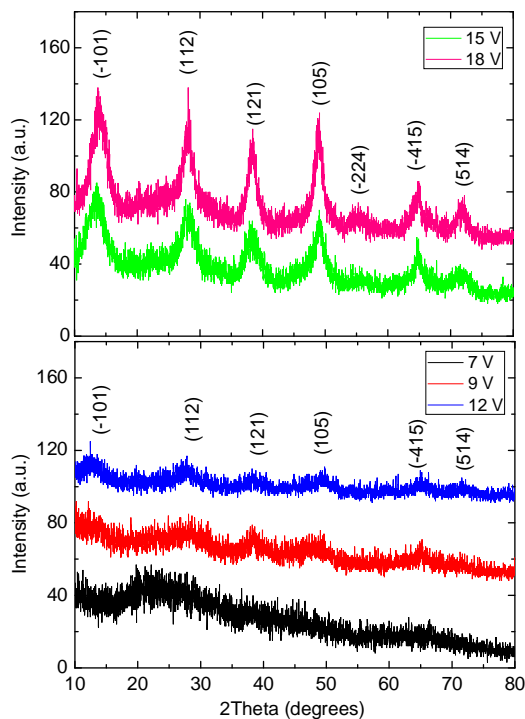
¹ X-ray diffraction

² Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy



شکل 2. طیف FT-IR یک نمونه نوعی از ذرات ساخته شده در این تحقیق.

به منظور تشخیص ساختار و ماهیت بلوری نمونه‌ها از دستگاه XRD استفاده شد. در شکل 3 الگوهای پراش نمونه‌ها پس از اعمال ولتاژهای مختلف از 7 ولت تا 18 ولت بر روی دو نمودار مشاهده می‌شود.



شکل 3. الگوهای XRD نمونه‌ها پس از اعمال ولتاژهای مختلف از 7 ولت تا 18 ولت.

STADI P و SEM/EDX مدل MIRA3-LMU مورد

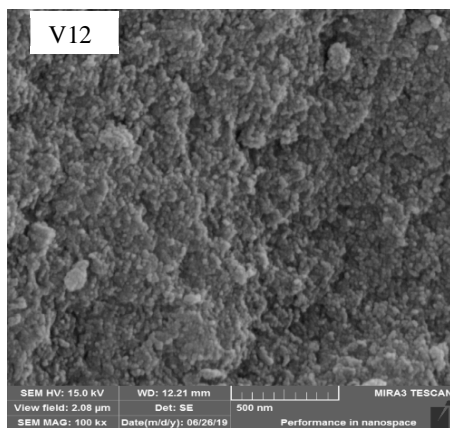
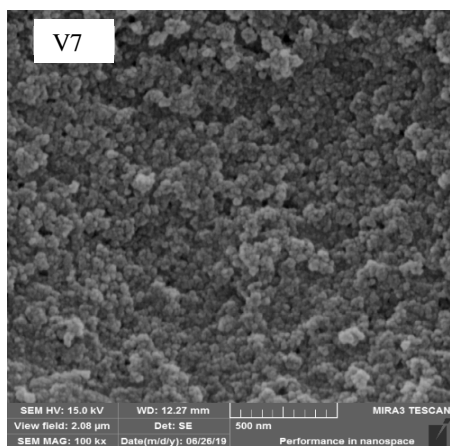
ارزیابی قرار گرفتند.

به منظور حصول اطمینان از وجود عناصر آلاینده در آب رودخانه‌های خرم‌رود، کشکان و سیمره، ابتدا نمونه‌های آب این رودخانه‌ها با کمک دستگاه AAS مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان داد که آب هر سه رودخانه حاوی مقادیری از عناصر کادمیوم و نیکل می‌باشد. برای حذف این آلاینده‌ها، از آب آلوده رودخانه‌ها به عنوان الکترولیت استفاده شد و سلول الکتروشیمیایی به ترتیبی که در قبل تشریح گردید، آماده شد. با استفاده از نتایج حاصل از بررسی اثر ولتاژ بر میزان حذف آلاینده‌های نمونه آب آزمایشگاهی، ولتاژ 15 ولت به عنوان ولتاژ مناسب انتخاب و به مدت نیم ساعت به سیستم آزمایشگاهی اعمال شد. پس از انجام آزمایش مشابه با نمونه آب آزمایشگاهی، نمونه رسوب تشکیل شده از آب جدا شده و مورد مطالعات بعدی قرار گرفت.

نتایج و بحث

به منظور حصول اطمینان از حضور مولکول‌های عامل پایدارساز بر سطح ذرات از طیف‌سنج FT-IR¹ مدل S8400 استفاده شد. در شکل 2 طیف FT-IR یک نمونه نوعی از ذرات ساخته شده در محدوده طول موج‌های 500cm^{-1} تا 4000cm^{-1} نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در محدوده طول موج‌های 1622cm^{-1} و 1078cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوندهای H-N و قله موجود در حدود 2036cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی C-N در مولکول آمین است. قله پهن قابل مشاهده در حوالی 3500cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی OH-Al می‌باشد. قله موجود در 622cm^{-1} نیز مربوط به پیوندهای ارتعاشی Al-O می‌باشد [31].

18 ولت اندازه میانگین ذرات از حدود 14 نانومتر به 9 نانومتر کاهش نشان می‌دهد. تشکیل نانوذرات بلوری در محلول با فرآیند هسته‌سازی آغاز شده و با کنترل هسته تعداد و اندازه ذرات نیز کنترل می‌شود. تاکنون مطالعات زیادی در مورد مکانیسم هسته‌سازی و رشد بلورها در محلول انجام شده است. مکانیسم دو مرحله‌ای هسته مهم‌ترین مکانیسم است که بر اساس آن می‌توان با تنظیم پارامترهای ترمودینامیکی محلول فرآیند هسته‌سازی را کنترل کرد [32-35].



شکل 4. تصاویر SEM دو نمونه نوعی ساخته شده با اعمال ولتاژهای 7 ولت و 12 ولت (مقیاس تصاویر 500 نانومتر است).

در الگوی نمونه ساخته شده با اعمال ولتاژ 7 ولت قله واضحی دیده نمی‌شود و این نشان می‌دهد که این نمونه دارای ساختار آمورف می‌باشد. اما در الگوهای نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای بالاتر به تدریج قله‌ها ظاهر شده و با افزایش ولتاژ حضور قله‌ها پررنگ‌تر می‌شود. مقایسه این الگوها با الگوی کارت استاندارد مرجع به شماره (01-070-2038) نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای ساختار بس بلوری مکعبی ساده (مونوکلینیک) هیدروکسید آلومینوم با فرمول شیمیایی $Al(OH)_3$ می‌باشند. قله‌های پراش مربوط به صفحات هیدروکسید آلومینوم با اندیس‌های میلر مشخص شده‌اند و هیچ فاز ناخالصی مشاهده نمی‌شود. با مقایسه الگوهای پراش نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف، به وضوح دیده می‌شود که با افزایش ولتاژ، تعداد و شدت قله‌ها افزایش می‌یابد و این بیانگر رشد و شکل‌گیری مطلوب‌تر ساختار بلوری نمونه‌ها می‌باشد. علاوه بر این نمونه‌های ساخته شده تحت اعمال ولتاژهای بالاتر دارای قله‌های تیزتر با پهنای کمتر می‌باشند و این حاکی از این واقعیت است که اندازه ریزبلورک‌ها با افزایش ولتاژ افزایش می‌یابد.

به منظور مطالعه اندازه و شکل نانوذرات هیدروکسید آلومینوم از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. اندازه میانگین ذرات با استفاده از نرم‌افزار اندازه‌گیری¹ تعیین گردید. تصاویر SEM دو نمونه‌های نوعی ساخته شده با ولتاژهای مختلف در شکل 4 آورده شده است. با توجه به تصاویر اندازه ذرات در محدوده نانومتر و شکل آنها به صورت شبه کروی است.

شکل 5 نمودار اندازه میانگین نانوذرات را برحسب ولتاژ نشان می‌دهد. طبق این نمودار با افزایش ولتاژ از 7 به

¹ Measurement Software

خوشه‌ای با n مولکول برابر است با اختلاف انرژی آزاد سیستم در حالت نهایی و اولیه آن به علاوه جمله‌ای که با تشکیل فصل مشترک⁵ بین هسته و محلول مرتبط است و با رابطه 4 داده می‌شود که در آن Γ شعاع هسته و σ انرژی آزاد سطح است:

$$\Delta G_T = -n\Delta\mu + 4\pi \cdot r^2\sigma \quad 4$$

اگر هر مولکول در بلور حجم V را اشغال کند آنگاه رابطه 4 به صورت زیر نوشته خواهد شد:

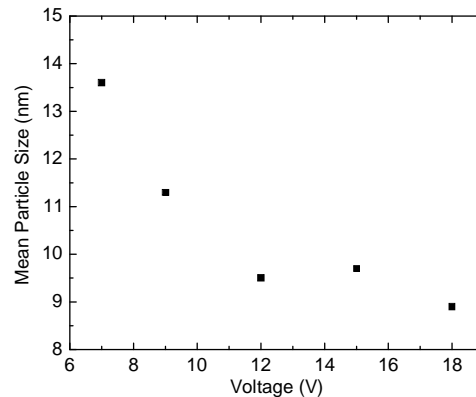
$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi \cdot \frac{r^3}{V} \Delta\mu + 4\pi \cdot r^2\sigma \quad 5$$

شکل 6 الف نمودار G_T را به عنوان تابعی از Γ نشان می‌دهد که (ΔG^*) سد انرژی است که برای دستیابی به هسته باید از آن عبور کرد. مقدار Γ در بیشینه تابع، Γ^* شعاع بحرانی یا اندازه هسته است:

$$r^* = \frac{2\sigma V}{kT \ln S} \quad 6$$

با افزایش فوق اشباع، مقدار Γ^* و نیز ΔG^* کاهش می‌یابد. این نشان می‌دهد که احتمال هسته‌سازی در سیستمی با اشباع بالاتر، بیشتر است. سرعت هسته‌سازی را می‌توان با معادله زیر بیان کرد که در آن A به فوق اشباع وابسته است. نمودار نوعی J به عنوان تابعی از فوق اشباع S در شکل 6 ب آورده شده است.

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad 7$$



شکل 5. تغییرات اندازه میانگین نانوذرات برحسب ولتاژ اعمال شده.

نیروی محرکه مورد نیاز برای هسته‌سازی و رشد بلور به عنوان فوق اشباع¹ شناخته شده و به صورت اختلاف پتانسیل شیمیایی یک مولکول در محلول و حالت توده‌ای² فاز بلوری ماده معرفی می‌شود و از رابطه 1 به دست می‌آید که در آن μ_s و μ_c به ترتیب پتانسیل شیمیایی یک مولکول در محلول و فاز بلوری ماده در حالت توده‌ای هستند.

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad 1$$

همچنین می‌توان معادله ترمودینامیکی زیر را داشت که در آن که T و S به ترتیب ثابت بولتزمن، درجه حرارت مطلق³ و نسبت فوق اشباع⁴ هستند.

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad 2$$

اگر $\Delta\mu > 0$ محلول فوق اشباع بوده و فرآیند هسته‌سازی و یا رشد ذره امکان پذیر است. برای هسته‌سازی و رشد از محلول‌ها، رابطه نسبت فوق اشباع به سیستم در نظر گرفته شده (گاز/جامد، محلول/جامد، مذاب/جامد) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$S = \frac{\prod a_i^{n_i}}{\prod a_{i,e}^{n_i}} \quad 3$$

که در آن n_i تعداد یون‌های i در مولکول بلور، $a_{i,e}$ و a_i فعالیت‌های واقعی و تعادلی مولکول i در بلور است. براساس تئوری هسته‌سازی، کار مورد نیاز برای تولید

³Absolute temperature

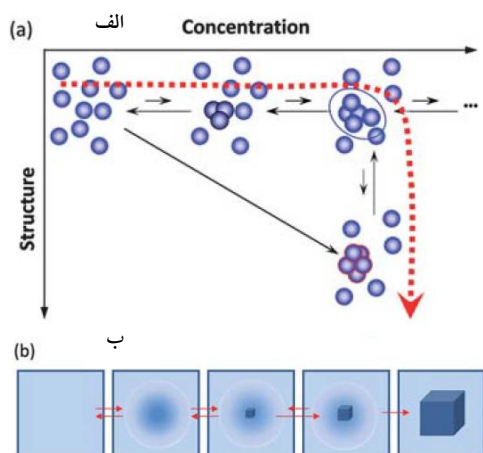
⁴Supersaturation ratio

⁵Interface

¹ Supersaturation

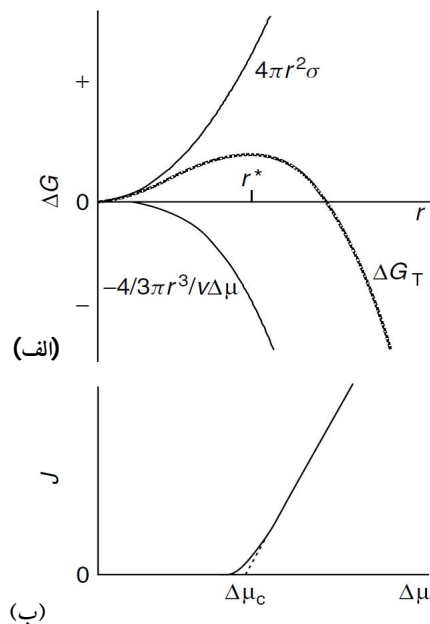
² Bulk

یک هسته کریستالی در داخل این قطره در شکل 7 ب نشان داده شده است.



شکل 7. تصویر شماتیک مکانیسم دو مرحله‌ای هسته‌سازی بلورها. یک خوشه مایع متراکم تشکیل می‌شود. یک هسته بلوری ممکن است در داخل خوشه تشکیل شود. (الف) دیدگاه میکروسکوپی (ب) دیدگاه ماکروسکوپی از وقایع در امتداد خط شکسته موجود در (الف) [33].

چگونگی اثرگذاری ولتاژ، بر ریزساختار و اندازه میانگین ذرات غیرقابل پیش بینی است. سرعت هسته‌زایی و سرعت رشد ذرات، نقشی مهم و تعیین کننده در اندازه ذرات دارا می‌باشند. اندازه ذرات با افزایش سرعت هسته‌زایی، کاهش و با افزایش سرعت رشد ذرات افزایش می‌یابد. تعادل بین این دو اثر بسیار ظریف و حساس است و برآیند نهایی آنها به سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده وابسته است. روند تغییرات اندازه ذرات با افزایش ولتاژ، معلول عوامل متعددی است. از جمله این عوامل افزایش سرعت واکنش‌های الکترواکسیداسیون به دنبال افزایش جریان برقرار شده در الکترولیت می‌باشد. پر واضح است که با افزایش جریان، تحرک ذرات و گونه‌های یونی موجود در محلول افزایش یافته و در نتیجه نانوذرات سریعتر شکل گرفته و احتمال بیشتری برای وقوع برخورد بین



شکل 6. الف: نمودار انرژی آزاد کل برحسب اندازه خوشه و ب: سرعت هسته‌سازی به‌عنوان تابعی از فوق اشباع [32].

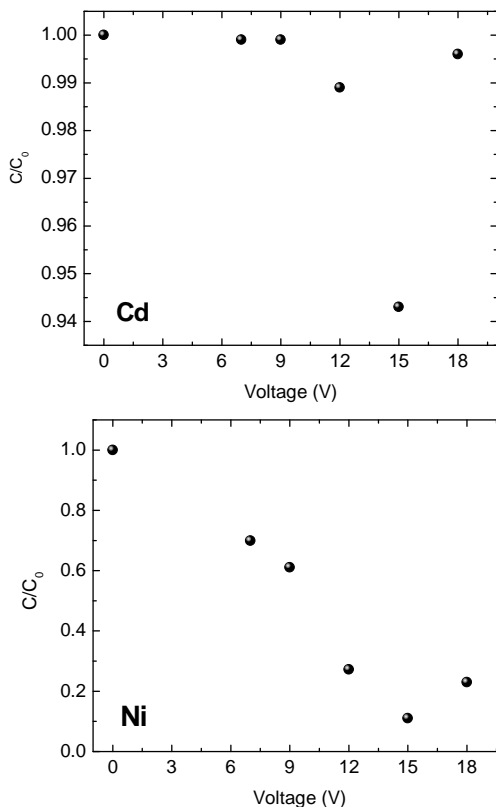
رشد کریستال مجموعه‌ای از فرآیندهایی است که توسط آنها یک اتم یا یک مولکول در سطح یک بلور وارد شده و باعث افزایش اندازه آن می‌شود. این فرآیندها را می‌توان در چهار مرحله خلاصه کرد:

- 1- حمل و نقل اتم‌ها از طریق محلول
- 2- اتصال اتم‌ها به سطح
- 3- حرکت اتم‌ها روی سطح
- 4- اتصال اتم به لبه‌ها

برای تشکیل یک کریستال از یک محلول رقیق یا گاز، هم غلظت کافی و هم نوسانات گونه‌های اتمی و یونی مورد نیاز است (شکل 7 الف). شکل‌گیری بلورها در محلول باید به‌عنوان انتقال در امتداد دو پارامتر غلظت و ساختار مشاهده شود. انتقال از فاز محلول به بلور به‌عنوان یک انتقال در راستای هر دو پارامتر چگالی و تبلور همزمان رخ می‌دهد. در شکل 7 این مسیر در امتداد فلش در صفحه (غلظت-ساختار) دیده می‌شود. این انتقال با شکل‌گیری قطره‌ای از مایع متراکم و تشکیل

واجذب رخ داده و یون‌های جذب شده بر سطح ذرات جاذب از سطح جدا شده و در نتیجه غلظت آنها در محلول مجدداً افزایش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل 5 ملاحظه می‌شود با افزایش ولتاژ اندازه ذرات روندی کاهشی را طی می‌کند. از سوی دیگر نتایج موجود در شکل 8 نشان می‌دهند که غلظت آلاینده‌های موجود در آب با افزایش ولتاژ تا 15 ولت کاهش می‌یابد. این نتایج بیانگر این هستند که با کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح آنها امکان جذب مقدار بیشتری از آلاینده‌ها فراهم می‌آید و در نتیجه غلظت آلاینده‌های موجود در آب نیز کاهش می‌یابد.



شکل 8. غلظت کادمیوم و نیکل در آب آلوده آزمایشگاهی برحسب ولتاژ اعمال شده.

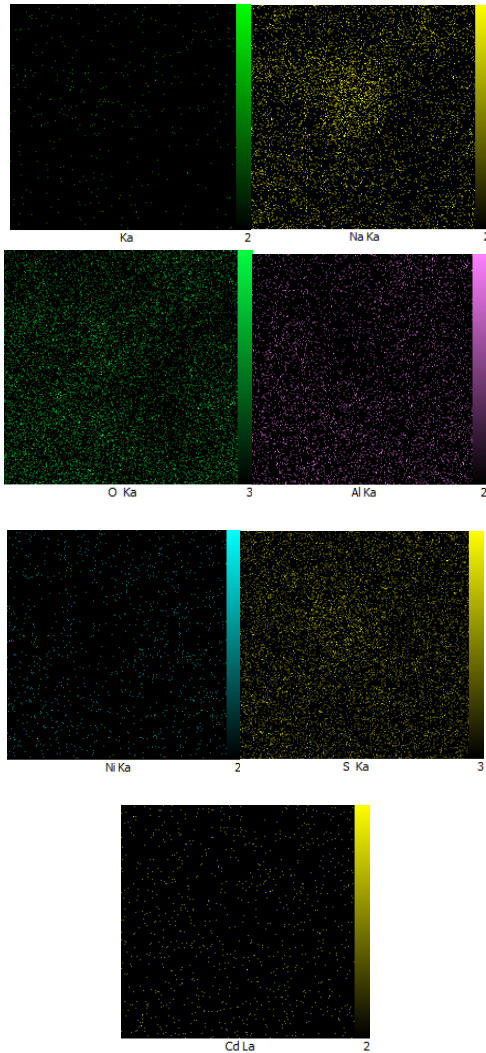
آنها وجود دارد که این عامل زمینه‌ای مساعد برای به هم پیوستن ذرات و بزرگ‌تر شدن اندازه آنها فراهم می‌آورد. نکته حائز اهمیت دیگر این است که افزایش جریان باعث افزایش جنب‌وجوش مولکول‌های پایدارساز موجود در محلول نیز می‌گردد و انتظار می‌رود که با وقوع این پدیده احتمال برخورد آنها با سطح ذرات افزایش یافته و ذرات به‌گونه‌ای مطلوب‌تر توسط مولکول‌های پایدارساز پوشش داده شوند. این‌گونه به‌نظر می‌رسد که با افزایش ولتاژ، اثر افزایش تحرک مولکول‌های پایدارساز و احتمال برخورد آنها با ذرات، بر افزایش سرعت برخورد ذرات پیش از پوشش دهی سطح آنها با مولکول‌های پایدارساز غلبه نموده و با پایدارسازی مناسب‌تر ذرات، اندازه آنها به‌نحو مطلوب‌تر کنترل می‌گردد [36].

روش الکترواکسیداسیون روشی توانمند در حذف آلاینده‌های فلزی از آب آلوده است [37-40]. در بخش کاربردی این تحقیق حذف آلاینده‌های فلزی کادمیوم و نیکل از آب آلوده آزمایشگاهی و آب آلوده واقعی بررسی شده است. در شکل 8 نتایج حاصل از جذب اتمی مربوط به غلظت فلزات آلاینده نیکل و کادمیوم موجود در نمونه‌های آب آلوده آزمایشگاهی قبل و بعد از انجام آزمایش آورده شده است که در آنها C_0 و C به ترتیب غلظت آلاینده‌ها در آب قبل و بعد از انجام آزمایش می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد 5/62 درصد کادمیوم و 88/47 درصد نیکل با اعمال ولتاژ 15 ولت از آب آلوده زدوده شده است. طبق این نتایج افزایش ولتاژ تا 15 ولت تأثیر به‌سزایی در حذف آلاینده‌های آب و مخصوصاً حذف نیکل داشته است. چون با افزایش ولتاژ سرعت انجام واکنش‌ها بیشتر می‌شود، لذا رسوب بیشتری تولید می‌شود که می‌تواند ذرات بیشتری از نیکل و کادمیوم را بر سطح خود جذب کنند. با توجه به نمودار با افزایش ولتاژ تا 18 ولت پدیده

مورد اثر ولتاژ بر نانوذرات اکسید نیکل و هیدروکسید نیکل نیز نشان می‌دهد که اندازه میانگین ذرات با افزایش ولتاژ بزرگتر می‌شود. از سوی دیگر می‌توان با اعمال ولتاژهای بالاتر مقدار بیشتری از آلاینده‌های فلزی آب را با کمک این نانوساختارها جدا کرد [44,45].

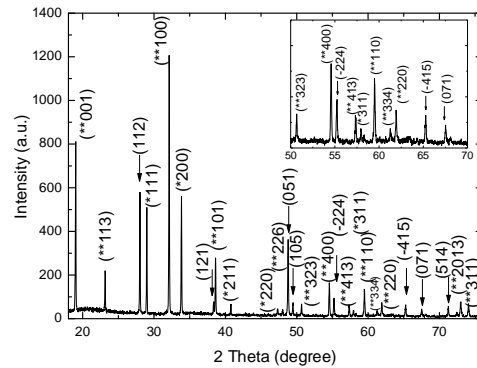
به‌منظور بررسی ماهیت ساختاری نمونه رسوب حاصل تحت اعمال ولتاژ 15 ولت، از دستگاه XRD استفاده شد (شکل 9). مقایسه این الگوی پراش با کارت‌های استاندارد به‌شماره‌های (01-070-2038) مربوط به ساختار هیدروکسید آلومینیوم، (00-001-1047) مربوط به ساختار هیدروکسید نیکل، (00-002-1216) مربوط به ساختار اکسید نیکل، (00-001-0774) مربوط به فاز بوهمیت از ساختار آلومینیوم اکسید هیدراته، (00-039-1221) مربوط به ساختار اکسید کادمیوم و نیز کارت استاندارد مربوط به ساختار نیکل سولفات هیدراته با شماره (00-001-0338)، حاکی از وجود نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم و ترکیبات مختلفی از عناصر نیکل و کادمیوم در رسوب حاصل است. در این الگو ساختارهای مربوط به آلومینیوم با علامت پیکان مشخص شده است. ساختارهای مربوط به کادمیوم با علامت یک ستاره و سایر ساختارهای محتوی عنصر نیکل با علامت دو ستاره مشخص شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود شدت قله‌های مربوط به ساختارهای نیکل بسیار بیشتر از ساختارهای مربوط به کادمیوم می‌باشند و این نشانه این است که مقدار این ساختارها در نمونه رسوب، در مقایسه با ترکیبات محتوی کادمیوم بسیار بیشتر است و این با نتایج جذب اتمی هم‌خوانی دارد و آنها را تأیید می‌کند.

موسیوند و همکاران در تحقیقاتی مشابه با تحقیق حاضر، ساخت نانوذرات مختلف مانند اکسید آهن، اکسید نیکل، اکسید قلع، اکسید آلومینیوم، اکسید تیتانیوم و هیدروکسید نیکل به‌روش الکترواکسیداسیون، بررسی اثر پارامترهای مختلف حاکم بر سیستم آزمایشگاهی بر خواص و مشخصات ذرات و نیز مطالعه کاربرد آنها در زمینه حذف آلاینده‌ها از آب آلوده را مورد مطالعه قرار داده‌اند. بررسی اثر تغییرات ولتاژ اعمال شده بر نانوذرات اکسید آهن در حضور پایدارسازهای مختلف نشان می‌دهد که روند تغییرات اندازه ذره به نوع پایدارساز وابسته است. اندازه نانوذرات اکسید آهن در حضور پایدارساز تترامیل آمونیوم کلراید و تیوره با افزایش ولتاژ کاهش می‌یابد اما در حضور بوتیرات سدیم و بتاسایکلودکسترین افزایش نشان می‌دهد. نتایج مطالعات مربوط به حذف آلاینده‌های فلزی موجود در آب با کمک نانوذرات اکسید آهن نیز نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ بازدهی فرآیند حذف آلاینده‌هایی مانند آنتیموان، مس، نیکل و کبالت از آب آلوده افزایش می‌یابد [13-15,17,19,38-40]. نتایج مطالعات انجام شده در خصوص اثر ولتاژ بر نانوذرات اکسید آلومینیوم، اکسید قلع و اکسید تیتانیوم تهیه شده به‌روش الکترواکسیداسیون در حضور تترامیل آمونیوم کلراید نشان می‌دهد که افزایش ولتاژ منجر به کاهش اندازه ذرات می‌شود. نتایج تحقیقات مربوط به قابلیت نانوذرات اکسید آلومینیوم در حذف آلاینده‌های فلزی نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ بازدهی فرآیند حذف آلاینده‌ها افزایش پیدا می‌کند. آزمایشات مربوط به حذف آلاینده‌های آب با کمک نانوذرات اکسید قلع نشان می‌دهد که تا ولتاژ 10 ولت غلظت آلاینده‌ها در آب کاهش می‌یابد و با اعمال ولتاژهای بالاتر به دلیل بروز پدیده واجذب غلظت آلاینده‌ها اندکی در آب افزایش می‌یابد [22-23,37]. تحقیقات انجام شده در



شکل 10. تصاویر نقشه توزیع عناصر حاصل آنالیز EDX، موجود در نمونه رسوب تولید شده تحت ولتاژ 15 ولت.

همان طور که پیشتر بیان شد، پس از حصول اطمینان از وجود عناصر آلاینده کادمیوم و نیکل در آب رودخانه‌های خرم رود، کشکان و سیمره اثر ولتاژ بهینه 15 ولت بر جداسازی این عناصر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از دستگاه جذب اتمی در جدول 1 آورده شده است. نتایج حاصل به خوبی نشان دهنده موفقیت آمیز بودن روش الکترواکسایش آلومینیوم در



شکل 9. الگوی XRD نمونه رسوب حاصل پس از الکترواکسایش آلومینیوم در حضور نیکل و کادمیوم با اعمال ولتاژ 15 ولت.

با استفاده از آنالیز عنصری EDX عناصر موجود در رسوب نمونه ساخته شده تحت ولتاژ 15 ولت شناسایی شد. با توجه به تصاویر نقشه توزیع عناصر در شکل 10، عنصرهای اکسیژن، آلومینیوم، نیتروژن، سدیم، گوگرد، نیکل و کادمیوم در این نمونه وجود دارند. لازم به ذکر است که دستگاه مورد استفاده قادر به نشان دادن عنصر هیدروژن نمی‌باشد. عناصر اکسیژن و آلومینیوم مربوط به ساختار هیدروکسید آلومینیوم، سدیم و گوگرد ناشی از سولفات سدیم، نیکل و گوگرد مربوط به سولفات نیکل و کادمیوم و نیتروژن نیز به علت وجود نترات کادمیوم موجود در محلول الکترولیت است. این نتایج به خوبی نشان دهنده موفقیت آمیز بودن روش الکتروکریستالیزاسیون در جداسازی عناصر کادمیوم و نیکل از نمونه آب آلوده است.

است. جذب الکترواستاتیکی به نیروی کولنی بین یون‌های ماده مورد جذب و گروه‌های جانبی متصل بر سطح جاذب اطلاق می‌شود و معادل تبادل یونی است. در بسیاری از موارد ممکن است پدیده جذب سطحی در نتیجه ترکیبی از نیروهای فوق انجام گیرد و معمولاً تشخیص این نیروها دشوار است. در محلول‌های آبی، نیروی گریز از حلال باعث ایجاد گرادیان ترمودینامیکی برای راندن ماده مورد نظر از حلال می‌شود. تمایل ماده حل شده به جاذب تحت اثر نیروهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و الکترواستاتیکی عامل دیگری است که به جذب کمک می‌کند. عوامل مختلفی بر سازوکار جذب اثرگذار هستند که از جمله آنها می‌توان به تلاطم، اسیدیته، درجه حرارت، اندازه ذرات جاذب، خصوصیات ساختاری جاذب، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون فلزی و حضور یون‌های دیگر به‌عنوان یون‌های رقیب اشاره کرد [41-43]. بدیهی است تفاوت در بازدهی فرآیند حذف آلاینده‌ها از رودخانه‌های مختلف تحت تأثیر عوامل متعددی مانند وجود ترکیبات و یون‌های گوناگون موجود در هر یک از آنها است که می‌تواند واکنش‌ها را دستخوش تغییر نماید.

نتیجه‌گیری

نانوساختارهای هیدروکسید آلومینیوم به‌روش الکترواکسیداسیون فلز آلومینیوم در محلول الکترولیت آبی-آلی رشد داده شدند. در محلول الکترولیت از ترامتیل آمونیوم کلراید به‌عنوان یک عامل پایدارساز جهت کنترل اندازه ذرات و همچنین جلوگیری از بهم پیوستن ذرات استفاده شد. اثر ولتاژهای مختلف از 7 ولت تا 18 ولت بر خواص بلوری ذرات بررسی شد. الگوهای XRD شکل‌گیری ساختار بس بلوری مکعبی ساده هیدروکسید آلومینیوم با فرمول $\text{Al}(\text{OH})_3$ را تأیید کردند و هیچ ناخالصی مشاهده نشد. با توجه به

فرآیند جداسازی و حذف آلاینده‌ها از آب آلوده آزمایشگاهی و آب آلوده واقعی می‌باشد.

جدول 1. میزان درصد حذف نیکل و کادمیوم از آب روخانه‌های خرم‌رود، کشکان و سیمره.

رودخانه	درصد حذف نیکل	درصد حذف کادمیوم
خرم رود	90%	86,8%
کشکان	27,48%	35,48%
سیمره	9,6%	12,14%

فرآیند جذب با کمک یک جاذب برای برداشت بعضی از عناصر یک محلول صورت می‌گیرد و به دو شکل سطحی و داخلی می‌تواند صورت پذیرد. جذب سطحی در نتیجه تشکیل یک لایه مولکولی از ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب انجام می‌گیرد، در حالی که در جذب داخلی مولکول‌های ماده جذب شونده در داخل خلل و فرج جاذب جذب می‌شوند. جذب را برحسب نوع پیوند ایجاد شده به دو صورت جذب فیزیکی و جذب شیمیایی صورت می‌گیرد. در جذب فیزیکی عمدتاً نیروی واندروالس که کشش ضعیفی بر اثر حرکت الکترون‌ها در اربیتال‌ها فراهم می‌نماید، نقش دارد و تبادل الکترونی مشاهده نمی‌شود. این نوع جذب برگشت‌پذیر است. اگر نیروی جاذبه مولکولی بین جسم حل شده و جاذب، بزرگتر از نیروهای جاذبه مولکولی بین جسم حل شده و حلال باشند، جسم حل شده بر روی سطح جاذب جذب خواهد شد. در جذب فیزیکی، گرمای جذب پایین است و این نوع جذب فقط در دماهای پایین پایدار است. جذب شیمیایی حاصل تبادل الکترونی و ایجاد پیوند شیمیایی بین سطح جاذب و مولکول‌های محلول است. این نوع جذب دارای انرژی بیشتری نسبت به جذب فیزیکی است و معمولاً فرآیندی غیرقابل برگشت است. گرمای جذب شیمیایی بسیار زیاد است و در دماهای بالاتر پایدار

hydroxide fluoride phases $AlF_x(OH)_{3-x} \cdot nH_2O$, *Solid State Sciences* **12** (2010) 1500-1506.

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.017>

[3] O.V. Bakina, E.A. Glazkova, N.V. Svarovskaya, A.S. Lozhkomoiev, E.G. Khorobraya, S.G. Psakhie, Synthesis of low-size flower-like ALOOH structures, *AIP Conference Proceedings* **1623** (2014) 35-38.

<https://doi.org/10.1063/1.4901476>

[4] M. Reches, E. Gazit, Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes, *Science* **300(5619)** (2003) 625-627.

[DOI: 10.1126/science.1082387](https://doi.org/10.1126/science.1082387)

[5] X.S. Fang, C.H. Ye, L.D. Zhang, T. Xie, Twinning-Mediated Growth of Al_2O_3 Nanobelts and Their Enhanced Dielectric Responses, *Advanced Materials* **17(13)** (2005) 1661-1665.

<https://doi.org/10.1002/adma.200401921>

[6] B.E. Yoldas, Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 , *Journal of Materials Science* **10(11)** (1975) 1856-1860.

<https://doi.org/10.1007/BF00754473>

[7] B.E. Yoldas, Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion, *Journal of applied chemistry and biotechnology* **23(11)** (1973) 803-809.

<https://doi.org/10.1002/jctb.5020231103>

[8] S. Musić, Đ. Dragčević, S. Popović, Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide, *Materials Letters* **40(6)** (1999) 269-274.

[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00088-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00088-9)

[9] A.F. Dresvyannikov, E.V. Petrova, M.A. Tsyganova, Physical and chemical properties of nano-sized aluminum hydroxide and oxide particles obtained by the electrochemical method, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **84(4)** (2010) 642-647.

<https://doi.org/10.1134/S0036024410040217>

[10] R. Rogojan, E. Andronescu, C. Ghitulica, B.S. Vasile, Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science* **73(2)** (2011) 67-76.

تصاویر SEM مشخص گردید اندازه میانگین نانوذرات با افزایش ولتاژ اعمالی کاهش می‌یابد و ذرات تهیه شده تحت ولتاژ 18 ولت با اندازه حدود 9 نانومتر دارای کوچکترین اندازه هستند. در بخش کاربردی این پژوهش اثر الکترواکسایش آلومینیوم در حذف نیکل و کادمیوم از آب آلوده آزمایشگاهی و همچنین آب آلوده واقعی رودخانه‌های خرم رود، کشکان و سیمره در استان لرستان پرداخته شد. اثر تغییر ولتاژ از 7 ولت تا 18 ولت بر حذف عناصر نیکل و کادمیوم از آب آلوده آزمایشگاهی با غلظت 100ppm فلزات آلاینده، در مدت زمان 30 دقیقه بررسی شد و نتایج نشان داد که 5/62 درصد کادمیوم و 88/47 درصد نیکل با اعمال ولتاژ 15 ولت از آب آلوده زدوده شده است. نتایج به‌دست آمده حاکی از اثرگذار بودن این روش در حذف نیکل و کادمیوم موجود در نمونه آب رودخانه‌های مورد بررسی در این تحقیق است. نمونه رسوب نوعی مورد بررسی ساختاری قرار گرفت. نتایج EDX و XRD وجود عناصر و ترکیبات حاوی کادمیوم و نیکل را در ساختار رسوب ته‌نشین شده به‌خوبی نشان داد.

سپاس‌گزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه لرستان بخاطر حمایت‌های مالی سپاس‌گزاری می‌نمایند. همچنین از خانم شیرین پیری فتح آباد که با مساعدت صمیمانه خود در این تحقیق همکاری داشته‌اند، تشکر می‌کنند.

مرجع‌ها

[1] D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda, R.P. Das, Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites, *Materials Letters* **53(3)** (2002) 133-137.

[DOI:10.1016/S0167-577X\(01\)00461-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00461-X)

[2] G. Scholz, S. Brehme, M. Balski, R. König, E. Kennitz, Structure and properties of mechanochemically synthesised aluminium

- [19] S. Mosivand, L.M.A. Monzon, I. Kazeminezhad, J.M.D. Coey, Influence of Growth Conditions on Magnetic and Structural Properties of Magnetite Nanoparticles Electro-crystallized in the Presence of Organic Molecules, *International Journal of Molecular Sciences* **14** (2013) 10383-10396.
[DOI:10.3390/ijms140510383](https://doi.org/10.3390/ijms140510383)
- [20] I. Kazeminezhad, A. Sadollahani, Electrooxidized ZnO nanoparticles, *Current Nanoscience* **9** (2013) 35-38.
[DOI:10.2174/1573413711309010008](https://doi.org/10.2174/1573413711309010008)
- [21] Zh. Boroun, M.R. Vaezi, G. Kavei, A.A. Youzbashi, I. Kazeminezhad, Electrochemical synthesis of nanostructured nickel oxide powder using nickel as anode, *Materials Letters* **106** (2013) 175-177.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.022>
- [22] M. Kardanzadeh, I. Kazeminezhad, S. Mosivand, Electro-synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their application in removal of congo red from water without UV radiation, *Ceramics International* **44** (2018) 5652-5659.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.214>
- [23] S.Z. Shahanshahi, S. Mosivand, Electro-crystallized SnO₂ nanoparticles for river-water heavy-metal ion pollutant removal process, *Applied Physics A* **125** (2019) 1-11.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2949-2>
- [24] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, A Novel Synthesis Method for Manganese Ferrite Nanopowders: The Effect of Manganese Salt as Inorganic Additive in Electrosynthesis Cell, *Ceramics International* **41** (2015) 8637-8642.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.074>
- [25] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, Synthesis of Electrocrystallized Cobalt Ferrite Nanopowders by Tuning the Cobalt Salt Concentration, *RSC Advances* **5** (2015) 14796-14803.
[DOI:10.1039/c4ra17162d](https://doi.org/10.1039/c4ra17162d)
- [26] E. Chibowski, A. Szcześ, Magnetic water treatment—A review of the latest approaches, *Chemosphere* **203** (2018) 54-67.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.160>
- [27] P. Rajasulochana, V. Preethy, Comparison on efficiency of various techniques in treatment
https://www.researchgate.net/publication/279900188_Synthesis_and_characterization_of_alumina_nano-powder_obtained_by_sol-gel_method
- [11] G. Costa Cunha, L.P.C. Romão, Z.S. Macedo, Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances, *Powder technology* **254** (2014) 344-351.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.008>
- [12] G.R. Karagedov, N.Z. Lyakhov, Preparation and sintering of nanosized α -Al₂O₃ powder, *Nanostructured materials* **11(5)** (1999) 559-572.
[https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00331-1](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00331-1)
- [13] L.M.A. Monzon, K. Ackland, S. Mosivand, M. Venkatesan, J.M.D. Coey, The role of Polyaniline in the Formation of Iron-containing Nanocomposites, *Journal of Nanoparticle Research* **15** (2013) 1-11.
[DOI:10.1007/s11051-013-1533-5](https://doi.org/10.1007/s11051-013-1533-5)
- [14] S. Mosivand, L.M.A. Monzon, I. Kazeminezhad, J.M.D. Coey, The Effect of Organics on the Structure and Magnetization of Electro-synthesised Magnetite Nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research* **15** (2013) 1-11.
[DOI:10.1007/s11051-013-1795-y](https://doi.org/10.1007/s11051-013-1795-y)
- [15] S. Mosivand, L.M.A. Monzon, K. Ackland, I. Kazeminezhad, J.M.D. Coey, Structural and Magnetic Properties of Sono-electrocrystallized Magnetite Nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics* **47** (2014) 1-13.
[DOI:10.1088/0022-3727/47/5/055001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/5/055001)
- [16] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, Structural and Magnetic Characterization of Electro-crystallized Magnetite Nanoparticles under Constant Current, *Materials Research Bulletin* **70** (2015) 328-335.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.053>
- [17] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, Functionalization and Characterization of Electrocrystallized Iron Oxide Nanoparticles in the Presence of β -cyclodextrine, *CrystEngComm* **18** (2016) 417-426.
[DOI:10.1039/c5ce01789k](https://doi.org/10.1039/c5ce01789k)
- [18] I. Kazeminezhad, S. Mosivand, Phase Transition of Electrooxidized Fe₃O₄ to γ and α -Fe₂O₃ Nanoparticles Using Sintering Treatment, *Acta Phys. Pol. A* **125** (2014) 1210-1214.
[DOI:10.12693/APhysPolA.125.1210](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.1210)

- [35] F.C. Meldrum, H. Colfen, Crystallization and formation mechanisms of nanostructures, *Nanoscale* **2** *11* (2010) 2326-7.
DOI: [10.1039/c0nr90029j](https://doi.org/10.1039/c0nr90029j)
- [36] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, The Effect of Current on Structural and Magnetic Properties of Electrocrystallized Magnetite Nanoparticles in The Presence of Ultrasound Waves, *Journal of Physics on Many-body Systems* **9** (2015) 41-51.
DOI: [10.22055/jrmbms.2015.11385](https://doi.org/10.22055/jrmbms.2015.11385)
- [37] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, S. Piri Fathabad, Easy, fast, and efficient removal of heavy metals from laboratory and real wastewater using electrocrystallized iron nanostructures, *Microchemical Journal* **146** (2019) 534-543.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.052>
- [38] S. Mosivand, L.M.A. Monzon, I. Kazeminezhad, A. Kumar, J.M.D. Coey, Pulsed electrochemical and electroless techniques for efficient removal of Sb and Pb from water, *Environmental Science Water Research & Technology* **4** (2018) 2179-2190.
DOI: [10.1039/c8ew00645h](https://doi.org/10.1039/c8ew00645h)
- [39] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, Magnetite nanoparticles functionalized with polypyrrole by pulsed sono-electrocrystallization and their applications for water treatment, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **29** (2018) 12466-12476.
[10.1007/s10854-018-9365-9](https://doi.org/10.1007/s10854-018-9365-9)
- [40] I. Kazeminezhad, S. Mosivand, Elimination of copper and nickel from wastewater by electrooxidation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **422** (2017) 84-92.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.049>
- [41] P. Xu, G. M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G. X. Xie and Z.F. Liu, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Science of The Total Environment* **424** (2012) 1-10.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>
- [42] K. Yogesh Kumar, T.N. Vinuth Raj, S. Archana, S.B. Benaka Prasad, Sharon Olivera, H.B. Muralidhara, SnO₂ nanoparticles as effective adsorbents for the removal of cadmium and lead from aqueous solution: Adsorption of waste and sewage water – A comprehensive review, *Resource-Efficient Technologies* **2** (2016) 175-184.
<https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.09.004>
- [28] L. Joseph, B.M. Jun, J.R.V. Flora, C.M. Park, Y. Yoon, Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review, *Chemosphere* **229** (2019) 142-159.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- [29] Y. Zhu, W. Fan, T. Zhou, X. Li, Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms, *Science of The Total Environment* **678** (2019) 253-266.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.416>
- [30] A. Chisvert, J.L. Benedé, A. Salvador, Current trends on the determination of organic UV filters in environmental water samples based on microextraction techniques – A review, *Analytica Chimica Acta* **1034** (2018) 22-38.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.059>
- [31] G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies, 3rd edn. Wiley, United Kingdom, (2001).
<https://www.wiley.com/en-us/Infrared+and+Raman+Characteristic+Group+Frequencies%3A+Tables+and+Charts%2C+3rd+Edition-p-9780470093078>
- [32] P. Cubillas, M.W. Anderson, Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation, in book: Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications. Vol. 1. Edited by Jiří Čejka, Avelino Corma, Stacey Zones, Copyright 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
<https://doi.org/10.1002/9783527630295.ch1>
- [33] P.G. Vekilov, The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution, *Nanoscale* **2** (2010) 2346-2357.
<https://doi.org/10.1039/C0NR00628A>
- [34] J.J. De Yoreo, P.G. Vekilov, Principles of Crystal Nucleation and Growth, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **54(1)** (2003) 57-93.
<https://doi.org/10.2113/0540057>

Nanoparticles, *15th Conference on Condensed Matter, The physics Society of Iran* (2019) 455-458.

<https://www.psi.ir/farsi.asp?page=cmc14>

[45] F. Bagheri, S. Mosivand, The effect of electrocrystallization voltage on the structural properties of nickel hydroxide nanoparticles, *3rd National Conference on Nanostructures Nanoscience and Nanoengineering* (2019) 1-8.

www.kashannanoconf.ir

mechanism and kinetic studies, *Journal of Water Process Engineering* **13** (2016) 44–52.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.007>

[43] G. Gangadhar, U. Maheshwari, S. Gupta, Application of Nanomaterials for the Removal of Pollutants from Effluent Streams, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* **2** (2012) 140-150.

[DOI:10.2174/2210681211202020140](https://doi.org/10.2174/2210681211202020140)

[44] K. Garavand, S. Mosivand, The Effect of Electro-crystallization Voltage on Structural and Optical Properties of Nickel Oxide