

سنتر و بررسی نانوساختار و رفتار فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی هسته-پوسته $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

حمید مظفری*^۱ و حبیب حمیدی نژاد^۲

- ۱- گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
۲- گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۱/۰۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۳/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۳/۲۹

چکیده

در این تحقیق، ابتدا نمونه‌های حاوی نانوذرات CoFe_2O_4 با روش هم‌رسوبی سنتز شدند. همچنین تاثیر شکل و اندازه نانوذرات فریت کبالت در حضور عامل فعال کننده سطحی نشاسته مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت با ساختار هسته-پوسته $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ که در آن نانوذرات فریت کبالت به عنوان هسته مغناطیسی و نانوذرات TiO_2 به عنوان پوسته با روش سل-ژل تهیه گردید. برای مشخصه‌یابی این مواد از SEM، XRD جهت بررسی نانوساختارها استفاده شد. قطر میانگین نانوکامپوزیت‌ها در تمام نمونه‌ها توسط SEM مابین ۵۵-۴۰ nm محاسبه شد. میانگین اندازه نانوبلورک‌ها برای نمونه‌های نانوذرات CoFe_2O_4 ، TiO_2 و نانوکامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ با استفاده از رابطه دبای-شرر به ترتیب حدود ۱۹ nm، ۳۲ nm و ۲۱ nm بدست آمد. تصاویر SEM نانوکامپوزیت سنتز شده، ماهیت کروی بودن و توزیع یکنواخت نانوکامپوزیت‌ها با اندازه قطر متوسط ۵۰ nm را تایید کردند. طیف‌سنج UV-Vis جهت بررسی دی اکسید تیتانیوم تحت نور مرئی استفاده گردید. در نهایت جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت، با استفاده از تخریب سه رنگ آلی اسید بلو، متیل اورنج و کنگورد حاوی نانوکامپوزیت تحت تابش UV و اثر مقدار ماده جاذب و مدت زمان پرتودهی روی درصد کاهش غلظت رنگ محلول‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بنابراین نانوکامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ به عنوان یک ماده جاذب دارای عملکرد مغناطیسی و فوتوکاتالیستی مناسبی هستند.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، دی اکسید تیتانیوم، فوتوکاتالیستی، فریت کبالت.

۱- مقدمه

ذخیره‌سازی اطلاعات با حجم بالا، کاتالیزورها و حسگر گازها، مورد توجه جامعه علمی قرار گرفته است [۴-۱]. مواد رنگزای آلی در پساب‌های صنعتی به دلیل وجود آروماتیک‌ها، نمک‌ها و کلریدها برای زندگی آبریزان مضر

سطوح امروزه نانوذرات مغناطیسی با توجه با کاربردهای فراوان از قبیل تصفیه پساب‌های صنعتی، آنتی باکتریال،

* **عهده‌دار مکاتبات:** حمید مظفری

نشانی: تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مکانیک

تلفن: ۰۲۱-۲۳۳۲۰۰۰۰، دورنگار: ۰۲۱-۲۲۴۴۱۵۱۱، پست الکترونیکی: mozafari.h@gmail.com

پایداری شیمیایی عالی یکی از نیمه‌هادی‌های امیدوارکننده برای بسیاری از کاربردهای فوتوکاتالیستی است [۲۷،۲۸]، همچنین می‌توان به عدم سمیت، عدم حل شدن آب، آب دوستی، در دسترس بودن و غیرسمی بودن آن اشاره کرد. استفاده از آن معمولاً به نور ماورا UV بنفش محدود می‌شود، زیرا TiO_2 به دلیل داشتن پهنای باند وسیع، به دلیل پایداری شیمیایی و عملکرد خوب، برای کاربردهای نوری، الکتریکی و فتوشیمیایی بسیار مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین نانوذرات TiO_2 به علت فعالیت فوتوکاتالیستی، کاربرد در سلول خورشیدی و سنسورهای گازی مورد توجه قرار گرفته است.

جداسازی آسان نانوذرات TiO_2 از محیط‌های آبی برای کاربرد فعالیت‌های فوتوکاتالیستی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که نیاز به فرآیندهای پیچیده‌ای دارد که هزینه‌بر است و همچنین جداسازی آن ممکن است بطور کامل صورت نگیرد که مواد باقیمانده آلودگی ثانویه به وجود می‌آورد [۲۹،۳۰]. استفاده از نانوکامپوزیت‌ها با ساختار هسته-پوسته می‌تواند این مشکل را برطرف کند، یعنی می‌توان از نانوذرات مغناطیسی به عنوان هسته و پوشش TiO_2 روی این نانوذرات به عنوان پوسته استفاده کرد [۳۱،۳۲] و از خصوصیات فریت کبالت و این نانوذرات بصورت یک نانوکامپوزیت بهره برد.

روش کلی برای بررسی عوامل موثر بر فعالیت فوتوکاتالیستی، تغییر یک عامل موثر بصورت مجزا و یا استفاده از مواد با خواص و ساختاری ویژه صورت می‌گیرد. در این تحقیق تلاش شده است تا علاوه بر در نظر گرفتن ویژگی‌ها و خواص مذکور برای نانوذرات $CoFe_2O_4$ و فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 بصورت پوسته در ساخت نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گیرد تا مقادیر بهینه‌ای از فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت بدست آید. بنابراین، در این تحقیق نانوذرات فریت کبالت از طریق یک روش هم‌رسوبی سنتز شدند. سپس نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4-TiO_2$ با ساختار هسته-پوسته که در آن نانوذرات فریت کبالت

هستند و با کاهش نفوذ نور، بر فعالیت فتوسنتزی گیاهان آبی تاثیر می‌گذارند و موجب کند شدن فرآیند فتوسنتز می‌گردند، از این رو، بکارگیری روش‌هایی موثر و کم هزینه برای حذف رنگ از پساب‌ها بسیار حائز اهمیت است [۹-۱۵]. رنگ آنیونی متیل نارنجی به شدت سمی می‌باشد و اگر بلعیده یا استنشاق گردد موجب آسیب دائمی به بدن انسان می‌شود. این رنگ در مقابل نور یا شستشو بسیار پایدار بوده و مقاومت بالایی دارد و به آسانی تجزیه نمی‌شود [۱۲-۱۰]. بنابراین کاهش و حذف این رنگ‌ها از پساب‌ها بسیار ضروری است.

فریت‌های اسپینلی به خاطر خاصیت مغناطیسی، الکتریکی و کاتالیستی از اهمیت بالایی برخوردار است [۱۳-۱۵]. یکی از انواع فریت‌ها با ساختار اسپینلی معکوس، فریت کبالت است که دارای خواص مغناطش اشباع مناسب، نیروی وارندگی بالا و پایداری شیمیایی عالی [۱۶،۱۷] آن را به ماده‌ای امیدوارکننده جهت تبدیل به یک آهنربای دائمی کرده است. از خواص دیگر فریت کبالت می‌توان ذخیره‌سازی اطلاعات، فعالیت‌های فوتوکاتالیستی و حسگر اشاره کرد [۱۸،۱۹]. برای تهیه لایه نازک فریت کبالت نیز روش‌های متفاوتی از جمله لایه‌نشانی بخار شیمیایی [۲۰] و لایه‌نشانی چرخشی [۲۱] وجود دارد. همچنین برای سنتز نانوذرات فریت کبالت روش‌های متعددی همچون روش سل-ژل [۲۴-۲۲]، هم‌رسوبی [۲۵]، آبگرمایی [۲۶] وجود دارد که در این پژوهش جهت سنتز هسته مغناطیسی نانوکامپوزیت یعنی نانوذرات فریت کبالت از روش هم‌رسوبی به دلیل خلوص بالاتر فراورده‌ها و تجهیزات ارزان قیمت استفاده شد. روش سنتز در کنار دمای کلسیناسیون و شرایط ساخت نانوذرات فریت کبالت، نقش مهمی در تغییر ویژگی مغناطیسی از جمله مغناطش اشباع، نیروی وادارندگی و مغناطش باقیمانده دارند. فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید فلز روی آلاینده‌های آلی مورد توجه محققان قرار گرفته است زیرا این مواد در مقابله با آلاینده‌های محیطی بسیار مفید است در حالی که به نظر می‌رسد TiO_2 به عنوان یک اکسید فلز به دلیل کم‌هزینه‌تر،

طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مشخصه یابی شدند.

۲-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی CoFe_2O_4

به منظور سنتز نانوذرات CoFe_2O_4 ، 0.3 g کلرید آهن شش آبه را در 100 mL آب دیونیزه به عنوان حلال محلول مخلوط کرده و با همزن مغناطیسی به هم زده شد، سپس 0.2 g کبالت سولفات هفت آبه به محلول اضافه گردید. سپس 30 mL سدیم هیدروکسید یک مولار به آرامی به محلول اضافه شد تا به pH نزدیک ۱۰ برسد. سپس رسوب قهوه‌ای رنگ ساترفیوژ شده و با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت رسوب بدست آمده را در 80°C در آون خشک کرده که رنگ آن از قهوه‌ای به سیاه تغییر می‌کند. شکل ۱ شماتیک انجام آزمایش تهیه نانوذرات و آماده‌سازی نانوکامپوزیت را که در روش هم‌رسوبی استفاده شده است را نشان می‌دهد.

۲-۳- سنتز نانو کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

برای تولید نانو کامپوزیت، 0.1 g CoFe_2O_4 ، سنتز شده را در 10 mL متانول ریخته شد و به مدت زمان 15 min در همزن مغناطیسی مخلوط شد. سپس 0.2 g تیتانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) به آرامی به محلول اضافه شد و به مدت 10 min توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. بعد از آن 1 mL آب مقطر اضافه شد و محلول به مدت 10 min مجدد به هم زده شد. مخلوط آمونیوم هیدروکسید به آرامی اضافه شد تا زمانیکه pH محلول به ۲ برسد. پس از 90 min هم زدن یک ژل بدست آمد. سپس آن را به 50 min در آون خشک کرده و برای مدت زمان 90 min با دمای 500°C کلسینه شد.

۲-۴- فرآیند تخریب جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

15 mL از محلول رنگ به عنوان یک آلاینده مدل برای تعیین فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده شد.

به‌عنوان هسته مغناطیس و نانوذرات TiO_2 به عنوان پوسته با روش سل-ژل سنتز شدند. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ با استفاده از تخریب سه رنگ مختلف آزو تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های سنتز شده ما دارای رفتارهای سوپراپارامغناطیسی هستند و برای عملکرد فوتوکاتالیستی قابل استفاده هستند.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این تحقیق از کبالت سولفات هفت آبه ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، کلرید آهن شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، آمونیوم هیدروکسید ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، آب دیونیزه، تیتانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) و متانول از محصولات ساخت شرکت مرک (Merck) خریداری و استفاده شد. از یک منبع تغذیه فرکانس بالا چند موج (Bandelin MS 73)، مجهز به مبدل/مبدل و نوسان ساز تیتانیوم، که در 20 kHz کار می‌کند و حداکثر توان خروجی آن 150 W است برای تابش اولتراسونیک استفاده شده است. خصوصیات مغناطیسی نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در دمای اتاق با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM)، ساخته شده توسط شرکت "مغناطیس کویر کاشان" در یک میدان مغناطیسی اعمال شده بین 10000 Oe بررسی شد. جهت تشخیص ساختار و ترکیب فازی نمونه‌های تهیه شده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش $\text{CuK}\alpha$ و در محدوده زوایای استفاده شد. تصاویر با آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه LEO مدل VP1455 جهت بررسی شکل و اندازه ذرات استفاده شد. قبل از گرفتن عکس‌ها، نمونه‌ها توسط یک لایه نازک پلاتین پوشانده شدند تا سطح نمونه‌ها از تجمع بار جلوگیری شود و داری کیفیت بهتری باشند. نانوذرات نیز با



شکل ۱: شمایی از تهیه نانوذرات فریت کبالت و ساخت نانوکامپوزیت های $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

نسبت های مولی مختلف از جهت بررسی بلوری بودن و شناسایی ساختار نانوذرات مغناطیسی CoFe_2O_4 از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شده است. شکل ۲ الگوی XRD نمونه شامل نانوذرات را نشان می دهد.

منحنی XRD نمونه حاوی نانوذرات CoFe_2O_4 الگوی پراش نشان دهنده فاز مکعبی خالص و گروه فضایی Fd-3m را نشان می دهد که با کارت استاندارد JCPDS No. 01-1121 مطابقت دارد.

همچنین وجود قله پراش های اصلی نوک تیز و باریک نشان دهنده شکل گرفتن خوب نانوذرات می باشد. شماره دسته صفحات مرتبط با هر قله در بالای آن بیان شده است که وجود صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) در الگوی XRD نمونه ها، مشخص کننده بر ساختار مکعبی اسپینلی با گروه فضایی Fd-3m می باشد.

۰/۰۲ g کاتالیزور برای تجزیه محلول ۲۰ mLit استفاده شد. محلول توسط یک همزن آهنربا به مدت ۱ ساعت در تاریکی مخلوط شد تا میزان جذب رنگ توسط کاتالیزور و دسترسی بهتر سطح تعیین شود.

محلول توسط یک لامپ UV ۴۰ وات که در یک لوله کوارتز در وسط راکتور قرار داده شد، تابانده شد. بعد از ۱ h هم زدن محلول روشن شد و نمونه گیری (حدود ۱۰ mLit) هر ۱۵ min انجام شد. نمونه ها فیلتر شدند، سانتریفیوژ شدند و غلظت آنها با طیف سنجی UV-Visible تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

پارامتر اساسی که در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفته است، تأثیر غلظت CTAB در مرحله سنتز بر مورفولوژی و رفتار ترشوندگی سطح می باشد.

هم‌رسوبی که در مقایسه با مطالعه ژانگ و همکاران [۲۲] که نانوذرات فریت کبالت را با روش سل-ژل تهیه کرده بودند و همچنین کار ژاو و همکاران [۲۶] که نانوذرات مذکور را با روش آب‌گرمایی ساخته بودند، کمتر است.

همچنین نانو کامپوزیت هسته-پوسته سنتز شده سطحی هموار و صاف دارند که به علت دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، برای فعالیت فوتوکاتالیستی بسیار مناسب است.

شکل‌های (a-b) ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه حاوی نانوذرات فریت کبالت بدون سورفکتانت که در دمای ۸۰ °C و در ۱۰ mLit حلال تهیه شده را نشان می‌دهد.

همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود نانوذرات فریت کبالت که با روش هم‌رسوبی تهیه شده دارای ساختار منظم و توزیع یکنواختی می‌باشد. نتایج SEM تایید کردند که ساختارهای نانو سنتز شده حاوی نانوذرات با اندازه قطر متوسط کمتر از ۸۰ nm تشکیل شده‌اند.

تاثیر عامل فعال کننده سطحی در شکل و اندازه نانوذرات بررسی شد. در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه حاوی نانوذرات CoFe₂O₄ تهیه شده توسط نشاسته را نشان می‌دهد. نتایج از تصاویر بدست آمده تایید می‌کند که نانوذرات با اندازه قطر متوسط ۷۰ nm تشکیل شده‌اند.

در شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه حاوی نانوذرات TiO₂ که در دمای ۵۰۰ °C تهیه شده، همانطور که به وضوح قابل مشاهده است ماهیت کروی بودن آن‌ها و توزیع یکنواخت نانوذرات را تایید می‌کند. اندازه نانوذرات تولید شده با اندازه قطر متوسط ۶۰ nm ساخته شده‌اند.

تصاویر SEM از نانو کامپوزیت CoFe₂O₄-TiO₂ با ساختار هسته-پوسته در شکل ۸ نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ماهیت کروی بودن و توزیع یکنواخت نانو کامپوزیت‌ها با اندازه قطر متوسط ۵۰ nm را تایید می‌کند.

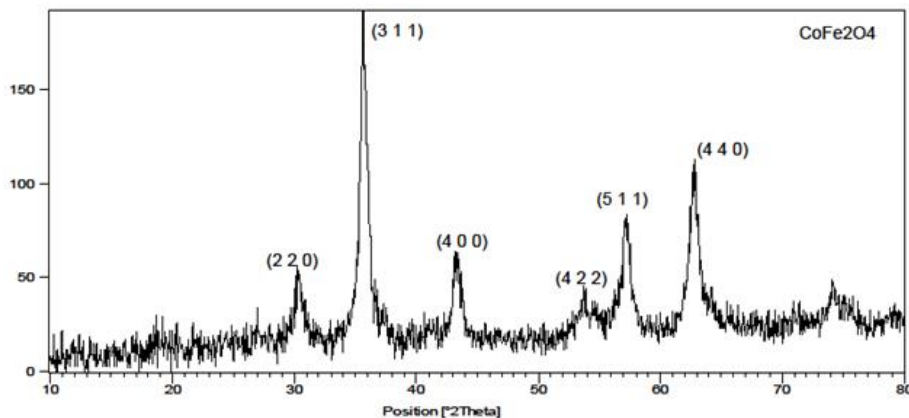
شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات TiO₂ را نشان می‌دهد که می‌توان مشاهده کرد با ساختار کریستالی آناتاز و با کارت استاندارد JCPDS No. 02-0406 و گروه فضایی I41/amd در الگو وجود دارد که الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، حضور فاز فوتوکاتالیستی تیتانیای نانو کریستالی را تایید می‌کند.

ترکیب ساختار هسته-پوسته نانو کامپوزیت CoFe₂O₄-TiO₂ با الگوی XRD بررسی شد که در شکل ۴ نمایش داده شده است. این حضور هر دو فاز CoFe₂O₄ (با کارت استاندارد JCPDS No. 01-1121) و فاز آناتاز (با کارت استاندارد JCPDS No. 02-0406) را تایید می‌کند. در الگوی پراش پرتو ایکس شدت پیک مربوط به هر یک از همتایان نسبتاً مشابه است که نمایانگر نسبت مساوی ترکیبات مشترک در نانو کامپوزیت است.

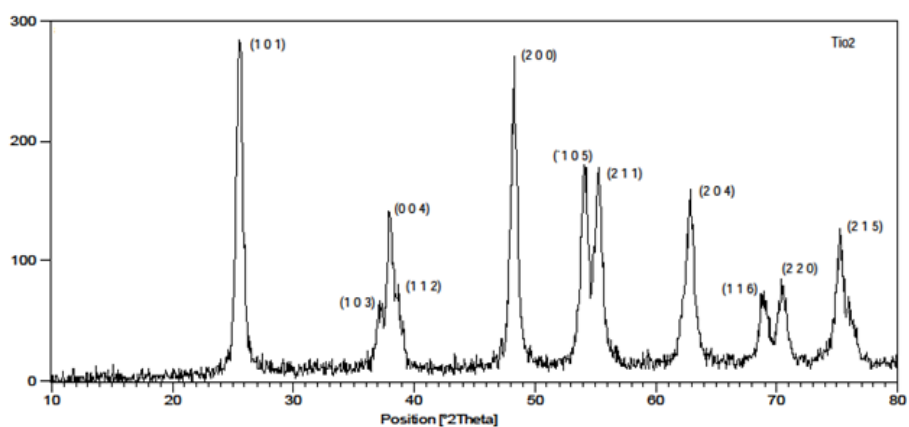
اندازه کریستال‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به هر کدام و مشخصات مربوط به پیک‌های اصلی با استفاده از رابطه دبی-شرر استفاده شد:

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

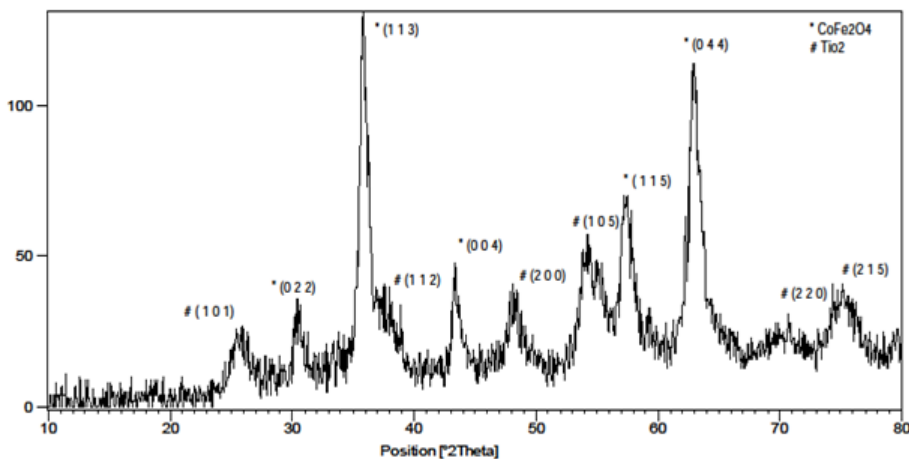
در رابطه (۱)، D اندازه نانو بلورک‌ها، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه، λ طول موج پرتو ایکس (تابش CuK α ، برابر با ۰/۱۵۴ nm است)، k مقدرای ثابت برابر ۰/۹ و θ زاویه پراش براگ را نشان می‌دهد. میانگین اندازه نانوبلورک‌ها برای نمونه‌های نانوذرات TiO₂، CoFe₂O₄ و نانو کامپوزیت CoFe₂O₄-TiO₂ به ترتیب حدود ۱۹، ۳۲ و ۲۱ nm بدست آمد. تصویربرداری SEM به منظور بررسی مورفولوژی و ریزساختار نانوذرات و نانو کامپوزیت سنتز شده، انجام گرفت. تصاویر SEM نانوذرات با بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ nm نشان می‌دهند که نانوذرات و نانو کامپوزیت به صورت پیوسته ساخته شده و دارای قطری در مقیاس نانومتر می‌باشند. قطر نانوذرات فریت کبالت ساخته با روش



شکل ۲: منحنی حاصل از تحلیل XRD نمونه حاوی نانوذرات CoFe₂O₄.



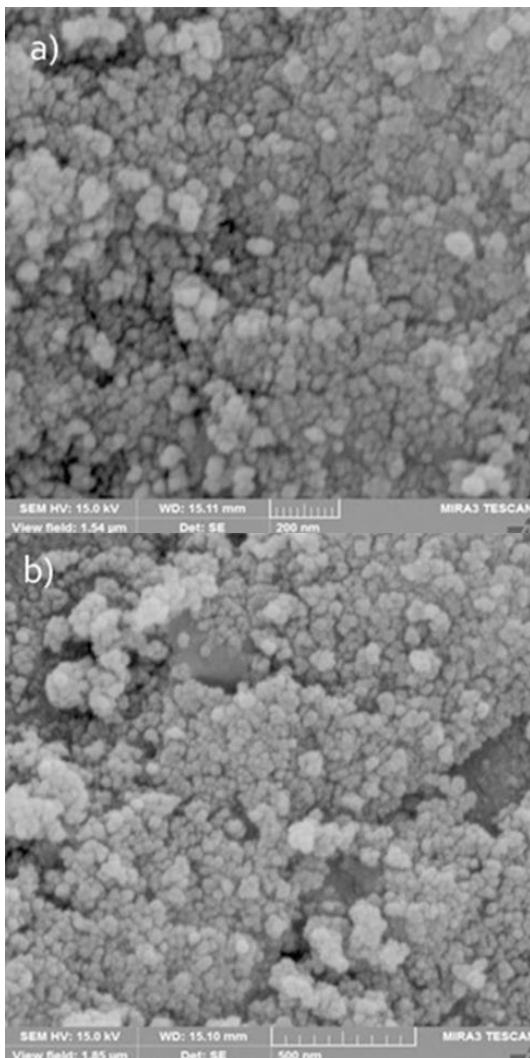
شکل ۳: منحنی حاصل از تحلیل XRD نمونه حاوی نانوذرات TiO₂.



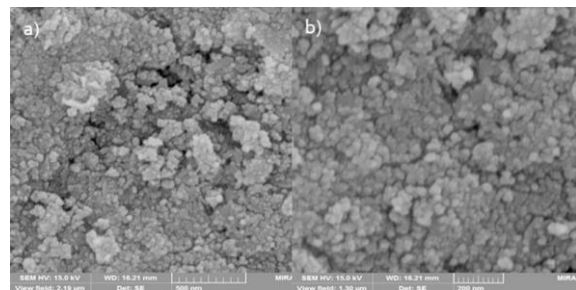
شکل ۴: منحنی حاصل از تحلیل XRD نمونه حاوی نانوکامپوزیت CoFe₂O₄-TiO₂.

در این پژوهش، سنتز نانو کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ در دو مرحله انجام گرفته است و پوشش دی اکسید تیتانیوم به صورت لایه‌ایی در اطراف ذرات هسته تشکیل شده که میزان خاصیت مغناطیسی ارتباط مستقیمی با مقدار پوشش ساختار نانو کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ دارد. هر چه میانگین اندازه ذرات کمتر باشد مساحت سطحی پوسته فوتوکاتالیستی تشکیل شده بر روی ذرات افزایش می‌یابد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بازده فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت تشکیل شده افزایش می‌یابد. همچنین افزایش کیفیت کریستالی نقش موثری در افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی دارد [۳۳].

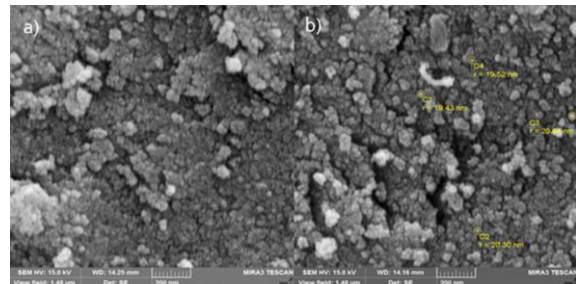
خاصیت مغناطیسی در دمای اتاق بدست آمده را با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM) مورد مطالعه قرار گرفت که در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است و شکل منحنی‌ها نشان می‌دهند که در هر دو نمونه نانوذرات داری خاصیت سوپرپارامغناطیسی دارند و میزان مغناطش اشباع برای هسته مغناطیسی حدود 42 emu/g و نیروی وادارندگی در حدود 200 Oe حاصل شده است و منحنی مغناطیسی نانو کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ که همچنین رفتار پارامغناطیسی با نیروی وادارندگی حدود 700 Oe و مغناطش اشباع 18 emu/g را نشان می‌دهد.



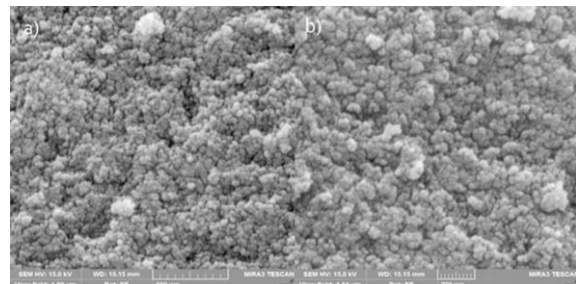
شکل ۸: تصاویر حاصل از تحلیل SEM نمونه حاوی نانو کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$.



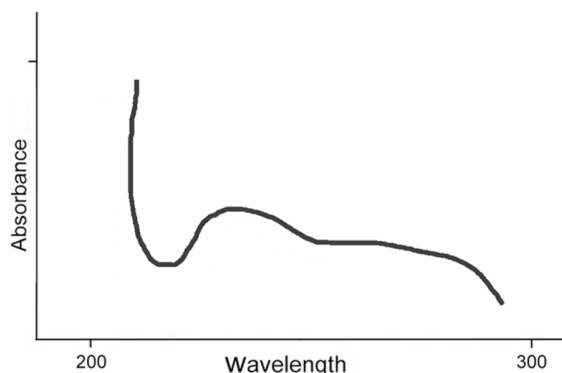
شکل ۵: تصاویر حاصل از تحلیل SEM نمونه حاوی نانوذرات فریت کبالت بدون سورفکتانت.



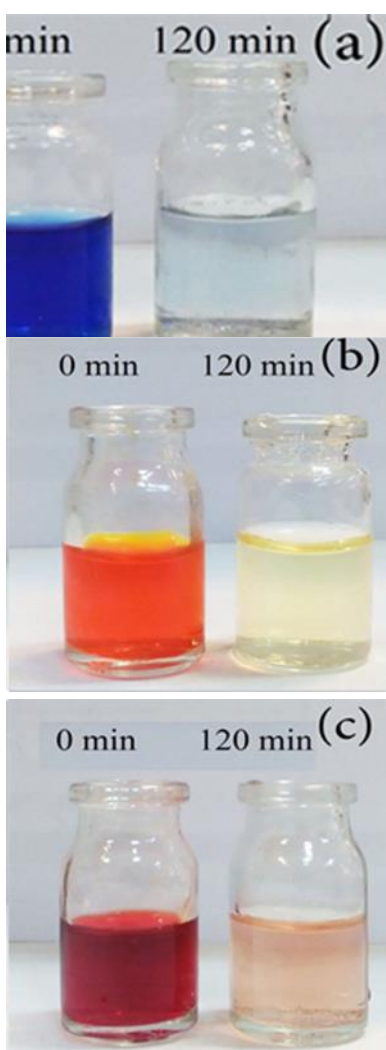
شکل ۶: تصاویر حاصل از تحلیل SEM نمونه حاوی نانوذرات فریت کبالت سنتز شده توسط نشاسته.



شکل ۷: تصاویر حاصل از تحلیل SEM نمونه حاوی نانوذرات TiO_2 .

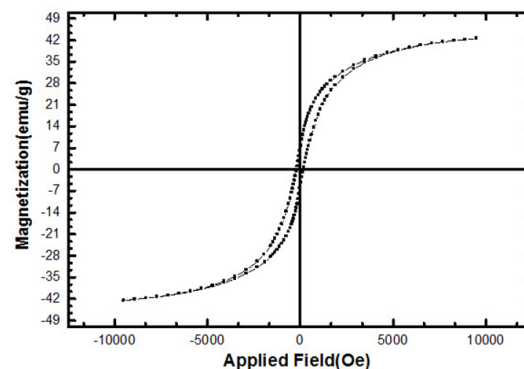


شکل ۱۱: طیف حاصل از تحلیل UV-Vis نمونه حاوی نانوذرات TiO_2 .

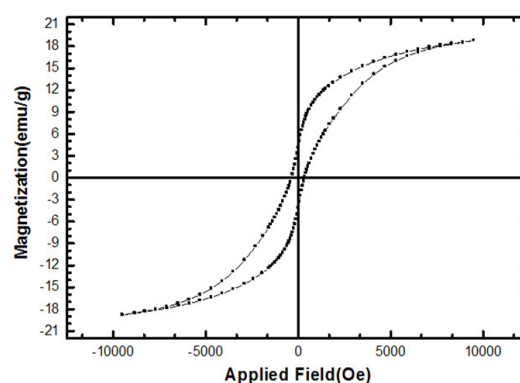


شکل ۱۲: تصاویر تخریب رنگ ایجاد شده در محلول‌های رنگی اسیدی حاوی نانوکامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (الف) اسید آبی، (ب) متیل نارنجی و (ج) قرمز کنگو.

همچنین نتایج نشان می‌دهد که تشکیل نانوکامپوزیت باعث افزایش نیروی وادارندگی می‌شود و پوسته ایجاد شده بر روی ذرات هسته، روی خاصیت مغناطیسی آن‌ها اثر می‌گذارد.



شکل ۹: منحنی حاصل از تحلیل AGFM نشان‌دهنده مشخصه‌های مغناطیسی نمونه حاوی نانوذرات فریت کبالت بدون سورفکتانت.



شکل ۱۰: منحنی حاصل از تحلیل AGFM نشان‌دهنده مشخصه‌های مغناطیسی نمونه حاوی نانوکامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

طیف جذب دی اکسید تیتانیوم تحت نور مرئی UV بررسی شده و در شکل ۱۱ نشان داده شده است. اسید آبی، متیل نارنجی و قرمز کنگو به عنوان آلاینده‌های آلی معمولی به دلیل ثبات نسبی ساختار مولکولی خود به عنوان اهداف استفاده شدند. حذف تدریجی سه رنگ آلی اسید بلو، متیل اورنج و کنگورد با حضور و پوشش دهی لایه فوتوکاتالیستی TiO_2 بر روی ذرات مغناطیسی CoFe_2O_4 بصورت هسته تایید می‌نماید.

در کارهای مشابه با ساختار هسته-پوسته، رازیب و همکارانش [۳۳] نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ را با استفاده از دو نوع پیش ماده به تخریب ۵۲٪ متیل اورنج در مدت زمان ۱ h دست یافتند. وو و همکارانش [۳۴] موفق به سنتز کامپوزیت فوتوکاتالیستی به کمک ترکننده سطحی شدند و به تخریب ۶۰٪ اسید بلو در مدت ۹۰ min بدست آمد. وویچوچسکا و همکارانش [۳۵] کامپوزیت فوتوکاتالیستی با اندازه ذرات ۲۵۰-۳۰۰ nm با استفاده از ترکیب روش های هیدروترمال و سل-ژل به تخریب ۷۲٪ رنگ آلی در مدت زمان ۵ h دست یافتند. در تحقیق حاضر، درصد تخریب سه رنگ آلی اسید بلو، متیل اورنج و کنگورد در مدت زمان ۲ h بطور متوسط مقدار ۸۱٪ بدست آمد. بنابراین نانو کامپوزیت آماده شده دارای قابلیت تخریب رنگ های آلی با نانو کامپوزیت های مغناطیسی است که در شکل (a-b-c) ۱۲ برای سه رنگ آلی مورد آزمایش نشان داده شده است.

مراجع

- [1] S. Masoumi, G. Nabyouni, D. Ghanbari, *Journal of Material Science*, **27**, 2016, 9962.
- [2] H. Mozafari, S. Azarakhsh, *Journal of Material Science*, **29**, 2018, 5993.
- [3] H. Hamidnezhad, H. Mozafari, R.S. Naseri, *Silicon*, **13**, 2020, 111.
- [4] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, *Ceramics International*, **42**, 2016, 9.
- [5] S.A. Yasin, J.A. Abbas, M.M. Ali, I. A. Saeed, I.H. Ahmed, *Materials Today: Proceedings*, **20**, 2020, 482.
- [6] Z. Karcioğlu Karakas, R. Boncukcuoğlu, I.H. Karakas, *Separation Science and Technology*, **54**, 2019, 1141.
- [7] A. Gallo-Cordova, J. Lemus, F.J. Palomares, M.P. Morales, E. Mazario, *Science of the Total Environment*, **7**, 2020, 134.
- [8] C.A. Matias, P.B. Vilela, V.A. Beccegato, A.T. Paulino, *International Journal of Environmental Research*, **13**, 2019, 991.
- [9] Z. Zhu, Y. Zhang, Y. Shang, Y. Wen, *Food and Bioprocess Technology*, **12**, 2019, 281.
- [10] Z. Chen, H. Zhang, W. Luo, Z. He, L. Zhang, *BioResources*, **15**, 2020, 265.
- [11] X.Q. Wu, Z.D. Shao, Q. Liu, Z. Xie, F. Zhao, Y. M. Zheng, *Journal of Colloid and Interface Science*, **553**, 2019, 156.
- [12] A. Khalil, N.M. Aboamra, W.S. Nasser, W.H. Mahmoud, G.G. Mohamed, *Separation and Purification Technology*, **224**, 2019, 509.
- [13] R.E. Rosensweig, *Chemical Engineering Progress*, **85**, 1989, 53.
- [14] P. Poddar, J. Gass, D.J. Rebar, S. Srinath, H. Srikanth, S.A. Morrison, E.E. Carpenter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **307**, 2006, 227.
- [15] T. Kodama, Y. Kitayama, M. Tsuji, Y. Tamura, *Journal of the Magnetic Society of Japan*, **20**, 1996, 305.
- [16] R.A. Sufi, P. Kofinas, *Macromolecules*, **35**, 2002, 3338.
- [17] A.K. Giri, E.M. Kirkpatrick, P. Moongkhmlang, S.A. Majtich, *Applied Physics Letters*, **80**, 2002, 2341.
- [18] A.K. Giri, K. Pellerin, W. Pongsaksawad, M. Sorescu, S.A. Majtich, *IEEE Transaction Magnetics*, **36**, 2000, 3029.
- [19] Y. Chen, M. Ruan, Y.F. Jiang, S.G. Cheng, W. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, **493**, 2010, 36.
- [20] L. Shen, *Journal of Crystal Growth*, **390**, 2017, 61.
- [21] N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, L. Bergmann, K. Dorr, S.G. Ebbinghaus, *Materials Chemistry and Physics*, **229**, 2019, 453.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانو کامپوزیت های $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ جهت فعالیت فوتوکاتالیستی با ساختار هسته-پوسته با موفقیت تهیه گردید. نانو ساختار نهایی سنتز شده شامل نانوذرات CoFe_2O_4 به عنوان هسته و نانوذرات TiO_2 به عنوان پوسته نانو کامپوزیت انتخاب شدند. نانوذرات با روش هم رسوبی و نانو کامپوزیت با روش سل-ژل تهیه گردید. اثر رسوب بر مورفولوژی و اندازه ذرات محصولات مورد بررسی قرار گرفت. میانگین اندازه نانوبلورک ها برای نمونه های حاوی نانو کامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ با ساختار هسته-پوسته حدود ۲۱ nm بدست آمد. قطر میانگین نانو کامپوزیت ها توسط میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) مابین ۴۵ تا ۵۵ nm محاسبه شد. دستگاه مغناطیس سنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM) تأیید کرد که نانوذرات و نانو کامپوزیت رفتار سوپر پارامغناطیسی از خود نشان می دهند. نتایج نشان می دهد که روش سل-ژل روش مناسبی برای تهیه نانو کامپوزیت

- [29] L.S. Daniel, H. Nagai, M. Sato, *Catalysts*, **3**, 2013, 625.
- [30] M.J. Kale, T. Avanesian, P. Christopher, *ACS Catalysis*, **4**, 2014, 116.
- [31] F. Behrad, M.H.R. Farimani, N. Shahtahmasebi, M.R. Roknabadi, M. Karimipour, *the European Physical Journal Plus*, **130**, 2015, 144.
- [32] F. Ghasemy-Piranloo, F. Bavarsiha, S. Dadashian, *Journal of the Australian Ceramic Society*, **45**, 2019, 1.
- [33] N.I.M. Razip, K.M. Lee, C.W. Lai, B.H. Ong, *Materials Research Express*, **6**, 2019, 075517.
- [34] W. Wu, X. Xiao, S. Zhang, F. Ren, C. Jiang, *Nanoscale Research Letters*, **6**, 2011, 533.
- [35] A. Wojciechowska, Z. Lenzion-Bielun, J. Grzechulska-Damszel, U. Narkiewicz, Z. Sniadecki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **136**, 2020, 109178.
- [22] R. Zhang, L. Sun, Z. Wang, W. Hao, E. Cao, Y. Zhang, *Materials Research Bulletin*, **98**, 2018, 133.
- [23] M.S. Al Maashani, K.A. Khalaf, A.M. Gismelseed, I.A. Al-Omari, *Journal of Alloys and Compounds*, **12**, 2019, 152786.
- [24] M. Dhiman, S. Singhal, *Materials Today: Proceedings*, **14**, 2019, 435.
- [25] H. Mozafari, H. Hamidinezhad, *Applied Physics A*, **125**, 2019, 330.
- [26] L. Zhao, *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 2008, 245.
- [27] W. Bahnemann, M. Muneer, M. Haque, *Catalysis Today*, **124**, 2007, 133.
- [28] A. Popa, M. Stefan, D. Toloman, O. Pana, A. Mesaros, C. Leostean, S. Macavei, O. Marincas, R. Suciuc, L. Barbu-Tudoran, *Powder Technology*, **325**, 2018, 441.