

ساخت میکروساختار هسته/پوسته/پوسته $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ و بررسی خواص ساختاری آن

فردین قاسمی پیرانلو^۱، فاطمه باورسی‌ها^{۲*}، سعیده داداشیان^۳

۱- دانشیار، مدیر و ریاست بخش پژوهش آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

۲- کارشناس ارشد، کارشناس تحقیق آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

۳- کارشناس ارشد، کارشناس آموزش آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

*Info@btlab.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۹/۱۲)

چکیده

در این تحقیق کامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ با ساختار هسته-پوسته-پوسته با استفاده از روش شیمیایی تر تهیه شد. ابتدا کامپوزیت Fe_3O_4/SiO_2 با استفاده از پیش ماده تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) سنتز شد. سپس یک پوسته از TiO_2 به طور مستقیم بر روی آن پوشش داده شد. نانو ساختارهای $Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2$ تهیه شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مشخصه‌یابی شدند. نتایج نشان داد که پوشش‌دهی لایه‌های SiO_2 و TiO_2 با موفقیت انجام شده است. نتایج نشان داد که اندازه ذرات Fe_3O_4 در حدود ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر و ضخامت پوشش‌دهی TiO_2 و SiO_2 به ترتیب ۴ و ۳۰ نانومتر می‌باشد. خواص مغناطیسی کامپوزیت سنتز شده با استفاده از مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. مغناطیس اشباع (M_s) پودر Fe_3O_4 و کامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ به ترتیب ۸۰ emu/g و ۳۷ emu/g و هم چنین میزان پسماند مغناطیسی (M_r) پودر Fe_3O_4 و کامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ به ترتیب ۸ emu/g و ۶/۴۳ emu/g به دست آمد.

واژه‌های کلیدی:

ساختار هسته/پوسته، تیتانیا، سیلیکا، فوتوکاتالیست مغناطیسی.

۱- مقدمه

در مصارف آرایشی و بهداشتی، سطوح خود تمیز شونده‌گی، تصفیه‌ی آب و هوا، پساب‌های شیمیایی و صنایع نساجی و... کاربردهای فراوانی پیدا کرده است [۱-۲]. تیتانیا یکی از نیمه هادی‌های پر کاربرد است که جاذب نور فرابنفش و دارای

در میان فوتوکاتالیست‌های نیمه هادی، تیتانیا به دلیل خاصیت فوتوکاتالیستی بالا، پایداری بالا و قیمت کم، توجه‌ی زیادی را به خود جلب کرده است. گاف انرژی نوع آناتاز آن حدود ۳/۲ الکترون ولت و جاذب نور UV می‌باشد. بنابراین تیتانیوم اکسید

فراصوت سنتز نمایند. بررسی ها نشان داد که خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات سنتز شده افزایش یافته است [۱۶]. در این پژوهش بر آن شدیم تا چگونگی پوشش دهی لایه های SiO_2 و TiO_2 را بر روی ذرات چند ضلعی منظم Fe_3O_4 بررسی کرده و کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ را تهیه نموده و برخی ویژگی - های آن را مورد مطالعه قرار گیرد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی

آهن کلرید (III) شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%)، تترا اتیل اورتوسیلیکات ($\text{TEOS} > 99\%$)، کتان چربی زدایی شده، تترا بوتیل اورتوسیلیکات ($\text{TBOT} > 99\%$)، اتانول (99.9%)، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، محلول آمونیاک ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%)، هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC)، تمامی مواد اولیه استفاده شده تهیه شده از شرکت مرک بوده است.

۲-۲- سنتز ذرات Fe_3O_4

ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش احیای کربن تهیه شد. ابتدا محلولی شامل ۸۰ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به شدت به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۷ گرم کتان چربی - زدایی شده داخل محلول قرار داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت حمام آلتراسونیک قرار گرفت تا یون های Fe^{3+} به خوبی بر روی سطح کتان چربی زدایی شده قرار بگیرد. سپس جمع آوری شده و در کوره تیوبی تحت دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. ذرات به دست آمده رنگ مشکی داشتند و به وسیله مگنت جذب می شدند.

۲-۳- سنتز ذرات با ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

ذرات با ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ به روش شیمیایی تر سنتز شدند. ذرات Fe_3O_4 تهیه شده در بخش قبلی (۰/۰۵ گرم)، اتانول (۱۲۰ میلی لیتر) و آب مقطر (۳۰ میلی لیتر) به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک، پراکنده شدند. سپس آمونیا (۲۵٪ وزنی، ۴/۰۵ میلی لیتر) و تترا اتیل اورتوسیلیکات (۰/۵ میلی لیتر) به آن افزوده

خاصیت فوتوکاتالیستی است. تیتانیا در کاربردهای تصفیه آب - های آلوده، به دلیل به دلیل پایداری شیمیایی، زیست سازگاری، قیمت ارزان، سمی نبودن، مساحت سطح ویژه بالا، قدرت جذب بالا و پراکنندگی خوب آن، به صورت دوغابی استفاده می شد. اما جدایش ذرات TiO_2 از آب تصفیه شده، مخصوصاً از حجم زیادی از آب، فرآیندی زمان بر و پرهزینه ای است [۳-۶]. نانو کریستال های تیتانیا با موادی مانند شیشه، ماسه یا زئولیت ثابت نگه داشته شدند تا بازده جداسازی بهبود یابد. اما فعالیت فوتوکاتالیستی به دلیل کاهش مساحت سطح ویژه کاهش یافت [۷-۹].

اخیراً گزارش شده است که ذرات اکسید آهن با ذرات TiO_2 پوشش داده شده اند. بنابراین کامپوزیت مغناطیسی می تواند به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی از آب جمع - آوری شود. مطالعات بسیاری در زمینه ی آماده سازی و استفاده از کامپوزیت های مغناطیسی نرم و سخت / تیتانیا با ساختار هسته / پوسته انجام شده است [۱۰-۱۱]. اما فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیا در صورت تماس مستقیم آن با هسته های مغناطیسی کاهش خواهد یافت که این ناشی از پدیده ی تجزیه و انحلال هسته مغناطیسی با نور UV می باشد. امل و همکارانش یک روش اصلاح شده ی سل - ژل را به همراه تیتانیوم ایزوپروپوکسید به عنوان پیش ماده ی تیتانیا اتخاذ کردند تا به طور مستقیم تیتانیای آناتاز بر روی هسته های مغناطیسی رسوب کند و زمان عملیات حرارتی حداقل شود. اما لایه ی فوتوکاتالیست TiO_2 به صورت یک پوشش یکنواخت روی هسته های مغناطیسی شکل نگرفت و ذرات نسبتاً به صورت ناپیوسته (تکه تکه) روی سطح شکل گرفتند. در راستای حل این مشکلات، تیتانیای آمورف بر روی کامپوزیت اکسید آهن / سیلیس (سیلیس پوشش داده شده بر روی اکسید آهن) پوشش داده شد [۱۵-۱۲].

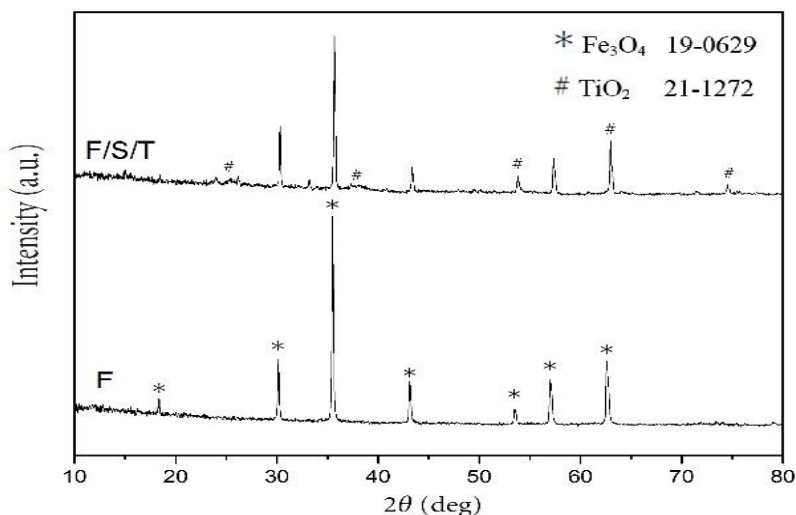
پنگ و همکارانش به ساخت فوتوکاتالیست های نانو کامپوزیت مغناطیسی نرم با ساختار هسته - پوسته پرداختند. آن ها از ذرات Fe_3O_4 کروی استفاده کردند تا نانو ذرات هسته - پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ را با استفاده از روش سل ژل و با کمک

همراه آب مقطر (۲/۴ میلی لیتر)، HPC (۰/۱ گرم)، اتانول خالص (۶۰ میلی لیتر) تحت استیرر شدید قرار گرفت. پس از پراکنده شدن، محلولی از TBOT (۰/۲ میلی لیتر) و اتانول (۱۰ میلی لیتر) به سیستم اضافه شد و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد نگاه داری شد. محصول نهایی چند بار با اتانول و آب مقطر شسته شده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در نهایت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

و به مدت ۸ ساعت و با استفاده از هم‌زن مکانیکی به شدت هم‌زده شد. ذرات تهیه شده به روش سل-ژل با استفاده از جدایش مغناطیسی از محلول جدا شد. سپس با استفاده از آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در آون خلأ خشک شد.

۴-۲- سنتز ذرات با ساختار Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂

ذرات Fe₃O₄/SiO₂ تهیه شده در مرحله قبل، از طریق هیدرولیز و چگالش تترابوتیل اورتو تیتانات (TBOT) در محلول اتانول، با TiO₂ پوشش داده شدند. ذرات Fe₃O₄/SiO₂ (۰/۰۳ گرم) به



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر Fe₃O₄ (F) و (F/S/T) Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂

UV- مرئی، با استفاده طیف مادون قرمز (FTIR, Bruker,)

(Tensor 27) بررسی شد.

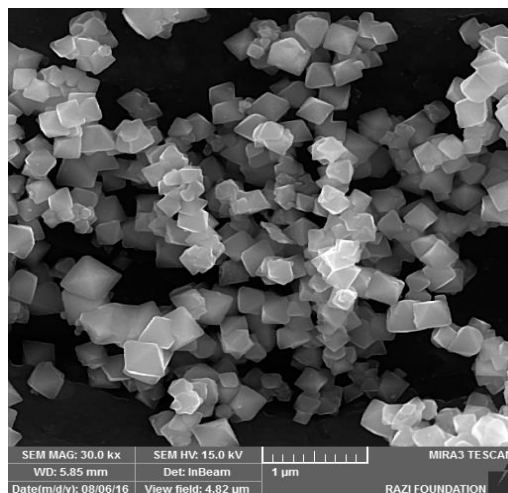
۵-۲- مشخصه یابی

ریخت‌شناسی کامپوزیت‌های تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (شرکت TE-SCAN مدل FESEM, MIRA3) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM و leo 906, zeiss, 100 kv) مشاهده شد. ساختار و مرفولوژی نانو ساختار تهیه شده با استفاده از الگوی پراش ایکس (XRD، شرکت PRO MPD PANalytical و ساخت کشور هلند) مورد بررسی قرار گرفت. مغناطیس پذیری آن‌ها با استفاده از آنالیز خواص مغناطیسی (VSM) انجام شد. طیف جذب

مرفولوژی و اندازه ذرات تهیه شده با استفاده از تصاویر FESEM و TEM بررسی و مشخصه‌یابی شد. تصویر FESEM ذرات Fe_3O_4 تهیه شده در شکل (۲) نشان می‌دهد که ذرات Fe_3O_4 غیر کروی با میانگین اندازه ذرات تقریباً بین ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر هستند و توزیع اندازه آن‌ها وسیع نیست.

شکل (۳) تصاویر FESEM نانوساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ را نشان می‌دهد. شکل ۳ (الف) نشان می‌دهد که نانوساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ سطحی هموار و صاف دارند که کاملاً با ذرات Fe_3O_4 متفاوت است [۱۱]. پوششی نسبتاً شفاف در اطراف ذرات Fe_3O_4 دیده می‌شود با ذرات Fe_3O_4 اولیه متفاوت است که می‌توان آن را به پوشش‌دهی پوسته SiO_2 بر روی ذرات Fe_3O_4 نسبت داد. این تصویر نشان می‌دهد که پوشش SiO_2 تقریباً بر روی تمامی ذرات Fe_3O_4 تشکیل شده است و از این جهت مقدار پیش ماده TEOS مناسب بوده است. ضخامت پوسته‌ی SiO_2 در این نوع کامپوزیت اهمیت دارد، افزایش ضخامت این پوسته سبب کاهش خواص مغناطیسی و کاهش بازیابی این نانوساختارها از پساب می‌گردد.

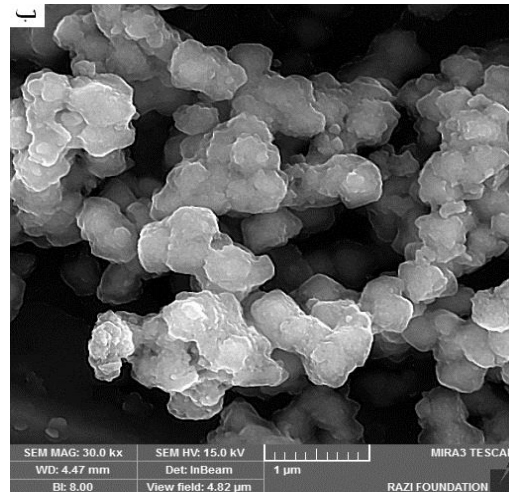
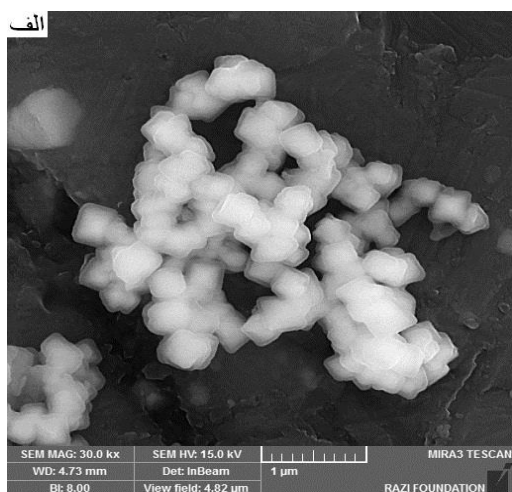
از طرفی کاهش ضخامت پوسته‌ی SiO_2 موجب افزایش پدیده‌ی انحلال هسته و هم‌چنین افزایش آگلومراسیون ذرات می‌گردد که خاصیت فوتوکاتالیستی این کامپوزیت‌ها را کاهش می‌دهد [۱۶-۱۹].



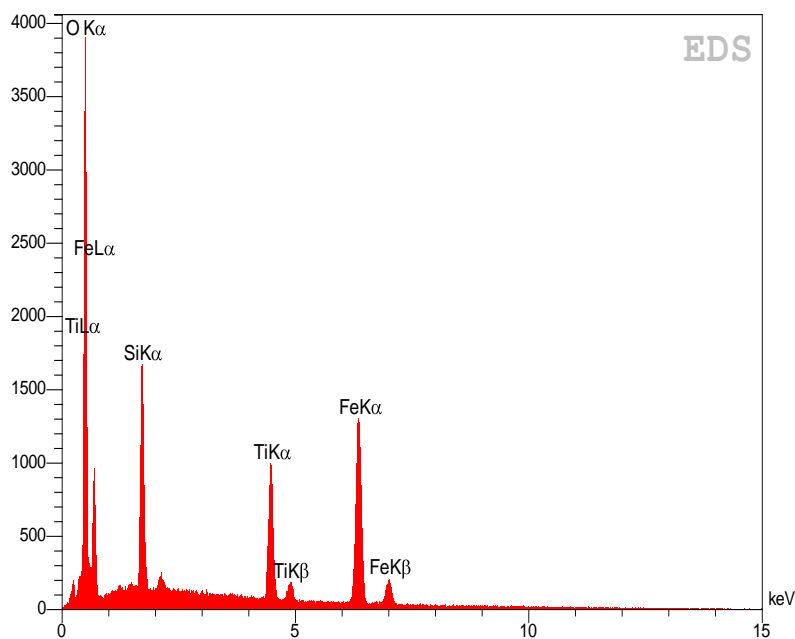
شکل (۲): تصویر FESEM ذرات Fe_3O_4 سنتز شده به روش احیای کربن

۳- نتایج و بحث

جهت شناسایی فاز و ترکیب نمونه‌های تهیه شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) آن‌ها به دست آمد. شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر Fe_3O_4 و نانوساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ را نشان می‌دهد. عدم حضور پهنای پیک در $2\theta=15-25$ معمولاً به عنوان پیک سیلیکای آمورف مطرح می‌شود. پیک‌های پراش مشخص شده با (*) فاز Fe_3O_4 (شماره کارت ۱۹-۰۶۲۹) را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش مشخص شده با (#) فاز TiO_2 آناتاز (شماره کارت ۱۲۷۲-۲۱) را نشان می‌دهد [۱۷].



شکل (۳): تصاویر FESEM نانوساختارهای: (الف): $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و (ب): $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$



شکل (۴): طیف EDX نانوساختارهای $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$

آگلومرسیون گردد. ضخامت پوسته‌ی TiO_2 آناناز در حدود چند نانومتر است.

جدول (۱): پارامترهای مغناطیسی برای ذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت‌های

$Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ و Fe_3O_4/SiO_2

نمونه	H_c (O_e)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)
Fe_3O_4	۸۸	۸	۸۰
Fe_3O_4/SiO_2	۱۱۶	۶/۶	۶۶
$Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$	۱۱۸	۶/۴۳	۳۷

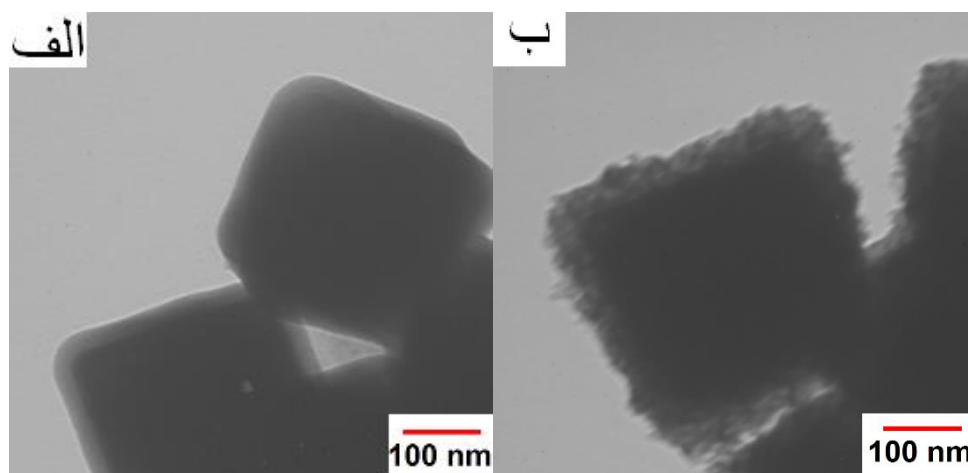
جهت شناسایی دقیق‌تر نانوساختارهای تهیه شده از روش اسپکتروسکوپی مادون قرمز استفاده شد. شکل ۶ طیف FTIR Fe_3O_4 و نانوساختارهای Fe_3O_4/SiO_2 و $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ را نشان می‌دهد. در این طیف باندهای cm^{-1} 1630 و 3430 به ترتیب مدهای ارتعاشی خمشی و کششی H-O-H است و حضور آب را تایید می‌کند. طیف باند cm^{-1} 580 مدهای کششی Fe-O را نشان می‌دهد. مدهای ارتعاشی کششی نامتقارن و کششی متقارن Si-O-Si در cm^{-1} 1120 و

شکل (۳-ب) تصاویر FESEM نانوساختارهای $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ را نشان می‌دهد. نانوساختارهای $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ با میانگین اندازه ذرات $450-480$ نانومتر مشاهده می‌شود. سطح ناهموار این ذرات نشان دهنده‌ی تشکیل پوشش TiO_2 بر روی نانوساختار Fe_3O_4/SiO_2 است [۱۱]. شکل (۴) طیف EDX نانوساختارهای $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ را نشان می‌دهد که نانوساختار تهیه شده شامل سه عنصر اصلی (Fe, Si, Ti) هستند که تشکیل کامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ تایید می‌کند.

شکل (۵-الف) تصویر TEM نانوساختارهای Fe_3O_4/SiO_2 را نشان می‌دهد. ضخامت پوسته‌ی SiO_2 در حدود $25-30$ میلی‌متر است. تصویر TEM نانوساختارهای $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ در شکل (۵-ب) مشاهده می‌شود.

از آنجا که میزان آگلومرسیون این نانوساختارها به مدت زمان اولتراسونیک و حضور هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) ارتباط دارد. در این پژوهش از هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) استفاده شد تا با ایجاد نیروی دفعه‌ی استریک سبب کاهش

800^1 و مد ارتعاشی خمشی Si-O-Si در 470 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.



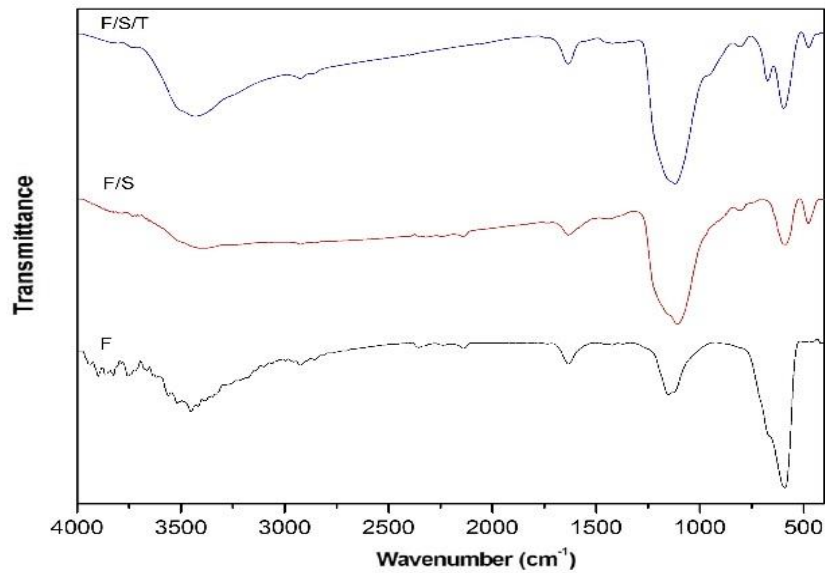
شکل (۵): تصاویر TEM نانوساختارهای: (الف): $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و (ب): $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ با ساختار هسته / پوسته / پوسته

نانوساختارهای چندضلعی فوتوکاتالیستی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ از طریق روش شیمیایی تر با موفقیت تهیه شد. پوسته SiO_2 بدون استفاده از سورفکتانت و پوسته TiO_2 با استفاده از سورفکتانت HPC بر روی ذرات مغناطیسی چندضلعی منظم لایه‌نشانی شدند. نتایج VSM نشان داد که پوشش‌دهی پوسته‌ها خواص مغناطیسی این کامپوزیت‌ها کاهش یافته است. مغناطیس اشباع (M_s) کامپوزیت تهیه شده از 80 emu/g به 37 emu/g و میزان پسماند مغناطیسی (M_r) از 8 emu/g به $6/43\text{ emu/g}$ کاهش یافته است. اما هسته مغناطیسی نانوساختارهای غیرکروی این امکان را فراهم می‌کند که با استفاده از نیروی مغناطیسی خارجی به راحتی از محلول جدا شوند. از طرفی این نانوساختارها به دلیل وجود تیتانیای بر روی سطح می‌توانند در تصفیه‌ی رنگ‌های آلی استفاده شوند.

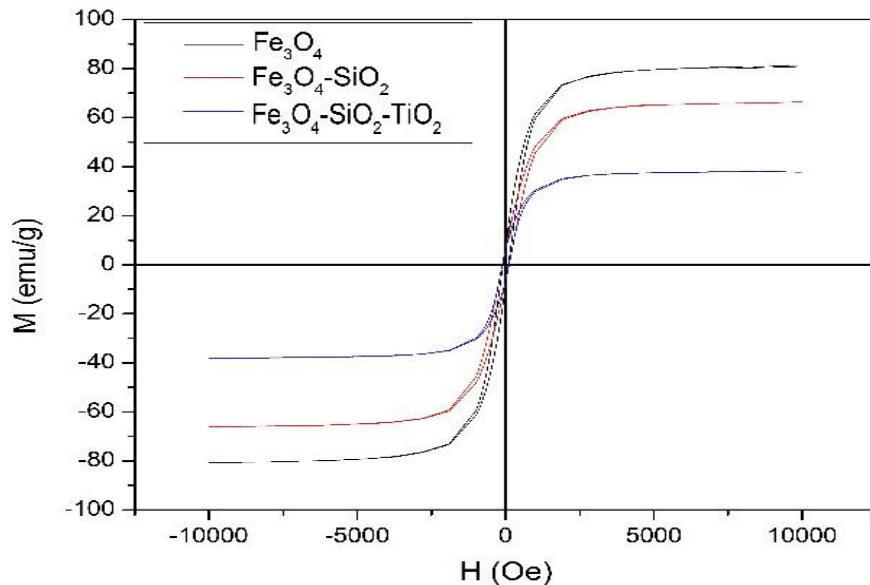
هم چنین مدهای ارتعاشی کششی Ti-O-Si در 960 cm^{-1} ظاهر شده است که نشان می‌دهد TiO_2 به خوبی با سطح سیلیکا پیوند برقرار کرده است. باندهای $500-900\text{ cm}^{-1}$ نیز مرتبط به پیوند Ti-O-Ti است.

تغییرات خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده در شکل (۷) آورده شده است. خاصیت مغناطیسی اشباع (M_s)، میزان پسماند مغناطیسی (M_r) و نیروی خنثی‌کننده یا برگشت‌دهنده‌ی قه‌ری (H_c) یک نمونه Fe_3O_4 و نانوساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ در جدول (۱) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که خواص مغناطیسی برای نانوساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ کاهش یافته است. به طوری که میزان خاصیت مغناطیسی اشباع پودر Fe_3O_4 سنتز شده از 80 emu/g به 66 emu/g رسیده است که به دلیل پوشش‌دهی پوسته‌های غیر مغناطیسی SiO_2 است. هم‌چنین در اثر پوشش‌دهی TiO_2 بر روی ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، مغناطیس اشباع به 37 emu/g کاهش یافته است.

۴- نتیجه گیری



شکل (۶): طیف‌های FTIR پودر Fe_3O_4 (F)، نانو ساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (F/S) و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (F/S/T)



شکل (۷): منحنی ویژگی‌های مغناطیسی برای ذرات Fe_3O_4 و نانو ساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ در دمای اتاق

۵- مراجع

- [3] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid & T. Sehili, "Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO_2 as photocatalysts", *Desalination*, Vol. 275, pp. 224–230, 2011.
- [4] K. W. Kima, S. H. Youb, S. S. Parkb, G. H. Kangb, W. T. Baeb & D. W. Shinb, "Effect of
- [1] S. Rana, J. Rawat & R. D. K. Misra, "Anti-microbial active composite nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: TiO_2 - NiFe_2O_4 biomaterial system", *Acta Biomaterialia*, Vol. 1, pp. 691–703, 2005.
- [2] J. Shi & X. Wang, "Growth of Rutile Titanium Dioxide Nanowires by Pulsed Chemical Vapor Deposition", *J. Cryst. Growth*, Vol. 11, pp. 949–954, 2011.

- Journal of Photoenergy, Vol. 10.1155/2012/202519, 2012.
- [12] H. Liu, Z. Jia, S. Ji, Y. Zheng, M. Li & H. Yang, "Synthesis of TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄ magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff", *Catalysis Today*, Vol. 175, pp. 293–298, 2011.
- [13] Q. Yu, C. Zhou & X. Wang, "Influence of plasma spraying parameter on microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂-Fe₃O₄ coating", *Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 283, pp. 23–28, 2008.
- [14] D. Beydoun & R. Amal, "Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution", *J. Phys. Chem*, Vol. 104B, pp. 4387-4396, 2000.
- [15] S. Watson, D. Beydoun & R. Amal, "Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core", *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 148, pp. 303–313, 2002.
- [16] S. Pang, et al, "Fabrication of Magnetite/Silica/Titania Core-Shell Nanoparticles", *Nanomaterials* Vol. 10.1155:4273 10, 2012.
- [17] J. Li, L. Gao, Q. Zhang, R. Feng, H. Xu, J. Wang, D. Sun & C. Xue, "Photocatalytic Property of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Core-Shell Nanoparticle with Different Functional Layer Thicknesses", Vol. 10.1155/986809, 2014.
- [18] Y. H. Deng, C. C. Wang, J. H. Hu, W. L. Yang & S. K. Fu, "Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach", *Colloids and Surfaces*, Vol. 262A, No. 1–3, pp. 87–93, 2005.
- [19] V. Belessi, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, R. Zboril, J. Tucek, D. Jancik, T. Albanis & D. Petridis, "Structure and photocatalytic performance of magnetically separable titania photocatalysts for the degradation of propachlor", *Appl. Catal. B: Environ*, Vol. 87, pp. 181-189, 2009.
- experimental conditions on photocatalytic efficiency in TiO₂ powder slurry Systems", *Ceramic Processing Research*, pp. 530-537, 2008.
- [۵] س. نقیعی، ا. جمشیدی، م. برزگر و س. رضائی، "بررسی ریزساختاری لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد ۳۱۶ به روش سل ژل (بهینه سازی متغیرهای فرآیند با روش آماری تاگوچی)", فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، صفحه ۷۹-۸۹، زمستان ۱۳۹۱.
- [۶] ع. خراسانی فردوانی، م. نصر اصفهانی و س. ع. حسن زاده، "تاثیر تابش نور فرابنفش بر زیست فعالی پوشش های هیبریدی نانوساختار پلی سیلوکسان- تیتانیوم دی اکسید- شیشه زیستی به روش سل-ژل"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، صفحه ۱۲۹-۱۳۷، زمستان ۱۳۹۴.
- [7] J. A. Byrne, B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McKinney & M. Rouse, "Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water", *Environmental*, Vol. 17, pp. 25-36, 1998.
- [8] X. Chen, C. Li, J. Wang, J. Li, X. Luan, Y. Li, R. Xu & B. Wang, "Investigation on solar photocatalytic activity of TiO₂ loaded composite: TiO₂/Eggshell, TiO₂/Clamshell and TiO₂/CaCO₃", *Materials Letters*, Vol. 64, pp. 1437–1440, 2010.
- [9] Haarstrick, O. M. Kut & E. Heinzle, "TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", *Environ. Sci. Technol*, Vol. 30, pp. 817-824, 1996.
- [10] X. Shihong, S. Wenfeng, Y. Jian, C. Mingxia & S. Jianwei, "Preparation and Photocatalytic Properties of Magnetically Separable TiO₂ Supported on Nickel Ferrite", *Chin. J. Chem. Eng.*, Vol. 15, No. 2, pp. 190—195, 2007.
- [11] Z. Wang, L. Shen & S. Zhu, "Synthesis of Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ Microspheres and Their Application as Recyclable Photocatalysts", *Hindawi Publishing Corporation International*