

## ساخت کامپوزیت فوتوکاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$ با نانوساختار هسته/پوسته/پوسته و

### مشخصه یابی آن

فردین قاسمی پیرانلو<sup>۱</sup>، فاطمه باورسی‌ها<sup>۲\*</sup>، سعیده داداشیان<sup>۳</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۳۱، ش.ص ۱۹۰-۱۷۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۱۰)

### چکیده

فوتوکاتالیست مغناطیسی  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  به روش سل-ژل سنتز شد. بدین منظور، در مرحله اول ذرات  $Fe_3O_4$  به عنوان هسته مغناطیسی این کامپوزیت و با به کارگیری از روش احیای کربن تهیه گردید. در مرحله دوم، پوشش‌دهی پوسته  $SiO_2$  با استفاده از پیش ماده تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) انجام شد. در پایان پوسته اکسید روی با استفاده از پیش ماده نیترات روی هیدراته بر روی کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2$  قرار گرفت. نانوساختارهای تهیه شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز خواص مغناطیسی (VSM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مشخصه یابی شد. نتایج FESEM و TEM، پوشش‌دهی سیلیس و اکسید روی را بر روی ذرات هسته تایید کرد و فوتوکاتالیست مغناطیسی  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  با موفقیت تهیه شد. میانگین اندازه ذرات  $Fe_3O_4$  به طور تقریبی ۳۰۰ نانومتر به دست آمد. ضخامت پوسته سیلیس به طور تقریبی ۲۵ نانومتر و ضخامت پوسته اکسید روی در حد چند نانومتر حاصل شد. نتایج VSM نشان داد که پوشش‌دهی پوسته سیلیس و اکسید روی، سبب کاهش مغناطیس اشباع ( $M_s$ ) پودر  $Fe_3O_4$  شده است به طوری که مغناطش اشباع از  $emu/g$  ۸۰ به  $emu/g$  ۴۸/۸ کاهش یافته است که این مقدار جهت بازیابی مغناطیسی مناسب است. خواص فوتوکاتالیستی کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  تحت تابش نور UV و بر روی تخریب متیلن نارنجی مورد بررسی قرار گرفت. تخریب متیلن نارنجی ۷۰٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، مغناطیس، فوتوکاتالیست، سیلیکا، ساختار هسته/پوسته/پوسته.

<sup>۱</sup> - مدیر و ریاست بخش پژوهش آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

<sup>۲</sup> - کارشناس تحقیق آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

<sup>۳</sup> - کارشناس آموزش آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

\*- نویسنده مسئول مقاله: [Info@btlab.ir](mailto:Info@btlab.ir)

## پیشگفتار

جداسازی معمولاً به روش سانترفیوژ و یا با استفاده از فیلتر انجام می‌شود، هزینه لازم برای جداسازی از حجم وسیعی از آب‌های تصفیه شده بسیار بالا می‌گردد. از طرفی ممکن است جداسازی ذرات اکسید روی به طور کامل صورت نگیرد که این خود، سبب آلودگی ثانویه می‌شود. لذا تلاش‌های فراوانی جهت بهبود فرایند جداسازی با بهره‌گیری از هسته‌های مغناطیسی در جریان است [۱۵-۱۲، ۷].

در سال‌های اخیر مواد با ساختار هسته/پوسته کاربردهای متنوعی در حوزه‌های مختلف از قبیل الکترونیک، بیوپزشکی، نوری، شیمی تجزیه و غیره دارند. نانوذرات هسته/پوسته موادی پرکاربرد، با عملکرد بالا و خواص اصلاح شده هستند. به دلیل پوشش‌دهی با مواد پوسته، خواص ذرات هسته مانند میزان واکنش‌پذیری یا پایداری حرارتی می‌تواند اصلاح شود؛ به گونه‌ای که در مجموع، پایداری ذرات و پراکندگی افزایش می‌یابد. در نهایت، ذرات نسبت به مواد مختلف که با هم به کار برده می‌شوند، خواص متمایزی نشان می‌دهند. هدف از پوشش بر روی ذرات هسته معمولاً اصلاح سطح، افزایش قابلیت عملکرد، افزایش پایداری، کاهش مصرف مواد گرانبها و غیره است [۱۶، ۸].

اخیراً گزارش شده است که ذرات اکسید روی به صورت ساختار هسته/پوسته/پوسته به کار برده شده‌اند. ذرات  $Fe_3O_4$  یکی از مهم‌ترین اسپینل‌های نوع فریت است که به طور گسترده در جداسازی مغناطیسی، کاربردهای انتقال گرما، الکتروفوتوگرافی و غیره استفاده می‌شود [۵]. بنابراین از ذرات  $Fe_3O_4$  به عنوان هسته مغناطیسی و اکسید روی به عنوان این پوسته فوتوکاتالیستی این نانوساختارها استفاده شد تا با استفاده میدان مغناطیسی خارجی به راحتی از محیط‌های آبی جدا شوند [۷]. جهت جلوگیری از پدیده انحلال هسته که در اثر تابش نور UV ایجاد می‌شود و سبب کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی می‌گردد، وجود یک لایه سیلیکای بی اثر میان ذرات ZnO و  $Fe_3O_4$  ضروری است، از این سوی، ذرات ZnO بر روی کامپوزیت اکسید آهن/سیلیس (سیلیس پوشش داده شده بر روی اکسید آهن) پوشش داده شد [۱۷، ۱۸]. ونگ و همکارانش به سنتز  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  و  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO-Ag$

در طی سال‌های اخیر با افزایش نگرانی‌های محیط-زیستی ناشی از پیشرفت‌های فناوری و صنعت، تلاش‌های بسیاری در سراسر جهان برای به دست آوردن مواد و فرایندهای مؤثر جهت تصفیه آب‌های آلوده انجام شده است [۱۲، ۱]. از این رو فرایندهای تصفیه آلاینده‌های آلی با استفاده از نانوذرات نیمه هادی مانند:  $TiO_2$ ,  $ZnS$ ,  $ZnO$  و  $SnO_2$  و غیره مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است [۴، ۳]. اکسید روی در جاذب‌های شیمیایی، سنسورهای گاز، سلول‌های خورشیدی، ابزارهای الکتریکی و نوری، در تخریب فوتوکاتالیستی به عنوان کاتالیزور و غیره کاربردهای فراوانی پیدا کرده است [۶، ۵].

خواص فوتوکاتالیستی بالای نیمه هادی‌ها از جمله اکسید روی، موجب شده است که در تجزیه فوتوکاتالیستی مولکول‌های آلی تحت تابش اشعه‌های ماورا بنفش به کار برده شوند. اکسید روی با پهنای باند  $3.37 \text{ eV}$ ، وقتی تحت تابش نور ماورابنفش (UV) قرار می‌گیرد  $e^-$  و  $h^+$  ایجاد می‌شود. الکترون و حفره‌ها که جزء اساسی عملکرد فوتوکاتالیست‌ها هستند تنها در صورتی به وجود می‌آیند که انرژی تابشی بیش‌تر از عرض باند انرژی به نیمه‌هادی برسد:



در این واکنش،  $h$  و  $e$  به ترتیب عوامل اکسیدکننده و احیاکننده قوی هستند. واکنش‌های اکسیداسیون و احیا به ترتیب به صورت زیر می‌باشد:



از این پدیده می‌توان در تخریب آلاینده‌های آلی در حجم زیادی از آب بهره گرفت [۱۱-۷].

با توجه به مصرف مقادیر بالای آب در صنایع مختلف و تولید مقدار قابل توجهی آلاینده‌های آلی، تصفیه آن‌ها امری اجتناب‌ناپذیر است [۱۲]. یکی از مشکلات اصلی در فرایندهای تصفیه آب‌های آلوده، جداسازی ذرات اکسید روی از آب‌های تصفیه شده است. از آن‌جا که مرحله

میلی‌لیتر اتانول و ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر در حمام آلتراسونیک پراکنده شدند. سپس ۰/۵ میلی‌لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات و ۴ میلی‌لیتر آمونیا (۲۵٪ وزنی) به آن اضافه شد و تحت هم‌وزن مکانیکی قرار گرفت. ذرات با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شد. سپس با استفاده از آب مقطر شسته و به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد.

### سنتر ذرات با ساختار $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$

جهت تهیه نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  ۰/۰۵ گرم پودر  $Fe_3O_4/SiO_2$  تهیه شده در مرحله قبل در ۵۰ میلی‌لیتر DMF با استفاده از حمام آلتراسونیک پراکنده شد. ۰/۶ گرم  $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$  در ۵۰ میلی‌لیتر DMF حل شد و به محلول قبلی اضافه شد. محلول به دست آمده تحت هم‌وزن مکانیکی قرار گرفت. سپس محلول ۰/۰۲ مولار سود به آرامی به محلول اولیه اضافه شد. در ادامه به مدت ۶ ساعت تحت هم‌وزن مکانیکی قرار گرفت. ذرات به دست آمده با استفاده از جدایش مغناطیسی از محلول جدا شده و با آب مقطر و اتانول چند بار شسته شد. سپس در خشک‌کن در دمای ۶۰ درجه و به مدت ۶ ساعت خشک شد. در پایان در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت کلسینه شد و نانو ساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  به دست آمد.

### بررسی فوتوکاتالیستی

جهت بررسی فوتوکاتالیستی، تخریب متیلن نارنجی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  مورد سنجش قرار گرفت. پودر فوتوکاتالیستی تهیه شده در محلول متیلن نارنجی (۱۰ mg/L) به مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریکی هم زده شد و سپس تحت نور UV قرار گرفت و در بازه‌های زمانی مشخص نمونه‌برداری انجام شد. تغییرات جذب متیلن نارنجی با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis بررسی شد.

پرداختند که ذرات اولیه  $Fe_3O_4$  استفاده شده کروی بود [۱۸]. در این پژوهش در راستای حل مشکلات مرتبط با جدایش ذرات فوتوکاتالیستی از آب تصفیه‌شده و امکان استفاده‌ی مجدد از آن‌ها، ابتدا ذرات چند ضلعی منظم  $Fe_3O_4$  به عنوان هسته مغناطیسی تهیه شد و در مرحله بعد ساخت نانوساختارهای فوتوکاتالیستی  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  انجام شد. در ادامه مشخصه‌یابی این فوتوکاتالیست کامپوزیتی انجام شد. شکل ۱ شماتیکی از روند تشکیل کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  را نشان می‌دهد.

### مواد و روش‌ها

#### مواد شیمیایی

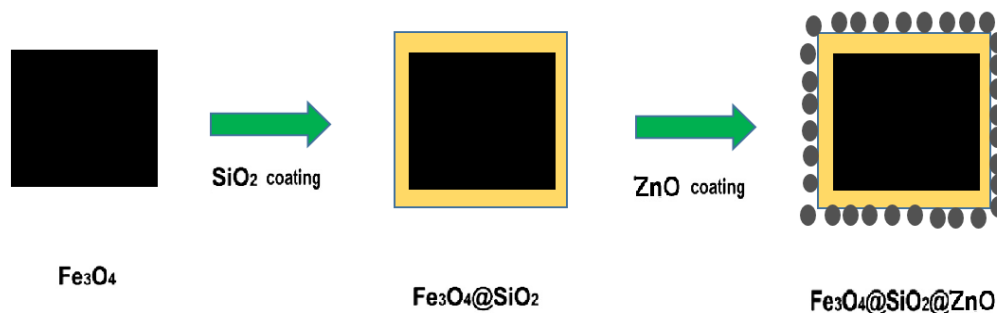
دی متیل فرمامید ( $DMF > 99.8\%$ )، سدیم هیدروکسید (۹۶٪  $NaOH$ )، تترا اتیل اورتوسیلیکات (۹۹٪  $TEOS$ )، نیترات روی (۹۹٪  $C_2H_5OH$ )، آمونیوم هیدروکسید (۲۵٪  $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ )، آب مقطر، اتانول (۹۹٫۹٪  $NH_3 \cdot H_2O$ )، آهن کلرید (III) شش آبه (۹۹٪  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )، کتان چربی زدایی شده، تمامی مواد اولیه استفاده شده تهیه شده از شرکت مرک بوده است.

#### سنتر ذرات $Fe_3O_4$

ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به روش احیای کربن تهیه شد. ابتدا ۸۰ گرم آهن کلرید (III) شش آبه در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. ۷ گرم پارچه کربن چربی زدایی شده درون محلول قرار داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت حمام آلتراسونیک قرار گرفت. سپس جمع آوری شده و تحت دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت سنتز شد.

#### سنتر ذرات با ساختار $Fe_3O_4/SiO_2$

جهت تهیه نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2$  ابتدا ۰/۰۵ گرم پودر  $Fe_3O_4$  تهیه شده در بخش قبلی به همراه ۱۲۰



شکل ۱- شماتیکی از روند تشکیل کامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  با ساختار هسته/پوسته/پوسته

### مشخصه‌یابی

ساختار و مرفولوژی نانوساختار تهیه شده با استفاده از الگوی پراش ایکس XRD (شرکت PRO MPD PANalytical و ساخت کشور هلند) مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب UV- مرئی، با استفاده از طیف مادون قرمز (FTIR, Bruker, Tensor 27) بررسی شد. این کامپوزیت‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (FESEM) و شرکت TE, SCAN مدل MIRA3) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM و leo 906, zeiss, 100 kv) مشخصه‌یابی شدند. خواص مغناطیسی آن‌ها نیز با استفاده از آنالیز خواص مغناطیسی (VSM, کویر کاشان Co.MDK6) انجام شد.

تصاویر TEM در شکل ۵ (الف و ب)، به ترتیب تشکیل ساختار هسته/پوسته/پوسته را برای کامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/SiO_2$  و  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  نشان می‌دهد. در تصویر TEM شکل ۵ (الف) پوششی نازک و نسبتاً شفاف سیلیس نسبت به ذرات هسته کامل مشخص است [۱۹]؛ اما همان‌گونه که از تصاویر TEM و FESEM مشاهده می‌شود؛ پوشش‌دهی باعث کلوخه‌ای شدن ذرات شده است که می‌توان آن را به پراکنده‌سازی ضعیف ذرات نسبت داد، استفاده از دستگاه حمام آلتراسونیک با توان بیشتر می‌تواند در پوشش‌دهی یکنواخت ذرات هسته موثر باشد [۲۰، ۲۱]. کاهش کلوخه‌ای شدن، خاصیت فوتوکاتالیستی این کامپوزیت‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین ضخامت پوسته‌ی  $SiO_2$ ، جهت جلوگیری از پدیده تجزیه و انحلال اثر نور و از طرفی تهیه کامپوزیت با بیش‌ترین خاصیت مغناطیسی جهت بازیابی بهتر اهمیت دارد. در واقع بالاتر بودن باند ظرفیت هسته مغناطیسی از باند ظرفیت اکسیدروی و پایین‌تر بودن باند هدایت هسته مغناطیسی از باند هدایت اکسید روی، باعث انتقال حامل‌های بار از اکسید روی به هسته مغناطیسی و دو مرتبه ترکیب زوج الکترون- حفره می‌شود و طول عمر الکترون- حفره تولید شده کاهش می‌یابد. بنابراین با کاهش بیش از حد پوشش میانی سیلیس، بازده فوتوکاتالیستی این کامپوزیت کاهش می‌یابد. افزایش بیش

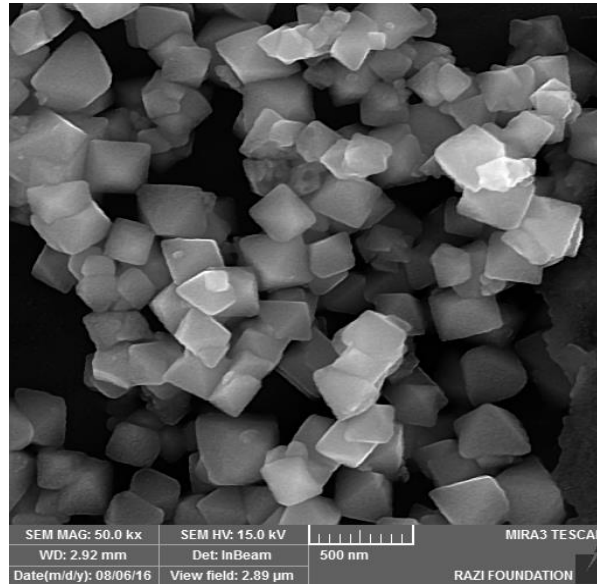
ساختار و مرفولوژی نانوساختار تهیه شده با استفاده از الگوی پراش ایکس XRD (شرکت PRO MPD PANalytical و ساخت کشور هلند) مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب UV- مرئی، با استفاده از طیف مادون قرمز (FTIR, Bruker, Tensor 27) بررسی شد. این کامپوزیت‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (FESEM) و شرکت TE, SCAN مدل MIRA3) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM و leo 906, zeiss, 100 kv) مشخصه‌یابی شدند. خواص مغناطیسی آن‌ها نیز با استفاده از آنالیز خواص مغناطیسی (VSM, کویر کاشان Co.MDK6) انجام شد.

### نتایج و بحث

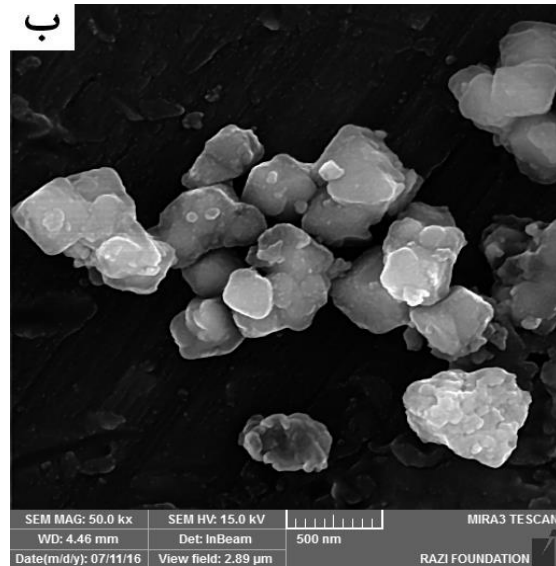
شکل ۲ تصاویر FESEM ذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده را نشان می‌دهد. در شکل ۲ مشاهده می‌شود که ذرات به صورت چند ضلعی‌های منظم می‌باشند. میانگین اندازه ذرات به طور تقریبی ۳۰۰ نانومتر است. شکل ۳ (الف) تصویر FESEM کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2$  با ساختار هسته/پوسته را نشان می‌دهد. پوشش هموار اطراف ذرات  $Fe_3O_4$  تشکیل پوسته  $SiO_2$  را تایید می‌کند. بنابراین، لایه نشانی لایه‌ی سیلیس بر روی ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با استفاده از روش سل-ژل به خوبی انجام شده است. شکل ۳ (ب) پوشش‌دهی پوسته  $ZnO$  بر روی کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2$  نشان می‌دهد که پوشش  $ZnO$  ناهموار بوده و کاملاً با پوشش سیلیس متفاوت است [۱۸]. همچنین طیف EDX کامپوزیت

کنترل ضخامت پوشش اعمالی می‌باشد [۲۰]. در تصویر TEM شکل ۵ (ب) پوشش نازکی از اکسید روی مشاهده می‌شود که با شکل ۵ (الف) متفاوت است. ضخامت پوسته ZnO در حد چند نانومتر است.

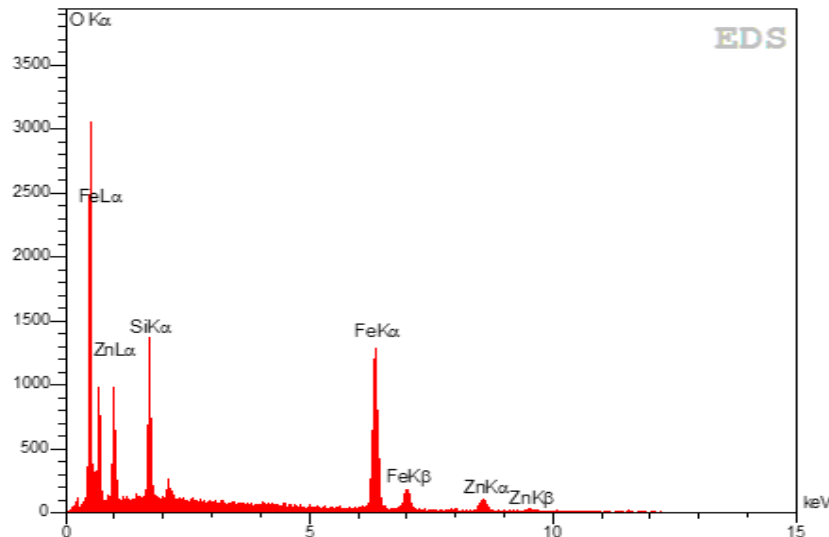
از حد پوشش میانی سیلیس نیز منجر به کاهش مغناطیس اشباع و به تبع آن کاهش بازیابی راحت تر ذرات فوتوکاتالیستی می‌گردد [۲۲، ۲۳]. ضخامت پوسته سیلیس به طور تقریبی ۲۵ نانومتر به دست آمد. غلظت TEOS، آب، الکل، دما و زمان انجام واکنش پنج عامل مهم در



شکل ۲- تصاویر FESEM ذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده به روش احیای کربن



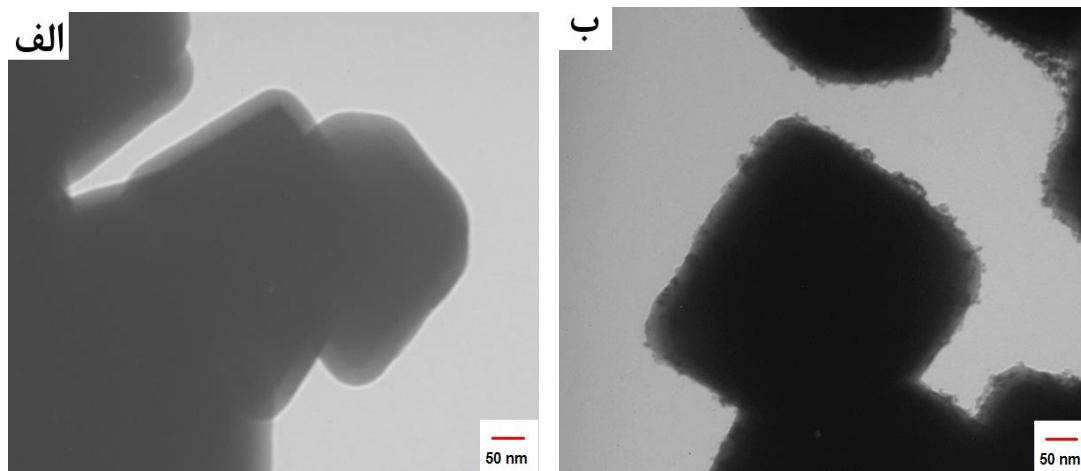
شکل ۳- تصاویر FESEM (الف) کامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/SiO_2$  و (ب) کامپوزیت‌های  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$



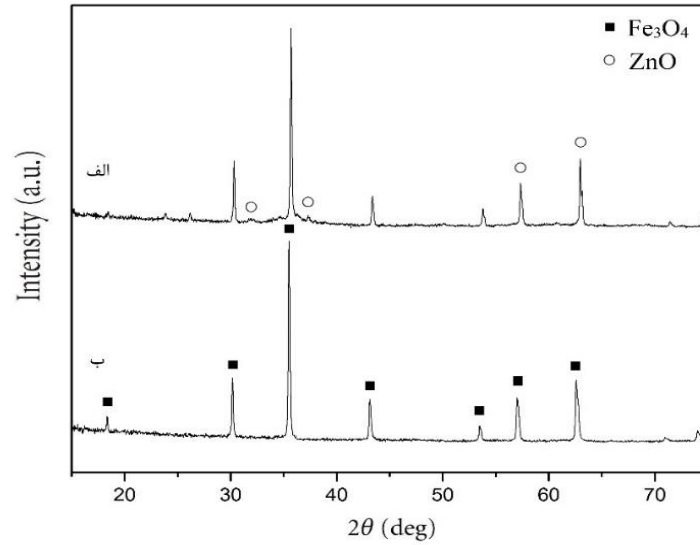
شکل ۴ - طیف EDX کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$

آن جا که فاز سیلیکا آمورف می باشد، انتظار می رفت پهنای پیکی برای فاز سیلیکای آمورف مشاهده نشود [۲۴]. پیک های پراش مشخص شده با (○) در شکل ۱ فاز ZnO (شماره کارت ۱۱۳۶-۰۱) را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، شدت پیک های فاز ZnO ضعیف بوده است که با توجه به تصاویر TEM، مرتبط به پوشش دهی با ضخامت چند نانو می باشد.

شکل ۶ (الف و ب) به ترتیب الگوی تفرق اشعه ای ایکس (XRD) پودر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده و نانو ساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  را نشان می دهد. با توجه به طیف پراش اشعه ایکس مشاهده می شود که ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تهیه شده ساختار مکعبی دارند و با طیف استاندارد با شماره کارت ۱۹-۰۶۲۹ تطابق دارد. پیک های پراش مشخص شده با (■) در شکل ۱ فاز  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را نشان می دهد. از



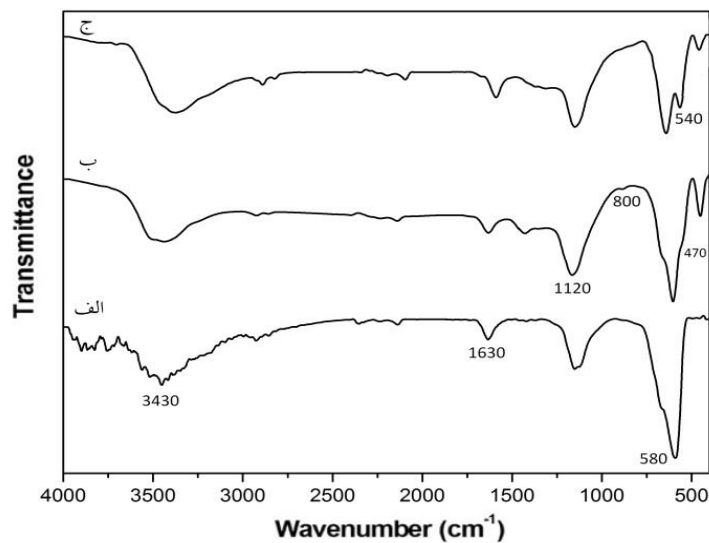
شکل ۵ - تصاویر TEM نانو ساختارهای الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  با ساختار هسته / پوسته / پوسته



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده و نانو ساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$

است. طیف باند  $580\text{ cm}^{-1}$  مدهای کششی Fe-O را نشان می‌دهد (شکل ۷- الف) [۲۰]. مدهای ارتعاشی کششی متقارن و کششی نامتقارن Si-O-Si در  $800\text{ cm}^{-1}$  و  $1120\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است (شکل ۷- ب). جذب باند Zn-O در طول موج  $540\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (شکل ۷- ج) [۲۵].

جهت شناسایی بهتر کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ ، طیف FTIR آن تهیه شد. شکل ۷ طیف FTIR پودر  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  و کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  تهیه شده را نشان می‌دهد. در این طیف باندهای  $3430\text{ cm}^{-1}$  و  $1630\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مدهای ارتعاشی خمشی و کششی H-O-H است و مرتبط به حضور آب



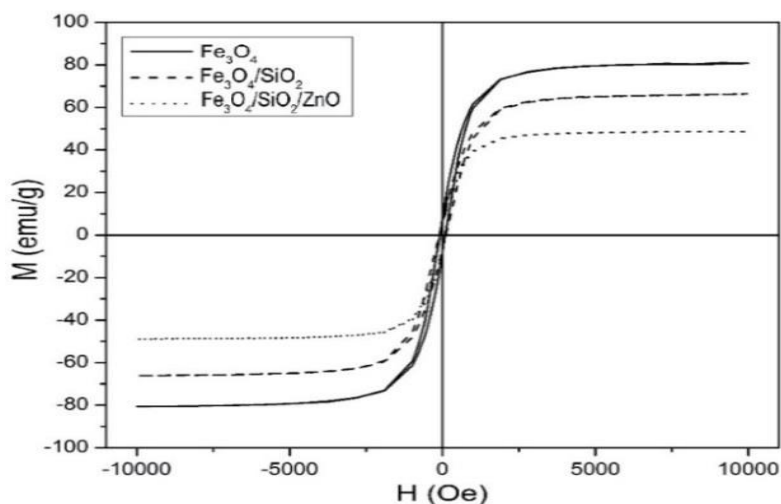
شکل ۷- طیف‌های FTIR (الف) پودر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (ب) نانو ساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و (ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$

شکل ۱۰ اثر پودر فوتوکاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  بر روی تغییرات جذب متیلن نارنجی در بازه‌های زمانی را مشخص نشان می‌دهد. با بررسی تغییرات جذب در طول موج بیشینه (۴۶۵ نانومتر)، مقدار تخریب متیلن نارنجی با استفاده از رابطه زیر به دست آمد:

$$D(\%) = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

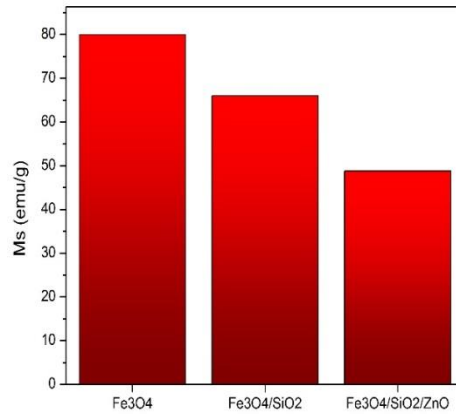
که در آن  $D$  درصد تخریب و  $A_0$  و  $A_t$  جذب در زمان‌های صفر و  $t$  می‌باشد. تخریب در طول موج ۴۶۵ نانومتر تحت تابش نور UV، در اثر افزودن پودر فوتوکاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  به محلول میتلن نارنجی (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) در مدت زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه، به ترتیب ۱۷٪، ۴۹٪، ۵۴٪ و ۶۷٪ به دست آمد. بیشینه تخریب میتلن نارنجی ۷۰٪ و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه تحت تابش نور UV به دست آمد. تخریب تدریجی میتلن نارنجی، حضور و پوشش‌دهی ZnO را بر روی کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  تایید می‌کند. کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  تهیه شده توسط ونگ و همکارانش ۶۵/۲٪، رودامین B را در مدت زمان ۹۰ دقیقه تخریب کرد.

تصاویر تغییرات خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده در میدان مغناطیسی ۱۰ kOe تا -۱۰ kOe در دمای اتاق در شکل ۸ آورده شده است. مشاهده می‌شود که با ایجاد پوشش‌های  $\text{SiO}_2$  و ZnO بر روی ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، مغناطش اشباع کاهش یافته است که پوشش‌دهی پوسته‌های  $\text{SiO}_2$  و ZnO را تایید می‌کند. شکل ۹ روند کاهش خاصیت مغناطیسی اشباع ( $M_s$ ) را برای پودر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده و نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  نشان می‌دهد. مغناطیس اشباع پودر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در اثر پوشش‌دهی‌های  $\text{SiO}_2$  و ZnO صورت گرفته از ۸۰ emu/g، به ترتیب به ۶۶ emu/g و ۴۸/۸ emu/g رسیده است. مقدار مغناطش اشباع پودر نهایی ۴۸/۸ emu/g به دست آمده است که جهت جداسازی مغناطیسی و بازیابی مجدد قابل قبول است. این خاصیت موجب می‌شود، این مواد در فرآیندهای تصفیه آب با کم‌ترین آلودگی‌های ثانویه قابل استفاده باشند. هوانگ و همکارانش کامپوزیت مغناطیسی با پوشش تیتانیا تهیه کردند. مغناطش اشباع کامپوزیت فوتوکاتالیستی ۳۲ emu/g به دست آمد و بیان کردند این مقدار جهت جداسازی مغناطیسی مناسب است [۲۶].



شکل ۸- منحنی ویژگی‌های مغناطیسی برای ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  در دمای اتاق



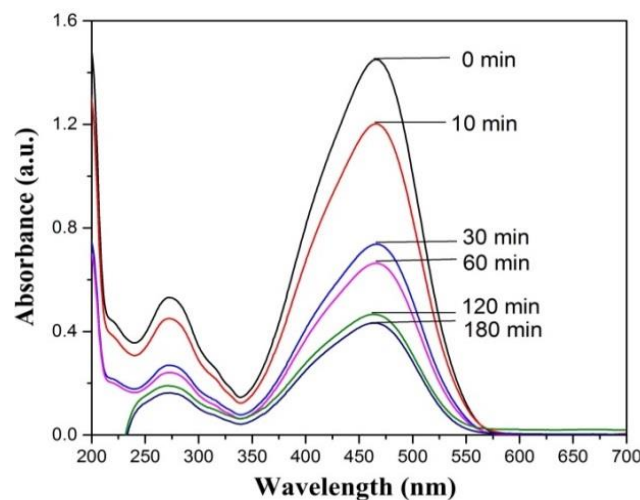


شکل ۹- خاصیت مغناطیسی اشباع ( $M_s$ ) برای ذرات  $Fe_3O_4$  و نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2$  و  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$

نسبت به نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2$  و  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  تهیه شده براساس نتایج تست VSM به ترتیب از ۸۰ emu/g به ۶۶ emu/g و ۴۸/۸ emu/g کاهش یافته است. با این حال این مقدار از خاصیت مغناطیسی برای بازیابی مغناطیسی اکسید روی مناسب است و جداسازی راحت ذرات اکسید روی را فراهم می‌کند. میزان تخریب متیلن نارنجی برای کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  تهیه شده ۷۰٪ به دست آمد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش کامپوزیت فوتوکاتالیستی  $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$  با ساختار هسته/پوسته/پوسته با موفقیت تهیه شد. هسته مورد استفاده در این نانوساختار، ذرات چندضلعی منظم  $Fe_3O_4$  در نظر گرفته شد. لایه میانی سیلیس بدون استفاده از دما و سورفکتانت بر روی ذرات هسته پوشش‌دهی شد و لایه فوتوکاتالیستی ZnO با استفاده از پیش ماده نیترات روی هیدراته به دست آمد. میزان مغناطیس اشباع هسته مغناطیسی غیرکروی



شکل ۱۰- منحنی‌های جذب محلول متیلن نارنجی (با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) در زمان‌های متفاوت، تحت تابش نور

**References:**

- 1- C. Berberidou, I. Pouliso, N.P Xekoukoulotakis, D. Mantavirinos, "Photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions", *Catalysis B: Environmental*, 74, 63–72, 2007.
- 2- T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H. J. José, "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor", *Photochem. Photobiol. A.*, 149, 147–154, 2002.
- 3- B. Cui, H. Peng, H. Xia, X. Guo and H. Guo, "Magnetically recoverable core-shell nanocomposites  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Ag with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity", *Separation and Purification Technology*, 103, pp.251-257, 2013.
- 4- Y. Chi, Q. Yuan, Y. Li, L. Zhao, N. Li, X. Li, and W. Yan, "Magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity", *Journal of hazardous materials*, 262, pp.404-411, 2013.
- 5- R. Y. Hong, S. Z. Zhang, G. Q. Di, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding and D. G. Wei, "Preparation, characterization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO core/shell magnetic nanoparticles", *Materials Research Bulletin*, 43(8), pp.2457-2468, 2008.
- 6- A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, C. Ornelas-Gutiérrez and M. Miki-Yoshida, "Efficient and durable ZnO core-shell structures for photocatalytic applications in aqueous media", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 45, pp.57-68, 2016.
- 7- X. Feng, H. Guo, K. Patel, H. Zhou, and X. Lou, "High performance, recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol", *Chemical Engineering Journal*, 244, pp.327-334, 2014.
- 8- J. Wan, H. Li and K. Chen, "Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ZnO core-shell structured nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), pp.30-32, 2009.
- 9- W. Li, G. Wang, C. Chen, J. Liao and Z. Li, "Enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO nanowires doped with Mn<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions", *Nanomaterials*, 7(1), p.20, 2017.
- 10- P. Boule, D. W. Bahnemann, P. K. J. Roberlsom, "The Handbook of environment chemistry, environmental photochemistry part II", part M, springer-verlag, Berlin Heidelberg, Germany 2, 2005.
- ۱۱- ع. دوستی، ب. شایق بروجنی و ر. ابراهیمی کهریزسنگی، "اثر افزایش اکسید تنگستن بر خواص حفاظت فوتوکاتدی پوشش‌های تیتانیایی تهیه شده به روش سل-ژل"، *مجله مواد نوین*، جلد ۵، شماره ۳، ص ۱۳۴-۱۲۳، بهار ۱۳۹۴.
- 12- M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee, "Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO<sub>2</sub> nanopowder", *American journal of environmental engineering* 2, 1-7, 2012.
- 13- J. A. Byrne, B. R. Eiggins, N. M. D. Brown, B. McKinney, M. Rouse, "Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water", *Environmental* 17, 25-36, 1998.
- 14- X. Chen, C. Li, J. Wang, J. Li, X. Luan, Y. Li, R. Xu, B. Wang, "Investigation on

solar photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> loaded composite: TiO<sub>2</sub>/Eggshell, TiO<sub>2</sub>/Clamshell and TiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>", *Materials Letters* 64 , 1437–1440, 2010.

15- A .Haarstrick , O. M. Kut , and E . Heinzle , "TiO<sub>2</sub>-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 817-824, 1996.

16- R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chem Rev* 112, 2373-2433, 2012.

17- D. Beydoun and R. Amal, " Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution", *J. Phys. Chem. B*, 104, 4387-4396, 2000.

18- J. Wang, J. Yang, X. Li , B. Wei, D. Wang, H. Song, H. Zhai, X. Li, "Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZnO–Ag core–shell microspheres for the repeated photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation", *Molecular Catalysis A: Chemical* 406 97–105, 2015.

19- J-W. Lee, K. Hong, W-S. Kim, J. Kim, "Effect of HPC concentration and ultrasonic dispersion on the morphology of titania-coated silica particles", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11, 609-614, 2005.

20- J. Zou, Y. G. Peng, and Y. Y. Tang, "A facile bi-phase synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

core–shell nanoparticles with tunable film thicknesses", *RSC Advances*, 4(19), pp.9693-9700, 2014.

21- Y. Deng, D. Qi, C. Deng, X. Zhang and D. Zhao, "Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> core and perpendicularly aligned mesoporous SiO<sub>2</sub> shell for removal of microcystins", *Journal of the American Chemical Society*, 130(1), pp.28-29, 2008.

22- Z. Wang, L. Shen, S. Zhu, "Synthesis of Core-Shell@ Microspheres and Their Application as Recyclable Photocatalysts", *International Journal of Photoenergy*, 2012.

23- D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy, "Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180(1), pp.193-200, 2002.

24- J. Li, L. Gao, Q. Zhang, R. Feng, H. Xu, J. Wang, D. Sun, and C. Xue, "Photocatalytic Property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticle with Different Functional Layer Thicknesses", 10.1155/986809, 2014.

25- H. Osman, Z. Su, X. Ma, S. Liu, X. Liu, D. Abduwayit, "Synthesis of ZnO/C nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity", *Ceram. Int.*, 42, 10237–10241, 2016.

26- X. Huang, G. Wang, M. Yang, W. Guo, H. Gao, "Synthesis of polyaniline-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite microspheres and their photocatalytic application", *Materials Letters* 65, 2887-2890, 2011.

