

## بررسی ویژگی مغناطیسی و فتوکاتالیستی نانوذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4$ پس از پوشش‌دهی با $\text{ZnO}$ و $\text{TiO}_2$

سولماز قنبرنژاد<sup>۱</sup>، علی نعمتی<sup>۲\*</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup> و محبوبه محمودی<sup>۴</sup>

۱. دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، گروه مهندسی مواد، تهران، ایران

۲. دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، تهران، ایران

۳. دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، گروه مهندسی مواد، قزوین، ایران

۴. دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، دانشکده مهندسی پزشکی، یزد، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۶، بازنگری: مرداد ۱۳۹۷، پذیرش: شهریور ۱۳۹۷

**چکیده:** در این پژوهش، پس از پوشش‌دهی نانوذره‌های مگنتیت با  $\text{ZnO}$  و  $\text{TiO}_2$  به روش سل/ژل سعی شد تا تشکیل ساختار و ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های هسته/پوسته دو جزئی و سه جزئی با روش پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) بررسی شود. رفتار فتوکاتالیستی در تخریب متیلن به لو در گستره صفر تا ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید با طیف‌سنج مرئی/فرابنفش ثبت شد. تغییرات با استفاده از طیف فتولامینسانس (PL) و سطح ویژه به‌دست آمده با دستگاه جذب/وا جذب نیتروژن (BET) بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که  $10 \text{ mg/ml}$  نانوذره‌های هسته/پوسته بیش از ۹۰٪ از مولکول‌های متیلن به لو را در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید تخریب کرده‌اند. اما افزایش تعداد پوسته‌ها سبب تغییر نوع نیم‌رسانا از نوع مستقیم به غیرمستقیم می‌شود که به دنبال آن فصل مشترک ناهمگن رفتار فتوکاتالیستی را تضعیف می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره‌ها، فتوکاتالیست، نیم‌رسانا، هسته/پوسته دوجزئی، هسته/پوسته سه جزئی

### مقدمه

که فتو بیانگر نوردهی و کاتالیست نشان‌دهنده فرایندی است که سرعت واکنش انتقال شیمیایی را برای واکنشگرها، بدون توقف واکنش، افزایش می‌دهد [۲]. در سال‌های اخیر، استفاده از نیم‌رساناهای فتوکاتالیست برای تخریب آلودگی‌های آلی خیلی زیاد شده است. سینق و همکارانش، با استفاده از آهن کلرید چهار و شش آبه و روی استات و مواد جانبی دیگر، نانوجندسازه هسته-پوسته،  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$  را برای حذف یون‌های فلزی سمی، رنگ‌ها

در سه دهه گذشته، پژوهش‌های گسترده‌ای در تهیه و کاربرد نانوساختارهای هسته-پوسته با ویژگی‌های متنوع در کاربردهای گوناگون انجام شده است [۱]. برای مثال، استفاده از هسته‌های ابرپارامغناطیس و پوسته‌هایی از  $\text{ZnO}$  و  $\text{TiO}_2$  به‌صورت گسترده در کاربردهای غیرپزشکی و پزشکی به‌کار گرفته شده است [۲] و [۳]. فتوکاتالیست از دو بخش "فتو" و "کاتالیست" تشکیل شده،

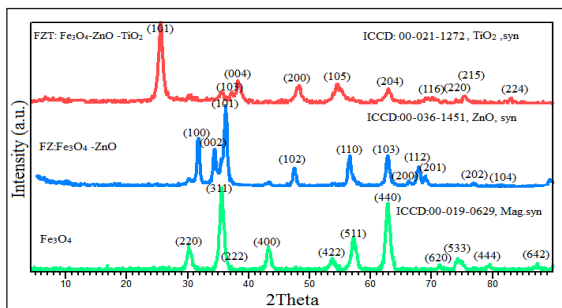
و پساب‌ها و باکتری‌های پاتوژن تهیه کردند. براساس یافته‌های آنان، علت افزایش عملکرد فتوکاتالیستی تشکیل ساختار متخلخل هسته-پوسته و بالا بودن سطح ویژه و قطبی بودن سطح است [۴]. یوسف و همکارانش، نانوذره‌های هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  را به کمک روش آب‌گرمایی برای تصفیه فتوالکتروشیمیایی آب تهیه کردند [۵]. پژوهشگران بسیاری بر چندسازه و نانوجندسازه‌های  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  کارکرده و حتی اثر دوپنت‌های متفاوت را نیز برای دستیابی به بالاترین بازده فتوکاتالیستی بررسی کردند [۶]. در این خصوص، می‌توان به پژوهش شی و همکارانش اشاره کرد. آن‌ها، ابتدا  $\text{TiO}_2$  با ساختار بلوری آناتاز را تهیه و سپس، با سریم دوپه کردند. در ادامه، هسته‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را با  $\text{TiO}_2/\text{Ce}$  پوشش داده و عملکرد فتوکاتالیستی را مورد بررسی قرار دادند. آنان به این نتیجه رسیدند که از یک سو استفاده از دوپنت سریم افزایش جذب در گستره طیف مرئی را سبب می‌شود و از طرف دیگر پیوندی قوی بین مگنتیت و تیتانیم/سریم تشکیل می‌شود که با یک فرایند مغناطیسی ساده این چندسازه قادر به بازیابی عملکرد فتوکاتالیستی خود می‌شود. چندسازه  $\text{Ce-TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  انتخاب مناسبی برای حذف آلاینده‌های آلی موجود در آب است [۷]. ویژگی‌های نوری و الکتریکی، قیمت پایین، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، ثبات شیمیایی، غیرسمی بودن، فراوانی و در دسترس بودن و عدم فرسایش و خوردگی در مقابل نور برخی از ویژگی‌های نیم‌رساناها است [۸]. در سال‌های اخیر، نیز به علت دسترسی آسان و تنوع کاربردی ذره‌های نیم‌رسانا مانند  $\text{CdS}$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، علاقه زیادی در تهیه فتوکاتالیست با ساختار هسته-پوسته ایجاد شده است [۹ تا ۱۲]. با این حال، برخی از مشکل‌های اساسی مانند تعیین مسیر انتقال الکترون‌ها و حفره‌ها، نوع فصل‌مشترک، آماده‌سازی و دستیابی به ساختار هسته-پوسته، بررسی روش‌های جدید و تهیه چندسازه‌های چند لایه و توسعه چندسازه‌های پیشرفته، شایسته پژوهش بیشتر است. در این پژوهش، نانوذره‌های هسته-پوسته چندجزیی تهیه و شناسایی و اثر تعداد پوسته بر رفتار مغناطیسی و فتوکاتالیستی آن‌ها بررسی شده است.

#### بخش تجربی

واکنشگرهای کل فرایند پوشش‌دهی در جدول ۱ آورده شده است. برای تهیه نانوذره‌های هسته-پوسته دوجزبی در ابتدا ۰٫۲ گرم مگنتیت (تهیه شده بر اساس کار پیشین [۱۲])، در یک بشر افزوده و سپس، ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول حاوی ۱ گرم روی‌استات به مگنتیت افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه با هم‌زن فراصوت مخلوط شدند. پس از انتقال به حمام فراصوت، ۲۵ میلی‌لیتر محلول اتانول حاوی ۰٫۲۵ مول،  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH}=۱۳$ ) افزوده شد. فرایند پوشش‌دهی به مدت ۴ ساعت در دمای  $۶۰^\circ\text{C}$  انجام گرفت. سپس، رسوب سیاه‌رنگ جمع‌آوری و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $۵۰^\circ\text{C}$  خشک شد. این نمونه با کد FZ مشخص شد. در ادامه، برای تهیه نانوذره‌های هسته-پوسته سه جزیی، ابتدا در یک بالن سه کاناله ۰٫۱ گرم از نانوذره‌های هسته پوسته FZ به همراه گرم ۰٫۰۵ ستیل‌تری‌آمونیم‌برماید (CTAB) در ۲۵ میلی‌لیتر اتانول مخلوط شدند. پس از هم‌گن‌سازی به مدت ۳۰ دقیقه، ۱٫۵ میلی‌لیتر تترابوتیل اورتوتیتانات (TBOT) به صورت قطره‌ای به تعلیق افزوده شد. در ادامه، برای تکمیل شدن فرایند پوشش‌دهی، تعلیق به مدت ۲۴ ساعت در حمام فراصوت قرار داده شد. پس از تکمیل شدن فرایند پوشش‌دهی، صاف شدن و شستشو، پودر به دست آمده در استون پخش و در دمای  $۸۰^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت باز روانی شد تا CTAB جذب و خارج شود. سپس، برای دستیابی به فاز آناتاز و تکمیل شدن فرایند پوشش و دستیابی به ساختار هسته-پوسته سه جزبی پودر به دست آمده در دمای  $۴۵۰^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت گرمادهی و با کد FZT نام‌گذاری شد. در نهایت، مطالعات فازی و ریزساختاری با روش پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM/SAED) انجام گرفت. ویژگی سطحی با بررسی جذب-واجذب نیتروژن (BET) اندازه گرفته شد. رفتار مغناطیسی با مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) و عملکرد فتوکاتالیستی نانوذره‌های تهیه شده، برپایه پژوهش‌های خراط زاده و همکارانش [۱۳] برای تخریب متیلن به لو زیر نور خورشید انجام و با طیف‌سنجی فتولامیناسانس (PL) بررسی شد.

شش گوشه‌ای ZnO بر هسته‌ای از ساختار مکعبی موجب جابه‌جایی اندک برخی از پیک‌های مگنتیت به زوایای بالاتر شده است. به بیان دیگر، در نمونه FZ پوشش دهی سبب کاهش اندک فاصله صفحه‌های بلوری (d) از  $2.52 \text{ \AA}$  به  $2.47 \text{ \AA}$  و انقباض شبکه شده است. با توجه به شعاع‌های یونی مربوط (شعاع‌های یونی  $Zn^{2+}$  برابر با  $0.68 \text{ \AA}$ ،  $Fe^{3+}$  در فضای هشت‌وجهی برابر با  $0.68 \text{ \AA}$  و در فضای چهاروجهی برابر با  $0.57 \text{ \AA}$  و شعاع یونی  $Fe^{2+}$  در فضای هشت‌وجهی برابر با  $0.77 \text{ \AA}$  و در فضای چهاروجهی برابر با  $0.71 \text{ \AA}$  است)، انتظار می‌رود بخشی از  $Zn^{2+}$  در فضای هشت‌وجهی  $Fe^{2+}$  وارد شود [۱]. از این رو، ورود یون  $Zn^{2+}$  به جای  $Fe^{2+}$  سبب انقباض شبکه بلوری می‌شود. در حالی که نمونه FZT پوشش داده شده با تیتانیم فاصله صفحه‌های بلوری آن به  $3.48 \text{ \AA}$  افزایش یافته است. زیرا شعاع یونی  $Ti^{4+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) بزرگ‌تر از  $Zn^{2+}$  ( $0.68 \text{ \AA}$ ) است [۱۸]. بنابراین، تفاوت شعاع یونی پوسته دوم و سوم، سبب افزایش فاصله صفحه‌های بلوری و انبساط شبکه‌ای می‌شود.

شکل ۱ مقایسه الگوهای XRD نانوذره‌های مگنتیت، هسته/پوسته دوجزیبی FZ و هسته/پوسته سه جزیبی FZT



برای اطمینان از تشکیل شدن ساختار هسته/پوسته دو و سه جزیبی، ریزساختار ذره‌های  $Fe_3O_4$  پس از پوشش دادن با ZnO و  $TiO_2$  با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مطالعه شد. تصاویر TEM مربوط در شکل ۲ آورده شده‌اند. تصاویر به دست آمده، درستی تشکیل نانوذره‌های هسته/پوسته دوجزیبی FZ و سه جزیبی FZT را آشکار ساخت. الگوی پراش TEM/SAED از نمونه FZT تشکیل ساختار هسته/پوسته سه جزیبی را نشان می‌دهد. با توجه به نقاط پراش و اندیس صفحه‌های پراش می‌توان از تشکیل

جدول ۱ واکنشگر مورد نیاز برای پوشش دهی نانوذره‌های  $Fe_3O_4$  با ZnO و  $TiO_2$

ردیف	نام ماده/قطعه	خلوص	شرکت	کد شیمیایی
۱	اتانول	$\geq 99.5\%$	مرک آلمان	۸۱۸۷۶۰
۲	روی استات هیدراته	$\geq 99.9\%$	مرک آلمان	۱۰۸۸۰۲۰۲۵۰
۳	سدیم هیدروکسید	۴N	مرک آلمان	۱۰۶۴۶۲
۴	ستیل تری متیل آمونیم برماید	$\geq 98.5\%$	مرک آلمان	۸۴۰۰۰۶۰۰۲۵
۵	تترا بوتیل ارتوتیتانات	$\geq 99\%$	مرک آلمان	۸۲۱۰۴۰۱۰۰

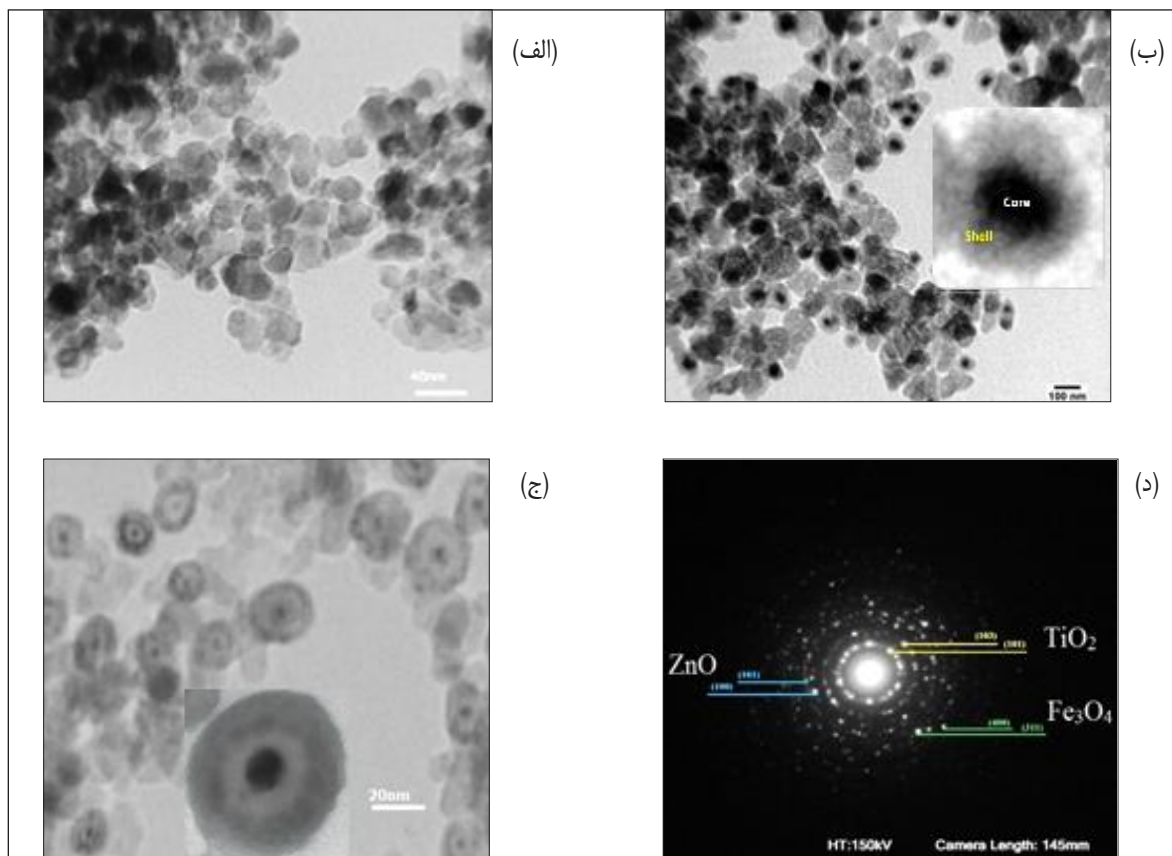
## نتیجه‌ها و بحث

### مطالعات فازی و ریزساختاری

پرتوهای XRD نمونه مگنتیت، FZ و FZT در شکل ۱ آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نمونه مگنتیت حاوی ۱۱ پیک اصلی در  $2\theta$  برابر با  $30.10^\circ$ ،  $35.57^\circ$ ،  $36.98^\circ$ ،  $43.20^\circ$ ،  $53.68^\circ$ ،  $57.17^\circ$ ،  $62.89^\circ$ ،  $71.30^\circ$ ،  $74.31^\circ$ ،  $79.45^\circ$  و  $87.22^\circ$  است که به ترتیب با صفحه‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰)، (۵۳۳)، (۴۴۴)، (۶۴۲) فاز مگنتیت و کارت استاندارد ICCD:00-019-0629 همخوانی دارد [۱۲]. در پرتو نمونه هسته/پوسته دو جزیبی FZ افزون بر پیک‌های حاوی  $Fe_3O_4$ ، ۱۱ پیک نیز در  $2\theta$  برابر با  $31.66^\circ$ ،  $33.47^\circ$ ،  $36.22^\circ$ ،  $47.50^\circ$ ،  $56.68^\circ$ ،  $62.87^\circ$ ،  $66.39^\circ$ ،  $69.97^\circ$ ،  $76.91^\circ$  و  $81.66^\circ$  دیده می‌شود که به ترتیب با صفحه‌های میلر (۱۰۰)، (۱۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۲۰۲)، و  $ZnO$  (۱۰۴) کارت استاندارد ICCD:00-036-1451 همخوانی دارد [۱۴ و ۱۵]. در نمونه FZT، در کنار پیک‌های  $Fe_3O_4$  و ZnO، ۱۰ پیک  $TiO_2$  در  $2\theta$  برابر با  $25.56^\circ$ ،  $37.19^\circ$ ،  $38.24^\circ$ ،  $48.18^\circ$ ،  $54.53^\circ$ ،  $63.04^\circ$ ،  $69.01^\circ$ ،  $70.17^\circ$ ،  $75.46^\circ$  و  $83.02^\circ$  دیده می‌شود که به ترتیب با صفحه‌های میلر (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۱۰۴)، (۲۰۰)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰)، (۲۱۵)، و (۲۲۴) فاز آناتاز و کارت استاندارد ICCD: 00-021-1272 همخوانی دارد [۱۶ و ۱۷]. بررسی الگوهای XRD نمونه‌ها نشان داد که تشکیل پوششی از ساختار

پرتو پراش هیچ‌گونه فاز محلول جامدی مابین فاز تیتانیم، مگنتیت و روی اکسید ظاهر نشده است [۱۵ و ۱۷]. بنابراین، سل / ژل یکی از روش‌های مؤثر برای دستیابی به ساختار هسته/پوسته است.

ساختار سه جزیی هسته/پوسته اطمینان به‌دست آورد. البته فرایند پوشش‌دهی در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت انجام شده و در آن دما امکان تشکیل محلول جامد نیز وجود ندارد. افزون بر اینکه در



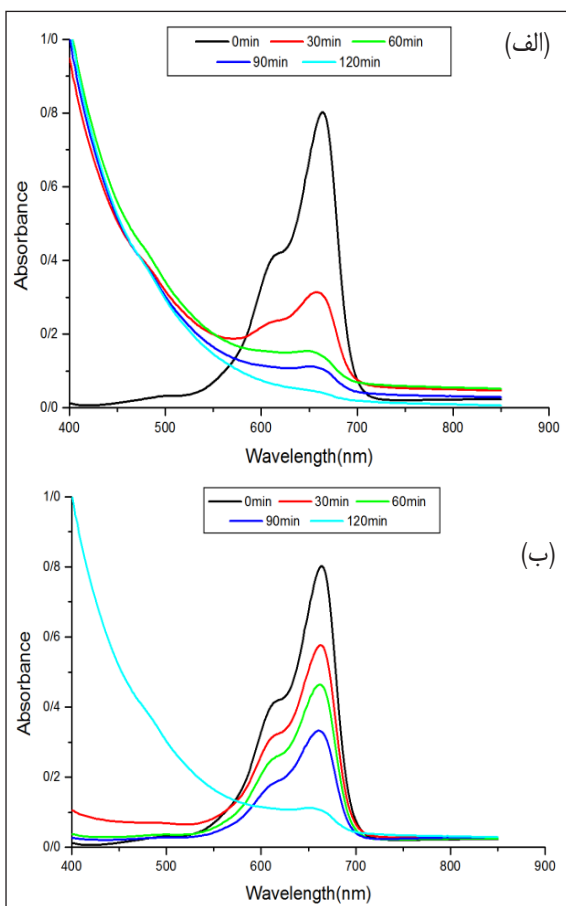
شکل ۲ تصاویر ریزساختاری TEM نمونه‌های (الف) FZ، (ب) و (ج) FZT و (د) الگوی پراش نمونه FZT

مغناطیسی نانوذره‌های مگنتیت  $58 \text{ emu.g}^{-1}$  محاسبه شد [۱۲] که با نتایج بسیاری از مقالات به‌طور کامل همخوانی دارد و از نوع مواد فرومغناطیس است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، با تشکیل پوسته‌ها بر نانوذره‌های هسته، اشباع شونده‌ی مغناطیسی به‌شدت کاهش یافته و از  $12/45 \text{ emu.g}^{-1}$  به  $2/03 \text{ emu.g}^{-1}$  رسیده است. اما همچنان ویژگی ابرپارامغناطیس را حفظ کرده است. این کاهش ویژگی مغناطیسی به علت افزایش ضخامت لایه (پوسته) مرده است [۱۹ و ۲۰]. به بیان دیگر، اکسایش سطحی افزایش یافته و تشکیل دو پوسته اکسیدی، هم‌راستی اسپین‌های الکترونی را مختل کرده است [۲۱]. از سوی دیگر، در این مرحله گرمادهی در دمای

#### بررسی ویژگی مغناطیسی

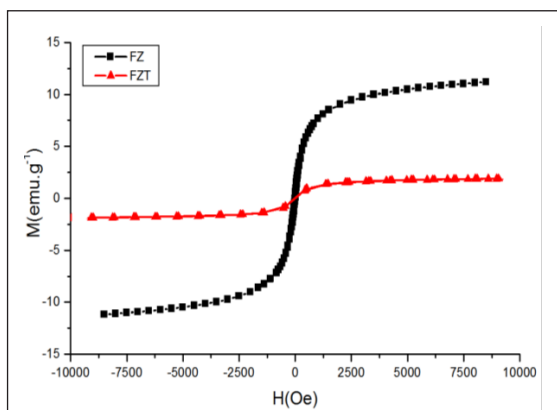
یکی از ویژگی‌های قابل‌توجه نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، ویژگی مغناطیسی آن است. برای موادی هم که به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شوند، بسیار مهم است که بتوان آن‌ها را بازیابی کرد. به همین دلیل، تغییرات ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پس از پوشش‌دهی با  $\text{ZnO}$  و  $\text{TiO}_2$  با استفاده دستگاه مغناطیس‌سنج (VSM) ثبت و در شکل ۳ آورده شده است. برای به‌دست آوردن اشباع شونده‌ی مغناطیسی، تغییرات  $M_s$  برحسب میدان به‌کارگرفته‌شده رسم و محل برخورد امتداد منحنی با محور  $M_s$  به‌عنوان قدرت مغناطیسی در نظر گرفته شد. قدرت اشباع شونده‌ی

٪ به دست آمد. در شکل ۴، طیف‌های جذب محلول MB حاوی نانوذره‌های FZ و FZT پس از قرارگیری در معرض نور خورشید در گستره‌های زمانی مشخص (صفر، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) به نمایش درآمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، شدت پیک جذبی MB (۶۶۴ nm) با افزایش مدت تابش به شدت کاهش یافته که نشان می‌دهد مولکول MB به وسیله این کاتالیست‌ها تخریب شده است. اما مقایسه نانوذره‌های FZ و FZT نشان می‌دهد، در شرایط یکسان نانوذره‌های دوجزبی به چند دلیل اندکی قابلیت فتوکاتالیستی بالاتری داشته و ۹۴٫۸٪ مولکول‌های MB را در مدت ۱۲۰ دقیقه تخریب کرده است. در حالی که در شرایط یکسان نانوذره‌های سه جزیی تحت تابش نور خورشید ۹۲٫۱٪ از مولکول‌های MB را تخریب کرده است.



شکل ۴ منحنی تخریب MB حاوی نانو کاتالیست (الف) FZ و (ب) FZT

۴۵۰ °C انجام شد. به دلیل نزدیک بودن شعاع یونی و باز بودن شبکه اسپینلی مگنتیت و تشکیل پوسته‌ها در ابعاد نانومتری، کاتیون‌های  $Zn^{2+}$  و  $Ti^{4+}$  به شبکه اسپینلی مگنتیت نفوذ می‌کنند و پدیده تبادل کاتیونی با  $Fe^{2+}$  انجام و در نتیجه سبب کاهش اشباع‌شوندگی مغناطیسی می‌شود [۱۸]. همان‌طور که دیده می‌شود، تشکیل پوسته‌ای از ZnO و  $TiO_2$  موجب کاهش اشباع‌شوندگی مغناطیسی شده است که فرضیه تبادل و نفوذ کاتیون‌ها به ویژه ورود کاتیون  $Ti^{4+}$  در فضای هشت‌وجهی  $Fe^{2+}$  را به واقعیت نزدیک‌تر می‌کند. از سوی دیگر چگالی نسبی ذره‌های  $Fe_3O_4$  نیز کاهش یافته است [۲۲]، در حالی که اگر کاتیون  $Ti^{4+}$  وارد فضای چهاروجهی  $Fe^{3+}$  می‌شد، مغناطیس اشباع‌شوندگی باید افزایش چشمگیری می‌یافت که در عمل این چنین نشده است.

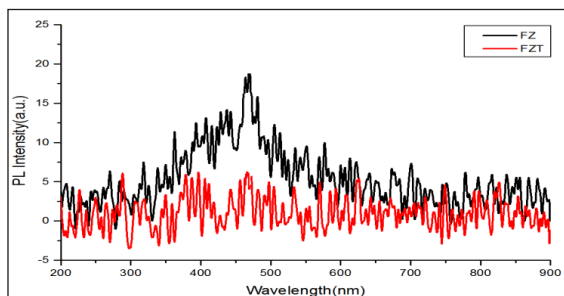


شکل ۳ مقایسه تغییرات رفتار مغناطیسی نانوذرات هسته/پوسته دو و سه جزیی

#### بررسی رفتار فتوکاتالیستی

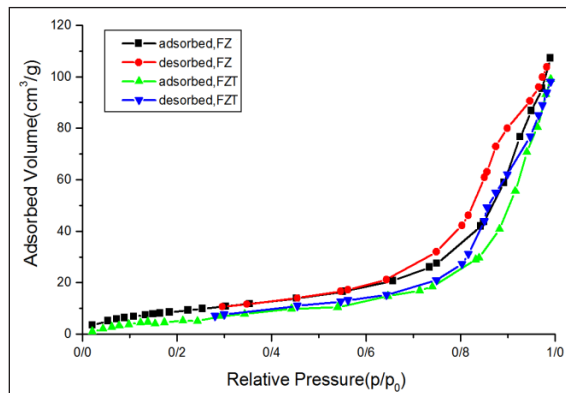
عملکرد فتوکاتالیستی نانوذره‌های هسته/پوسته FZ و FZT تحت تابش نور خورشید در گستره زمانی صفر تا ۱۲۰ دقیقه انجام شده است. ۱۰ mg/ml از نانوذره‌های دوجزبی FZ و سه جزیی FZT به محلول آلوده شده متیلن به لو افزوده شد. برای دستیابی به بیش‌ترین جذب محلول‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در فضای تاریک به صورت مکانیکی مخلوط شدند [۱۳]. سپس، تحت تابش نور خورشید قرار گرفتند. در گستره زمانی مشخص مقداری از محلول برداشته شد و مقدار تغییرات جذب با طیف‌سنج UV/Vis ثبت شد. عملکرد فتوکاتالیستی هر کدام از کاتالیست‌ها سه مرتبه بررسی شد که گستره تغییرات  $\pm 1$

ولی از آنجاکه عبور ناقل‌ها از درون ساختار نواری در ماده‌هایی با شکاف نوار-غیرمستقیم باید با جذب یا انتشار فوتون همراه باشد، به‌طورمعمول احتمال رخ دادنشان کمتر است و همین‌طور از بازده کمتری برخوردارند [۱ و ۱۱].



شکل ۵ مقایسه طیف‌های PL نانوذره‌های هسته/پوسته دو و سه جزیی

چهارم: همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود تشکیل پوسته  $\text{TiO}_2$  در مقایسه با پوسته  $\text{ZnO}$  سبب کاهش سطح ویژه ذره‌های مزوحفره مگنتیت شده است. یکی از دلایل اصلی کاهش سطح ویژه، افزایش اندازه ذره‌ها و رشد فاز بلوری است که اثر سطح را کاهش می‌دهد. بنابراین، با افزایش تعداد پوسته‌ها سطح ویژه نمونه‌ها کاهش یافته است (جدول ۲).



شکل ۶ مقایسه منحنی جذب/وا جذب نیتروژن با نانوذره‌های هسته/پوسته دو و سه جزیی

نمونه	سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}^1$ )	حجم کل حفره‌ها ( $\text{cm}^3/\text{g}^1$ )	متوسط قطر حفره‌ها (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	۹۲٫۱۵	۰٫۲۹۴	۱۲٫۷۹
FZ	۳۱٫۵۶	۰٫۱۵۱۶	۱۹٫۲۱
FZT	۲۸٫۱۲	۰٫۱۳۰۲	۲۰٫۰۴

با توجه به مباحث یادشده می‌توان نکات زیر را بیان کرد:  
 اول: بر پایه نظریه نواری مواد نوار رسانایی  $\text{ZnO}$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به یکدیگر نزدیک بوده و سرعت انتقال الکترون‌ها از نوار رسانایی  $\text{ZnO}$  به نوار رسانایی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به دلیل اینکه الکترون‌ها به یک سطح بانرژی پایین‌تر می‌روند، بیشتر است. پس نقش مؤثر الکترون‌ها در بیشتر بودن فعالیت فتوکاتالیستی غالب است [۱۵ و ۲۳]. دوم:  $\text{ZnO}$  نیم‌رسانا است و گستره جذب از نور مرئی تا فرابنفش را دارد. درحالی‌که از نظر انرژی نوار رسانایی  $\text{ZnO}$  در مقایسه با نوار رسانایی  $\text{TiO}_2$  در سطحی بالاتر قرار گرفته و در عمل انتقال الکترون‌ها به سطح بالاتر به علت پدیده ناهمسانی فصل مشترک با مشکل مواجه شده است. از سوی دیگر، فعالیت فتوکاتالیستی لایه  $\text{TiO}_2$  تحت فرابنفش فعال می‌شود. پس این ناهمسانی فصل مشترک اجازه انتقال الکترون به سطح بالاتر را نمی‌دهد. بنابراین، الکترون‌های نوار رسانایی  $\text{TiO}_2$  به‌طور مستقیم با اکسیژن واکنش می‌دهند و رادیکال‌های ابرآنیون را ایجاد می‌کنند [۲۴]. اما الکترون‌های لایه داخلی نیز فعال می‌شود و حتی این امکان وجود دارد که الکترون‌ها وارد نوار رسانایی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  شده و سبب احیای  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  شوند اما چرا فعالیت فتوکاتالیستی افزایش نیافته است؟ جواب این است که غلظت اکسیژن سطح برای ایجاد رادیکال ابرآنیون کاهش یافته است. در عوض، حضور حفره‌های نوار رسانایی ظرفیت نقش بیشتری در فعالیت فتوکاتالیستی داشته و از آنجاکه تحرک حفره از الکترون کمتر است، تخریب MB به مدت زمان بیشتری نیاز دارد [۱۲، ۲۵ و ۲۶]. سوم: طیف‌های فتولامینسانس که در شکل ۵ به نمایش درآمده است نشان داد که نانوذره‌های هسته/پوسته نوعی نیم‌رسانا با نوار مستقیم بشمار می‌رود. در حالی‌که نانوذره‌های هسته/پوسته سه جزیی نیم‌رسانا غیرمستقیم است. فتولامینسانس یکی از ویژگی‌های تابناکی است که در آن، به‌طورمعمول ماده یک نیم‌رسانا است با جذب کردن فوتون، فوتون‌هایی بانرژی بیشتر از شکاف انرژی خود برانگیخته می‌شوند و هنگام انتقال از تراز بالا به تراز پایین نور منتشر می‌شود. این فرایند هم در نیم‌رساناها با نوار الکترونی مستقیم و هم غیرمستقیم اتفاق می‌افتد

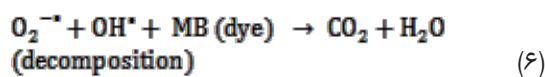
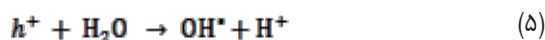
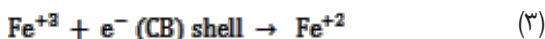
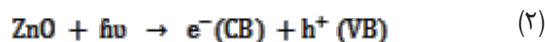
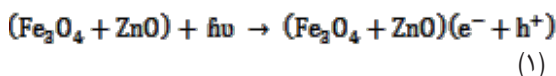
نانوذره‌های هسته/پوسته دو جزیی نسبت به موارد مشابه از یک سو بارگذاری کاتالیست کمتر بوده و از سو دیگر فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری داشته است [۲۶ تا ۳۰]. در مورد نانوذره‌های هسته/پوسته سه جزیی باید اشاره شود تاکنون گزارشی ارائه نشده است.

### نتیجه‌گیری

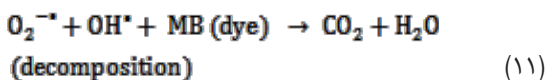
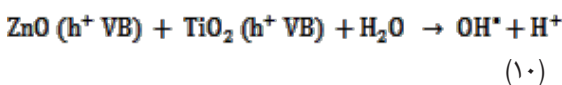
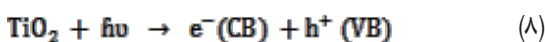
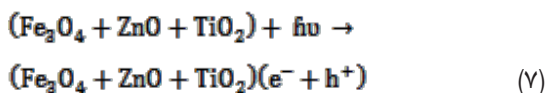
ساختار هسته/پوسته دو جزیی و سه جزیی با روش سل/ژل تهیه شد. نتایج نشان داد، پوشش‌دهی نانو ذرات مگنتیت با روی اکسید سبب انقباض شبکه و پوشش‌دهی با تیتانیوم سبب انبساط شبکه‌ای می‌شود که از یک سو رشد پوسته غیرمغناطیس تیتانیوم ویژگی مغناطیسی را کاهش می‌دهد و از سوی دیگر، سبب تغییر در نوار الکترونی کل می‌شود. نمونه دو جزیی FZ در مقایسه با نمونه سه جزیی FZT بازده فتوکاتالیستی بیشتری را نشان داد. به این علت که در نمونه FZT افزایش فاصله صفحه‌های بلوری، انبساط شبکه، ضخامت پوسته خارجی، تبدیل شدن به نیم‌رسانا غیرمستقیم زمان بیشتری را می‌خواهد تا بازده فتوکاتالیستی را افزایش دهد. از سوی دیگر، برای افزایش عملکرد فتوکاتالیستی الکترون‌های نوار رسانایی پوسته  $TiO_2$  باید به سطحی بانرژی بالاتر که همان نوار رسانایی ZnO است، بروند که به‌طور معمول فصل مشترک غیرهمگن ایجاد می‌شود. بنابراین، الکترون‌ها بدون آنکه به لایه داخل بروند، به‌طور مستقیم با اکسیژن واکنش می‌دهند. بنابراین، پیشنهاد می‌شود برای اهداف فتوکاتالیستی تیتانیوم در پوسته ZnO دوپه شود.

سازوکار فعالیت فتوکاتالیستی نانوذره‌های هسته/پوسته دو جزیی FZ و سه جزیی FZT برپایه واکنش‌های ۱ تا ۱۱ آورده شده است [۱۲ و ۲۴]:

نمونه FZ:



نمونه FZT:



### مراجع

- [1] Huarac, J.C.B.; "Synthesis and Characterization of Fe3O4/ZnO and Fe3O4/ZnMnS Core-Shell Heterostructured Nanoparticles", Ph.D. thesis; University of Puerto Rico Mayagüez Campus; 2010.
- [2] Akyol, A.; Yatmaz. H.; Bayramoglu, M.; Applied Catalysis B: Environmental 54, 19-24, 2004.
- [3] Augugliaro, V.; Bellardita, M.; Loddo. V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Yurdakal, S.; Journal of Photochemistry and Photobiology C 13, 224-245, 2012.
- [4] Singh, S., Barick, K., Bahadur, D.; Journal of Materials Chemistry A 1, 3325-3333, 2013.

- [5] Yusoff, N.; Kumar, S.V.; Pandikumar, A.; Huang, N.; Marlinda, A.; An'amt, M.; Ceramics International 41, 5117-5128, 2015.
- [6] Ahmadi, N.; Nemati, A.; Solati-Hashjin, M.; Materials Science in Semiconductor Processing 26, 41-48, 2014.
- [7] Shi, Z.L.; Du, C.; Yao, S.H.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42, 652-657, 2011.
- [8] Petó, G.; Molnar, G.; Paszti, Z.; Geszti, O.; Beck, A.; Guzzi, L.; Materials Science and Engineering C 19, 95-99, 2002.
- [9] Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G.K.C.; McEvoy, S.; Journal of Physical Chemistry B 104, 4387-4396, 2000.
- [10] Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.; Saint, C.; Water Research 44, 2997-3027, 2010.
- [11] Feng, X.; Guo, H.; Patel, K.; Zhou, H.; Lou, X.; Chemical Engineering Journal 244, 327-334, 2014.
- [12] Ghanbarnezhad, S.; Baghshahi, S.; Nemati, A.; Mahmoodi, M.; Materials Science in Semiconductor Processing 72, 85-92, 2017.
- [13] Kharatzadeh, A.; Jamali-Sheini, F.; Yousefi, R.; Materials & Design 107, 47-55, 2016.
- [14] Ojha, D.P.; Joshi, M.K.; Kim, H.J.; Ceramics International 43, 1290-1297, 2017.
- [15] Wang, J.; Yang, J.; Li, X.; Wang, D.; Wei, B.; Song, H.; Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 75, 66-71, 2016.
- [16] Li, W.; Liang, R.; Hu, A.; Huang, Z.; Zhou, Y.N.; RSC Advance 4, 36959-36966, 2014.
- [17] Wan, J.; Li, H.; Chen, K.; Materials Chemistry and Physics 114, 30-32, 2009.
- [18] Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M.R.; Journal of Materials Research and Technology 25, 149-158, 2010.
- [19] Li, Z.Q.; Wang, H.L.; Zi, L.Y.; Zhang, J.J.; Zhang, Y.S.; Ceramics International 41, 10634-10643, 2015.
- [20] Curiale, J.; Granada, M.; Troiani, H.; Sánchez, R.; Leyva, A.; Levy, P.; Applied Physics Letters 95, 043106, 2009.
- [21] Lin, C.R.; Chu, Y.M.; Wang, S.C.; Materials Letters 60, 447-450, 2006.
- [22] Ahmed, M.; Okasha, N.; Gabal, M.; Materials Chemistry and Physics 83, 107-113, 2004.
- [23] Karunakaran, C.; Vinayagamoorthy, P.; Jayabharathi, J.; Langmuir 30, 15031-15039, 2014.
- [24] Kayaci, F.; Vempati, S.; Ozgit-Akgun, C.; Donmez, I.; Biyikli, N.; Uyar, T.; Nanoscale 6, 5735-5745, 2014.
- [25] Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H.J.; Bawendi, M.; Journal of the American Chemical Society 125, 11466-11467, 2003.
- [26] Xu, M.; Li, Q.; Fan, H.; Advanced Powder Technology 25, 1715-1720, 2014.
- [27] Kumar, S.V.; Huang, N.; Yusoff, N.; Lim, H.; Materials Letters 93, 411-414, 2013.
- [28] Sun, L.; Shao, R.; Tang, L.; Chen, Z.; Journal of Alloys and Compounds 564, 55-62, 2013.
- [29] Xuan, S.; Jiang, W.; Gong, X.; Hu, Y.; Chen, Z.; Journal of Physical Chemistry C 113, 553-558, 2008.
- [30] Sarkar, A.; Singh, A.K.; Khan, G.G.; Sarkar, D.; Mandal, K.; RSC Advance 4, 55629-55634, 2014.



## Investigation of magnetic properties and photocatalytic performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nano particles after coating with ZnO and $\text{TiO}_2$

Solmaz Ghanbarnezhad<sup>1</sup>, Ali Nemati<sup>2,\*</sup>, Saeed Baghshahi<sup>3</sup>, Mahboubeh Mahmoodi<sup>4</sup>

1. Department of Materials Engineering, Science & research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.
3. Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.
4. Department of Biomaterial Engineering, Islamic Azad University, Yazd Branch, Iran.

Received: December 2017, Revised: July 2018, Accepted: August 2018

**Abstract:** In this research, magnetite NPs via sol/gel method was coated with ZnO and  $\text{TiO}_2$ . Phases, microstructures, and magnetic properties of binary and ternary core/shell nanoparticles were characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and vibrational magnetometer (VSM). Photocatalytic activities in methylene blue degradation under sunlight irradiation for 120 min were recorded using UV/Vis spectrophotometer, changes were studied using the photoluminescence spectrum (PL), and the specific surface areas were obtained by the nitrogen adsorption/desorption apparatus (BET). The results showed that 10 mg/ml core/shell nanoparticles during 120 min under sunlight radiation could degrade >90% of methylene blue molecules. However, the increase in the number of shells causes the change in the type of semiconductors from direct to indirect; following that heterogeneous interface reduces the photocatalytic efficiency.

**Keywords:** Nanoparticles, Photocatalyst, semiconductor, Binary core/shell, Ternary core/shell