

Research Paper

Preparation of nickel ferrite nanoparticles via citrate-nitrate method under ultrasound and their evaluation as photocatalysts

Alireza Ziaei-Abiz¹, Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi^{2*}, Ali Saffar³, Reza Ebrahimi-Kahrizsangi⁴, Mahdi Omid⁵

1. PhD student, Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

2. Professor, Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

3. Associate professor, Department of Chemistry, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

4. Professor, Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

5. Assistant professor, Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Received: 2025/09/17

Accepted: 2025/11/12

Use your device to scan and read the article online

**Keywords:**

Nickel ferrite; Nanoparticles; Citrate-nitrate method, Ultrasound, Photocatalyst

Abstract

Introduction: Nickel ferrite nanoparticles are a type of magnetic nanoparticles belonging to the ferrite family and possess an inverse spinel structure. These nanoparticles have widespread applications due to their tunable magnetic properties, high chemical stability, and well-ordered crystalline structure.

Methods: In this study, a citrate-nitrate method combined with sonication was employed to synthesize magnetic nickel ferrite nanoparticles. The synthesized magnetic nanopowders were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and vibrating sample magnetometry (VSM). The photocatalytic activity of nickel ferrite in the degradation of methyl orange was evaluated.

Findings: X-ray diffraction data confirmed the successful synthesis of nickel ferrite with a spinel structure. The crystallite size and strain of the samples were measured using the Scherrer and Williamson-Hall methods. The crystallite size calculated by Williamson-Hall was larger than that obtained from the Scherrer formula. The lattice parameter was determined via the Nelson-Riley extrapolation method to be 8.3466 Å. According to microstructural analyses, the produced nanoparticles had particle sizes ranging from 20 to 200 nm. Magnetic measurements indicated that the nickel ferrite nanoparticles exhibited a saturation magnetization of 41.5 emu/g. The optical band gap of the produced nickel ferrite, attributed to the crystal field splitting of the 3d orbitals, was measured at 1.75 eV, which is well aligned with the solar spectrum.

Conclusion: The results indicate the successful formation of nickel ferrite with a pure spinel structure without unwanted phases. The formed nanoparticles showed photocatalytic properties in the photodegradation of methyl orange dye. The catalytic activity of the produced nanoparticles is attributed to the formation of radical active species upon light irradiation of the samples.

***Corresponding author:** Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi

Address: Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Email: hassanzadeh@iau.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1218306>

Extended Abstract

Introduction:

Water pollution represents one of the most significant environmental challenges facing human societies worldwide. An important contributor to this pollution is the discharge of synthetic dyes, commonly used in textile and other industries, which contaminate water and pose severe health risks. Among these, methyl orange is a widely used azo dye well-known for its color and chemical stability, but it also exhibits considerable toxicity. Exposure to methyl orange has been associated with adverse health effects, ranging from respiratory irritation and skin allergies to potential mutagenic and carcinogenic impacts upon prolonged contact or ingestion. Due to the persistence and harmful nature of such dyes, various purification methods have been developed to remediate dye-contaminated wastewater. Several treatment techniques, such as physical adsorption, chemical oxidation, coagulation, and biological processes, have been used for water treatment. (1-3)

The method of synthesis has an important effect on the magnetic and structural properties of spinel ferrites. Therefore, this study used a combination of citrate-nitrate method approach and sonication to produce nickel ferrite nanoparticles. The ability of synthesized nickel ferrite for photocatalytic applications was also investigated.

Methodology

Magnetic nanostructures were produced using sol-gel combustion. NiFe_2O_4 samples were prepared using citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Merck), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck). The molar ratio of metal salts to citric acid was 1. For this aim, the metal salts were dissolved in deionized water, and the pH was adjusted to 7 by adding an ammonium hydroxide solution. The solution was heated at 80 °C. The solution was sonicated by using a probe sonicator. A frequency of 20 kHz was used. A gel was created by heating the sample. After that, the gel was dried and calcined at 1000 °C.

XRD analysis was used to determine the crystal structure of the NiFe_2O_4 samples (XRD, PW1730 PHILIPS). The microstructural studies of the NiFe_2O_4 specimens were studied using a field emission scanning electron microscope (FESEM, model MIRA III, TESCAN). The materials' magnetic properties were assessed using a vibrating sample magnetometer (VSM, MDK, IRIN). Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) measurements were carried out using an Avantes-Avaspec-2048 spectrometer. DRS was used to determine band gap energies and assess the light absorption characteristics of samples.

Findings and Discussion

XRD was used to investigate crystal structure of samples. The crystal planes of (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), and (444) are related to cubic NiFe_2O_4 with spinel structure (JCPDS card No: 01-074-2081), and the peaks at the angles of 30.3°, 35.63°, 37.27°, 43.3°, 53.73°, 57.28°, 63.1°, 71.6°, 74.5°, 75.4°, and 79.4° correspond to these planes. Coordination of a wide range of metal cations in either octahedral (B sub-lattice) sites or tetrahedral (A sub-lattice) is possible in the spinel structure, which belongs to the cubic space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Two general types of spinel exist, inverse spinel and normal spinel. NiFe_2O_4 has an inverse cubic spinel structure. In this structure, Ni ions occupy the octahedral sites of inverse spinel, while Fe ions share in the octahedral and tetrahedral sites. The mechanism of synthesis can be proposed as follows. First, stoichiometric amounts of nickel and ferric nitrates dissolve in water, and citric acid is introduced as a chelating ligand, which coordinates with the Ni^{2+} and Fe^{3+} ions, creating stable metal-citrate complexes. This complexation is crucial as it ensures homogeneity of the metal ions' distribution at the molecular level, preventing precipitation or inhomogeneous nucleation. Upon heating, the solution evaporates to form a viscous gel matrix in which metal ions remain immobilized within the citrate network. As the temperature increases reaction occurs, which induces nitrates to decompose the organic citrate component to oxidize. This exothermic reaction rapidly generates high local temperatures that facilitate the nucleation and crystallization of spinel-structured NiFe_2O_4 nanoparticles.

Scherrer formula (Equation 1) was used to calculate the crystallite size of the sample. For this aim, the peaks at 30.3°, 35.63°, 43.3°, 57.28°, and 63.1° which have the higher intensity were chosen.

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

where d is the crystallite size, k is a constant, θ is the Bragg angle, and β is the peak broadening of XRD peaks. The average value is about 28.6 nm with a standard deviation of ± 5.1 nm. The average crystallite size was also estimated via Williamson-hall equation. The crystallite size calculated by the Williamson-Hall method was larger than that estimated by the Scherrer formula, because the Scherrer formula only considers the broadening of the X-ray diffraction peaks due to crystallite size. In contrast, the Williamson-Hall approach considers both size- and strain-induced broadening, effectively separating the contributions of microstrain and crystallite size.

SEM analysis equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS) was employed to study the

synthesized powders. The particles had spherical morphology and most of them were agglomerated. Inside the agglomerates, there are lots of nanoparticles. Particle size distribution of the samples shows that many of the particles have sizes between 20 to 200 nm. This large range of sizes results from particle agglomeration. Aggregated nanoparticle formation is a frequent phenomenon in powders containing nanosized particles. Due to their large surface area, nanoparticles exhibit a high surface energy. Consequently, in order to lower their surface energy, particles adhere to one another. EDS analysis was performed on the samples to study their chemical composition. Ni, Fe, and O elements were detected in the nanoparticles, which are related to NiFe_2O_4 . No impurities were detected in the EDS analysis, which confirms the purity of the samples. The magnetic properties of the synthesized powders were obtained. The specimen shows ferrimagnetic characteristics. Ferrimagnetism results from complex exchange interactions between neighboring atoms. These interactions cause the magnetic moments of different sublattices to align in opposite directions, but not cancel out completely due to unequal magnitudes. It was reported that the magnetic saturation (M_s) of a ferrimagnetic material depends on both external (microstructural) and internal (compositional) parameters. M_s of the synthesized sample is about 41.1 emu/g.

Conclusion

A citrate-nitrate sol-gel combustion combined with sonication was used to produce nickel ferrite cubic spinel magnetic nanoparticles. The average

crystallite size value based on Scherrer method is about 28.6 nm with a standard deviation of ± 5.1 nm. The estimated crystallite size and strain according to Williamson-Hall formula were determined to be 35.5 nm and 0.065 %, respectively. According to the VSM data, NiFe_2O_4 nanoparticles calcined at 1000 °C displayed a saturation magnetization of 41.5 emu/g. Particle sizes in the SEM micrograph range widely, from 20 to 200 nm. The kinetic rate of the synthesized nickel ferrite for the photodegradation of methyl orange was 0.0028.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Ali Reza Ziaiee

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

References

1. Zahoor I, Mushtaq A. Water pollution from agricultural activities: A critical global review. *Int J Chem Biochem Sci.* 2023;23(1):164-76.
2. Slama HB, Chenari Bouket A, Pourhassan Z, Alenezi FN, Silini A, Cherif-Silini H, et al. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. *Applied Sciences.* 2021;11(14):6255.

مقاله پژوهشی

ساخت نانوذرات نیکل فریت به روش سیترا-نیترا تحت امواج فراصوت و ارزیابی آنها به عنوان فوتوکاتالیست

علیرضا ضیائی آبیژ^۱، سید علی حسن زاده تبریزی^{۲*}، علی صفار^۳، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۴، مهدی امیدی^۵

۱- دانشجوی دکتری رشته مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- استاد، گروه مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳- دانشیار، گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۴- استاد، گروه مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۵- استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۲۱

چکیده

مقدمه: نانوذرات فریت نیکل نوعی نانوذرات مغناطیسی از خانواده فریت‌ها هستند که دارای ساختار اسپینل معکوس می‌باشند. این نانوذرات به دلیل خواص مغناطیسی قابل تنظیم، پایداری شیمیایی بالا و ساختار کریستالی منظم، در بسیاری از حوزه‌ها کاربرد دارند.

روش: در این مطالعه، روش سیترا-نیترا همراه با امواج فراصوت برای ساخت نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل به کار گرفته شد. از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی بازتاب نفوذی (DRS) و مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) برای بررسی نانوپودرهای مغناطیسی سنتز شده استفاده گردید. فعالیت فوتوکاتالیستی فریت نیکل در تجزیه متیل اورانژ ارزیابی گردید.

یافته‌ها: داده‌های پراش پرتو ایکس صحت تولید فریت نیکل با ساختار اسپینل را تأیید کردند. اندازه بلورک و کرنش نمونه‌ها به روش‌های شرر و ویلیامسون-هال اندازه‌گیری شد که اندازه بلورک محاسبه شده با روش ویلیامسون-هال بزرگ‌تر از مقدار به دست آمده با فرمول شرر بود. پارامتر شبکه با استفاده از روش برون یابی نلسون-رایلی اندازه‌گیری و مقداری برابر ۸/۳۴۶۶ آنگستروم به دست آمد. بر اساس تحلیل‌های ریزساختاری، نانوذرات تولید شده دارای اندازه ذراتی در بازه ۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر بودند. داده‌های مغناطیس‌سنجی نشان داد که نانوذرات فریت نیکل دارای اشباع مغناطیسی ۴۱/۵ emu/g می‌باشند. انرژی شکاف نوری فریت نیکل تولید شده که به جداسازی میدان کریستالی اوربیتال‌های 3d نسبت داده شده بود، برابر با ۱/۷۵ الکترون-ولت اندازه‌گیری شد که با محدوده طول موجی در طیف خورشیدی همخوانی دارد.

نتیجه‌گیری: نتایج حاکی از تشکیل موفقیت آمیز فریت نیکل با ساختار اسپینلی مکعبی با ساختار نانو و بدون فازهای ناخواسته می‌باشد. نانو ذرات تشکیل شده، خواص فوتوکاتالیستی در تخریب رنگ متیل اورانژ از خود نشان دادند. فعالیت کاتالیزوری نانوذرات تولید شده به تشکیل گونه‌های فعال رادیکالی در اثر برخورد نور به نمونه‌ها نسبت داده می‌شود.

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



واژه‌های کلیدی:

فریت نیکل؛ نانوذرات؛ روش سیترا-نیترا؛ امواج فراصوت؛ فوتوکاتالیست

* نویسنده مسئول: سید علی حسن زاده تبریزی

پست الکترونیکی: hassanzadeh@iauo.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1218306>

مقدمه

آلودگی آب یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی است که جوامع بشری در سراسر جهان با آن مواجه هستند (۱). یکی از عوامل مهم این آلودگی، تخلیه رنگ‌های مصنوعی است که معمولاً در صنایع نساجی و سایر صنایع به کار می‌روند و موجب آلوده شدن آب و ایجاد خطرات جدی برای سلامت می‌شوند (۲). در میان این رنگ‌ها، متیل اورانژ^۱ یک رنگ از خانواده آزو است که پایداری شیمیایی بالا دارد و سمیت قابل توجهی نیز دارد (۳). تماس با متیل اورانژ می‌تواند اثرات زیان آوری بر سلامت داشته باشد که شامل تحریک دستگاه تنفسی و حساسیت‌های پوستی تا احتمال ایجاد جهش ژنتیکی و سرطان‌زا بودن در تماس یا بلع طولانی‌مدت متغیر است. به دلیل پایداری و مضر بودن این رنگ‌ها، روش‌های متعددی برای تصفیه پساب‌های آلوده به رنگ توسعه یافته‌اند. چندین تکنیک تصفیه از جمله جذب فیزیکی، اکسیداسیون شیمیایی، انعقاد و فرایندهای زیستی برای تصفیه آب استفاده شده‌اند (۵). اخیراً، تخریب فوتوکاتالیستی به عنوان روشی بسیار مؤثر و دوستدار محیط زیست مطرح شده است. این روش با استفاده از کاتالیزورهایی که با نور فعال می‌شوند، قادر است مولکول‌های پیچیده رنگ را به مواد معدنی تجزیه کند، که منجر به کاهش رسوبات مضر و بهره‌گیری از انرژی خورشیدی تجدیدپذیر می‌شود (۶). به همین دلیل، فعالیت فوتوکاتالیستی به عنوان راه‌حلی امیدبخش برای حذف پایدار متیل اورانژ و رنگ‌های مشابه سمی از محیط‌های آبی توجه زیادی را به خود جلب کرده و به کاهش آلودگی آب و حفاظت از سلامت عمومی کمک می‌کند (۷-۹).

برای توسعه راه‌حل‌های مؤثر در تصفیه، کاتالیزورها باید دارای ویژگی‌های کلیدی باشند. آن‌ها باید قابلیت استفاده مجدد، بازیابی و فعالیت اکسید کنندگی قوی داشته باشند. یک گروه از مواد که مورد توجه قرار گرفته است فریت‌های مغناطیسی با ساختار اسپینل می‌باشند (۱۰-۱۲). این اکسیدهای فلزی به صورت نانو ساختار دارای پایداری شیمیایی، قابلیت نیمه هادی و خواص مغناطیسی می‌باشند که امکان جداسازی آسان از مخلوط واکنش‌ها و بازیابی و استفاده مجدد کارآمد را فراهم می‌کند. در میان این گروه، فریت نیکل به عنوان یک ماده مغناطیسی با کاربردهای مختلف می‌باشد. این ماده می‌تواند در تخریب رنگ‌ها و آلاینده‌های آلی عملکرد خوبی داشته باشد (۱۳). به دلیل نوار انرژی باریک، فریت نیکل قادر است نور مرئی را جذب کند که

آن را برای کاربردهای خورشیدی مناسب می‌سازد. اکثر ویژگی‌های مغناطیسی فریت نیکل بستگی زیادی به اندازه و شکل نانوذرات دارد که این ویژگی‌ها به طور مستقیم به فرایند ساخت مرتبط است (۱۴، ۱۵). روش‌های مانند سل-ژل (۱۶)، رسوبی (۱۷) و هیدروترمال^۲ (۱۸) و شیمی سبز (۱۹)، واکنش حالت جامد (۲۰)، ژل پلی‌آکریل آمید^۳ (۲۱) و غیره برای سنتز فریت کبالت به کار رفته‌اند. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب خود را دارند و در نتیجه محققین در پی یافتن مسیرهای جدید و همچنین اصلاح متدهای قبلی هستند تا بتوان به نانومواد با خواص بهتر و حداقل معایب دست یافت. بنابراین تحقیقات گسترده‌ای بر روی روش‌های سنتز نانومواد در حال انجام است. فرایند سونوکیکاسیون^۴ می‌تواند برای بهبود سنتز نانوذرات به طور مکمل در کنار روش‌های معمول استفاده شود. امواج فراصوت موجب اختلاط موضعی شدید می‌شوند که ترکیب پیش‌ماده‌ها را بهبود می‌بخشد. همچنین کاویتاسیون صوتی ایجاد شده توسط سونوکیکاسیون باعث تولید دما و فشارهای موضعی بسیار بالا شده که موجب فروپاشی شدید حباب‌های میکروسکوپی می‌شود. این انرژی موجب شکستن تجمعات ذرات و پیوندهای ضعیف در خوشه‌های کلئیدی شده و نانوذرات کوچک‌تر و یکنواخت‌تری ایجاد می‌کند (۲۲، ۲۳).

پاتیل^۵ و همکاران (۲۴) نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت را با روش سبز با استفاده از عصاره برگ کلم تولید کردند. نانوذرات تولیدی ماهیت کریستالی با ساختار اسپینل مکعبی FCC دارند. آنالیز XPS به ترتیب حالت‌های اکسیداسیون Fe^{3+} و Ni^{2+} را تأیید کرد. نانوذرات نیکل فریت تهیه‌شده به شکل کروی با اندازه ذرات ۱۰-۱۲ نانومتر بودند. ماهیت فوق پارامغناطیسی نمونه‌ها توسط VSM مشاهده شد و مغناطش اشباع حدود ۲۰ emu/g گزارش شد. در تحقیقی دیگر نانوذرات نیکل فریت توسط کومار^۶ و همکاران (۲۵) به روش سل-ژل برای کاربرد در ساخت دستگاه‌های ذخیره انرژی مانند ابرخازن‌ها سنتز شدند. اندازه متوسط بلورک حدود ۴۰ نانومتر و میکروکرنش حدود (۰/۰۰۳۴۶-) مطابق با عرض از مبدا منفی در نمودار ویلیامسون-هال تعیین شد. دیواکارا^۷ و همکاران (۲۶) روشی سبز، پایدار و مقرون‌به‌صرفه برای سنتز نانوذرات نیکل فریت از طریق تکنیک احتراق با واسطه غسل ارائه کردند، که در آن قندهای طبیعی و ترکیبات آلی موجود در غسل به عنوان سوخت و عوامل

6 Kumar
7 Divakara

1 Methyl orange
2 Hydrothermal
3 Polyacrylamide gel
4 Sonication
5 Patil

تثبیت کننده عمل می کنند. XRD ساختار اسپینل مکعبی با ثابت شبکه $8/3554$ آنگستروم و اندازه متوسط بلورک $3-5$ نانومتر را تأیید کرد. DRS-UV شکاف نواری نوری $2/02$ الکترون ولت را نشان داد. تصاویر SEM نانوذرات عمدتاً کروی با اندازه های مختلف از 10 تا 20 نانومتر را نشان دادند. عملکرد فوتوکاتالیستی برای رنگ کریستال ویولت تحت نور UV ارزیابی شد و تخریب مؤثر $75/5\%$ را نشان داد. کازی^۱ و همکاران (۲۷) نانوذرات فریت نیکل با استفاده از نیترا آهن (III) و نیترا نیکل به عنوان مواد اولیه به همراه هیدرات هیدرازین از طریق فرآیند هم رسوبی سنتز کردند. نانوذرات نیکل فریت جذب در حدود 356 نانومتر نشان دادند که مربوط به شکاف نواری $4/1$ الکترون ولت است. نیکل فریت سنتز شده دارای اندازه ذرات 10 تا 15 نانومتر بود و مقدار مغناطش اشباع بالایی معادل $72/66$ emu/g از خود نشان داد. مطالعات در مورد کاربردهای بالقوه نانوذرات سنتز شده با روش های بیولوژیکی توجه محققان را به خود جلب کرده است. کواک^۲ و همکاران (۲۸)، فعالیت های فوتوکاتالیستی نانوذرات نیکل فریت سنتز شده با عصاره پوست میوه انار در تخریب رنگ آبی بررسی کردند. بار سطحی و اندازه دینامیکی نانوذرات به ترتیب در $11-$ میلی ولت و 405 نانومتر تعیین شدند. نانوذرات دارای مورفولوژی کروی با قطر 75 نانومتر هستند.

بر اساس پیشینه تحقیق می توان نتیجه گرفت روش سنتز تأثیر مهمی بر خواص نهایی نانوذرات فریت نیکل دارد. به طور مثال در سال های اخیر روش های سنتز سبز و روش های ترکیبی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. بنابراین در این مطالعه از یک روش سنتز ترکیبی شامل سیترا-نیترا که تحت امواج فراصوت قرار می گیرد برای تولید موثرتر نانوذرات نیکل فریت استفاده شد که نتایجی در مورد این نوع فرایند تولید گزارش نشده است. توانایی فریت نیکل در کاربردهای فوتوکاتالیستی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

نانوذرات مغناطیسی با استفاده از روش سیترا-نیترا و تحت امواج فراصوت تولید شدند. نمونه های نیترا فریت با استفاده از اسید سیتریک، نیترا نیکل و نیترا آهن از شرکت مرک^۳ تهیه شدند. نسبت مولی نیترا نیکل به نیترا آهن 1 به 2 بود. نمک های فلزی در آب دیونیزه حل شده و pH با افزودن محلول هیدروکسید آمونیوم تا 7 تنظیم شد. برای این منظور مقدار $13/5$ گرم نیترا آهن، $4/9$ گرم نیترا نیکل و $10/5$ گرم اسید سیتریک در 30 میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده حل شدند. این

مقادیر مواد اولیه بر اساس نسبت استوکیومتری متناظر با ترکیب اسپینلی مطلوب انتخاب شدند تا تشکیل فاز خالص NiFe_2O_4 امکان پذیر گردد. محلول در دمای 80 درجه سانتی گراد به مدت 30 دقیقه حرارت داده شد. سپس محلول با استفاده از سونیکاتور پروبی^۴ تحت امواج سونو قرار گرفت شد. از فرکانس 20 کیلوهرتز استفاده شد. با حرارت دادن نمونه، ژل تشکیل شد. پس از آن، ژل خشک و در دمای 1000 درجه سانتی گراد به مدت 1 ساعت کلسینه شد. دمای کلسیناسیون بر اساس منابع و اطمینان از تشکیل فاز کریستالی از فریت نیکل انتخاب شد. یک نمای شماتیک از مراحل سنتز در شکل ۱ نشان داده شده است.

تجزیه و تحلیل فازهای کریستالی با کمک روش پراش پرتو ایکس با لامپ مس با طول موج $1/5405$ آنگستروم انجام شد (XRD, PW1730 PHILIPS). مطالعات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, MIRA III، شرکت TESCAN) انجام شد. خواص مغناطیسی مواد با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM, MDK, IRIN) ارزیابی شدند. اندازه گیری های طیف سنجی بازتاب نفوذی (DRS) با طیف سنج Avantes-2048 انجام شد. از این روش برای تعیین انرژی شکاف نوری و بررسی ویژگی های جذب نور نمونه ها استفاده گردید.

عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه با استفاده از تخریب رنگ متیل اورانژ در یک راکتور ویژه مجهز به دو لامپ زنونی 350 وات ارزیابی شد. در هر آزمایش، مقدار مشخصی از نمونه فوتوکاتالیزور در 50 میلی لیتر محلول متیل اورانژ غوطه ور و به طور مداوم هم زده شد تا پخش یکنواخت نمونه تضمین شود. قبل از قرار گرفتن محلول در معرض نور، نمونه ها تحت همزدن مداوم به مدت یک ساعت در تاریکی نگه داشته شدند تا به تعادل جذب-دفع برسند. سپس نمونه ها در زمان های مختلف تابش شدند. پس از آن، حجم های کوچکی از محلول رنگ به صورت دوره ای جدا شده، سانتریفیوژ و سپس غلظت رنگ باقی مانده بررسی شد. غلظت متیل اورانژ با استفاده از طیف سنج در طول موج جذب 506 نانومتر تعیین گردید.

نتایج

۱- بررسی فازی نمونه ها

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کلسینه شده در دمای 1000 درجه سانتی گراد در شکل ۲ نمایش داده شده است. صفحات کریستالی (220)، (311)، (222)، (400)، (422)، (511)، (440)، (620)،

برای محاسبه اندازه بلورک نمونه از فرمول شرر^۲ (معادله ۱) استفاده شد (۳۰). برای این منظور، پیک‌های ۳۵/۶۳، ۳۰/۳، ۴۳/۳، ۵۷/۲۸ و ۶۳/۱ درجه که شدت بالاتری دارند و مربوط به صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند، انتخاب شدند.

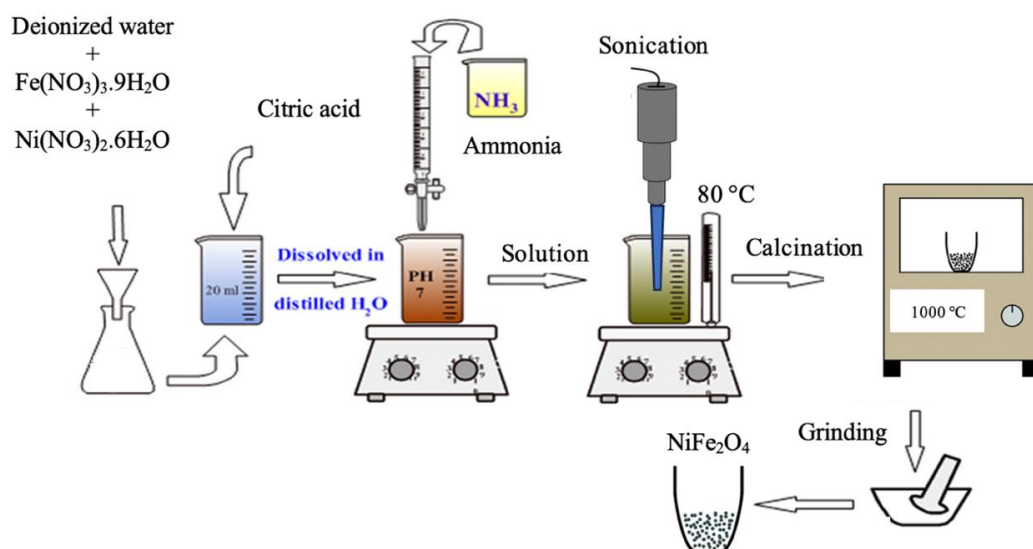
$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

که در آن d اندازه بلورک، k یک ثابت، θ زاویه براگ و β پهن‌شدگی پیک‌های XRD است. نتایج به‌دست‌آمده برای صفحات کریستالی مختلف در شکل ۳ الف نشان داده شده است. مقدار میانگین بر اساس این شکل حدود ۲۸/۶ نانومتر با انحراف معیار ۵/۱ نانومتر است. برای مقایسه، از نمودار ویلیامسون-هال^۳ نیز برای تخمین اندازه بلورک استفاده شده است. این روش پهن‌تر شدن خطوط پراش را ناشی از هر دو کرنش داخلی و اندازه بلورک در نظر می‌گیرد. فرمول ویلیامسون-هال در معادله ۲ (۳۱) ارائه شده است.

$$\beta \cos(\theta) = 4\epsilon \sin(\theta) + \frac{k\lambda}{d} \quad (2)$$

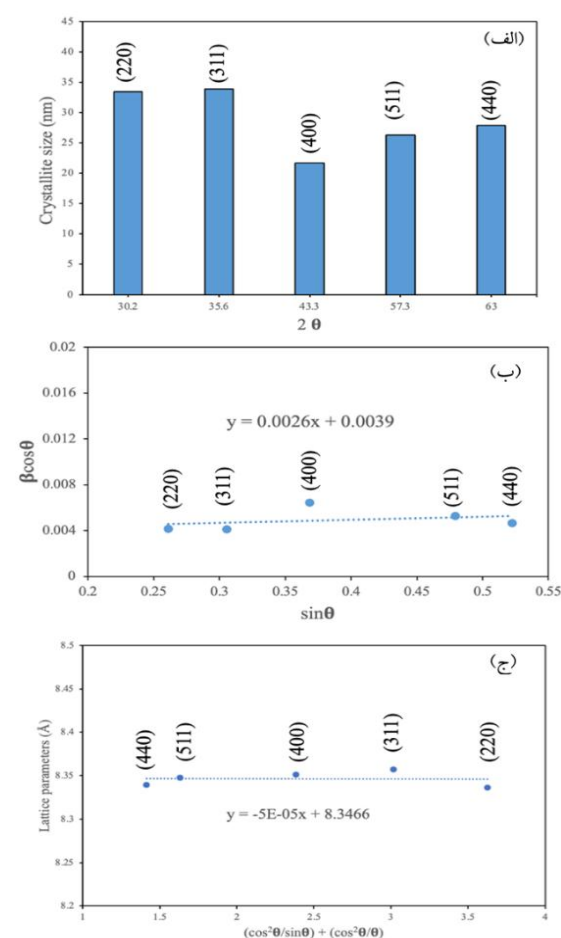
که در آن d اندازه بلورک، ϵ کرنش، θ زاویه براگ و β پهن‌شدگی پیک برای پیک‌های مختلف XRD مربوط به صفحات مختلف است. یک خط مستقیم که $\sin\theta$ (محور x) و $\beta \cos\theta$ (محور y) را به هم متصل می‌کند، در شکل ۳ ب نشان داده شده است. تقاطع خط، مقدار d را نشان می‌دهد و شیب خط اطلاعاتی در مورد کرنش ارائه می‌دهد. d و ϵ برای نمونه پس از کلسیناسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب ۳۵/۵ نانومتر و ۰/۰۶۵ درصد تعیین شدند.

(۵۳۳)، (۶۲۲) و (۴۴۴) مربوط به ساختار مکعبی نیکل فریت با ساختار اسپینل (کارت JCPDS شماره ۰۱-۰۷۴-۲۰۸۱) هستند و پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۳۰/۳، ۳۵/۶۳، ۳۷/۲۷، ۴۳/۳، ۵۳/۷۳، ۵۷/۲۸، ۶۳/۱، ۷۱/۶، ۷۴/۵، ۷۵/۴ و ۷۹/۴ درجه با این صفحات متناظر می‌باشند. در ساختار اسپینل^۱، قرارگیری طیف وسیعی از کاتیون‌های فلزی در سایت‌های هشت‌وجهی یا چهاروجهی امکان‌پذیر است که به گروه فضایی مکعبی $Fd3m$ تعلق دارند. در این نوع ساختارها دو نوع کلی از اسپینل شامل اسپینل معکوس و اسپینل نرمال وجود دارند. نیکل فریت دارای ساختار اسپینل مکعبی معکوس است (۲۹). در این ساختار، یون‌های نیکل سایت‌های هشت‌وجهی را اشغال کرده و یون‌های آهن بین سایت‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی تقسیم می‌شوند. مکانیسم پیشنهادی سنتز به شرح زیر است: ابتدا مقادیر استوکیومتری نیترا نیکل و نیترا آهن در آب حل شده و اسید سیتریک به عنوان عامل سوخت و همچنین به عنوان کمپلکس اضافه می‌شود که با یون‌های نیکل و آهن کمپلکس پایدار فلز-سیترا تشکیل می‌دهد. این کمپلکس شدن اهمیت بالایی دارد زیرا منجر به توزیع یکنواخت یون‌های فلزی در مقیاس مولکولی شده و از رسوب‌دهی یا هسته‌زایی ناهمگن جلوگیری می‌کند. با حرارت دادن و تحت امواج فراصوت محلول، واکنش‌ها انجام شده و یون‌های فلزی درون شبکه سیترا به دام می‌افتند. با افزایش دما، واکنش‌هایی رخ می‌دهد که در آن نیتراها جزء آلی سیترا را اکسید می‌کنند و این واکنش گرماده به سرعت دمای بالا و موضعی ایجاد کرده که سبب هسته‌زایی و تبلور نانوذرات فریت نیکل می‌شود.



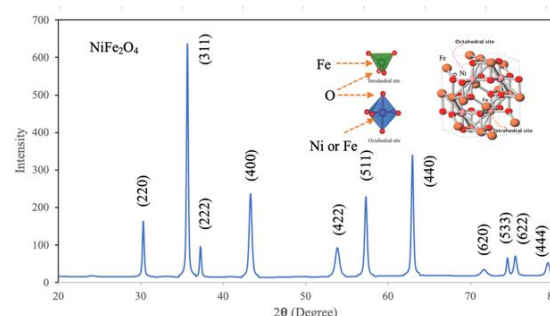
شکل ۱- فرایند سنتز نمونه فریت نیکل به روش ژل سیترا-نیترا و به کمک امواج فراصوت

آنگستروم است. این مقایسه، انبساطی در شبکه در نمونه تولید شده از طریق روش سیترا-نیترا به کمک امواج فراصوت را نشان می‌دهد. انحراف مشاهده شده در پارامتر شبکه در مقایسه با مقدار نظری ممکن است به کرنش داخلی در ساختار کریستالی نسبت داده شود. مقادیر کرنش محاسبه شده توسط روش ویلیامسون-هال نشان می‌دهد که این ریزکرنش می‌تواند نقش مهمی در اعوجاج شبکه ایفا می‌کند و به طور بالقوه منجر به انبساط سلول واحد می‌شود. علاوه بر کرنش، نقص‌های ساختاری ایجاد شده در هنگام فرآیند سنتز، مانند جای خالی‌ها، بین‌نشینی‌ها یا نایجایی‌ها، می‌توانند در اعوجاج شبکه نقش داشته باشند. این نقص‌ها، آرایش اتمی ایده‌آل را مختل کرده و فواصل بین اتمی را تغییر می‌دهند. علاوه بر موارد فوق وجود ناخالصی در ساختار بلور و یا تشکیل ترکیبات غیر استوکیومتری در محصول، می‌تواند منجر به تفاوت در پارامتر شبکه شود که بررسی این موارد نیاز به دستگاه‌های آنالیز پیشرفته مثل طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) دارد که انجام آنها در این تحقیق میسر نبود.



شکل ۳- (الف) اندازه بلورک‌های محاسبه شده با روش شرر، (ب) نمودار ویلیامسون-هال و (ج) نمودار نلسون-رایلی فریت نیکل کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد

اندازه بلورک محاسبه شده از طریق روش ویلیامسون-هال بیشتر از مقدار تخمین زده شده توسط فرمول شرر بود، زیرا فرمول شرر فقط پهن‌شدگی پیک‌های پراش اشعه ایکس را به دلیل اندازه بلورک در نظر می‌گیرد. در مقابل، رویکرد ویلیامسون-هال هم پهن‌شدگی ناشی از اندازه و هم پهن‌شدگی ناشی از کرنش را در نظر می‌گیرد و به طور مؤثر سهم میکروکرنش و اندازه بلورک را از هم جدا می‌کند. در نتیجه، روش ویلیامسون-هال اغلب اندازه ظاهری بلورک بزرگتری را نشان می‌دهد، زیرا پهن شدن پیک اضافی ناشی از اعوجاج شبکه و تنش‌های داخلی که معادله شرر از آنها صرف نظر می‌کند را اصلاح می‌کند.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ساخته شده

ثابت شبکه نیکل فریت (α) کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را می‌توان با معادله ۳ (۳۲) اندازه‌گیری کرد.

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (3)$$

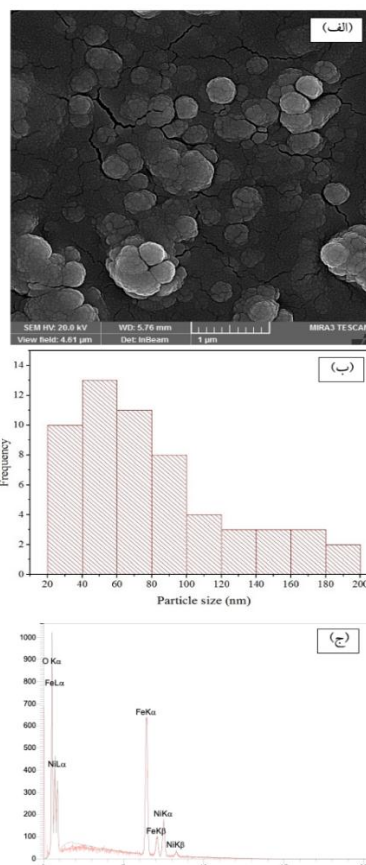
که در آن h ، k و l نشان دهنده شاخص‌های میلر مربوط به صفحات کریستالی و θ زاویه پراش است. با این وجود، برای اطمینان از تعیین دقیق پارامتر شبکه، مقدار اصلاح شده با استفاده از روش برون‌یابی نلسون-رایلی^۱، همانطور که در معادله ۴ (۳۳) توضیح داده شده است، محاسبه شد.

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (4)$$

در این رابطه θ زاویه پراش است و $F(\theta)$ تابع نلسون-رایلی می‌باشد. این رویکرد شامل رسم پارامترهای شبکه مشتق شده از پیک‌های پراش (که با استفاده از معادله ۳ محاسبه می‌شوند) در برابر تابعی خاص از زاویه پراش، $F(\theta)$ است. با برون‌یابی منحنی به $F(\theta) = 0$ ، می‌توان تخمین دقیق‌تری از پارامتر شبکه واقعی به دست آورد. این روش به طور مؤثر خطاهای سیستماتیک را که ممکن است ناشی از محدودیت‌های دستگاهی باشد، کاهش می‌دهد. شکل ۳ ج نمودارهای نلسون-رایلی را برای نمونه کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. ثابت شبکه ۸/۳۴۶۶ آنگستروم اندازه‌گیری شد. مقدار نظری این ساختار در فایل JCPDS شماره: ۰۱-۰۷۴-۲۰۸۱، ۸/۳۳۷۹

۲- بررسی ریز ساختاری

شکل ۴ تصویر SEM، هیستوگرام اندازه ذرات و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) از فریت نیکل سنتز شده را نشان می‌دهد. همانطور که در از شکل ۴ الف مشاهده می‌شود، ذرات دارای مورفولوژی کروی هستند و بیشتر آنها به صورت آگلومره هستند. در داخل آگلومره‌ها، نانوذرات زیادی وجود دارد. توزیع اندازه ذرات نمونه‌ها (شکل ۴ ب) نشان می‌دهد که بسیاری از ذرات اندازه‌هایی بین ۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر دارند. این طیف وسیع اندازه‌ها ناشی از آگلومره شدن ذرات است. تشکیل نانوذرات تجمع یافته یک پدیده مکرر در پودرهای حاوی ذرات نانو است. نانوذرات به دلیل مساحت سطح بالای خود، انرژی سطحی بالایی دارند. در نتیجه، برای کاهش انرژی سطحی خود، ذرات به یکدیگر می‌چسبند (۳۴).

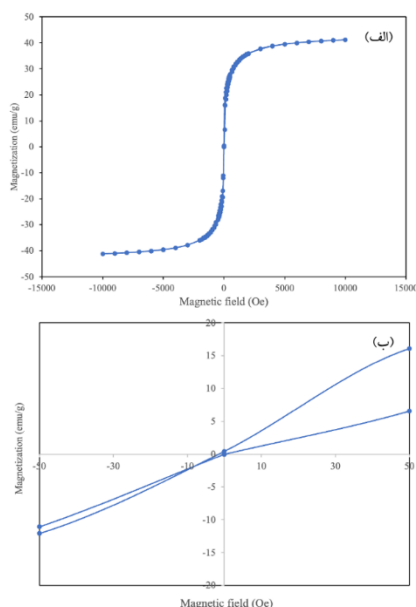


شکل ۴- (الف) تصویر SEM (ب) توزیع اندازه ذرات و (ج) آنالیز EDS منطقه‌ای از نمونه فریت نیکل ساخته شده.

آنالیز EDS (شکل ۴ ج) بر روی نمونه‌ها انجام شد تا ترکیب شیمیایی آنها بررسی شود. عناصر Fe، Ni و O در نانوذرات شناسایی شدند که مربوط به نیکل فریت می‌باشند. در آنالیز EDS ناخالصی از عناصر دیگر شناسایی نشد که خلوص نسبی مواد اولیه در ساخت نمونه‌های نیکل فریت را نشان می‌دهد.

۳- خواص مغناطیسی

خواص مغناطیسی نمونه فریت نیکل سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. واضح است که نمونه ویژگی‌های فری مغناطیسی را نشان می‌دهد. فری مغناطیس ناشی از برهمکنش‌های تبادلی پیچیده بین اتم‌های همسایه است. این برهمکنش‌ها باعث می‌شوند که گشتاورهای مغناطیسی زیرشبکه‌های مختلف در جهت‌های مخالف هم تراز شوند، اما به دلیل اندازه‌های نابرابر، کاملاً یکدیگر را خنثی نمی‌کنند. گزارش شده است که اشباع مغناطیسی (Ms) یک ماده فری مغناطیسی^۱ به پارامترهای خارجی (ریزساختاری) و داخلی (ترکیبی) بستگی دارد (۳۵). Ms نمونه سنتز شده حدود ۴۱/۵ emu/g اندازه گیری شد. این مغناطش، مجموع برداری گشتاورهای مغناطیسی از مکان‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی است. علاوه بر این، نمونه هیچ وادارندگی ندارد، به این معنی که بدون حضور میدان مغناطیسی خارجی، مغناطش خود را حفظ نمی‌کند، که به آن رفتار سوپرپارامغناطیسی^۲ می‌گویند. این پدیده یک رفتار مغناطیسی است که در نانوذرات فرومغناطیسی یا فری مغناطیسی مشاهده می‌شود، زمانی که اندازه دانه‌های آنها به زیر یک آستانه بحرانی می‌رسد. در این حالت، هر نانوذره مانند یک حوزه مغناطیسی واحد رفتار می‌کند. در نتیجه، این ماده در غیاب میدان مغناطیسی خارجی هیچ مغناطشی از خود نشان نمی‌دهد، اما هنگامی که یک میدان اعمال می‌شود، به شدت پاسخ می‌دهد (۳۶، ۳۷).



شکل ۵- ویژگی‌های مغناطیسی ذرات نیکل فریت در (الف) محدوده‌های وسیع و (ب) محدوده‌های باریک میدان‌های مغناطیسی.

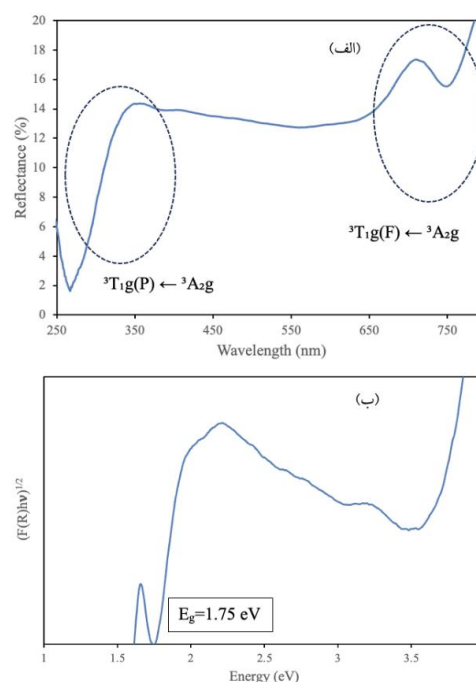
۴- خواص نوری

نانوپودرهای فریت اسپینل معمولاً نور را به طور گسترده پراکنده می‌کنند، که بررسی دقیق طیف جذب را دشوار می‌کند. برای مقابله با این مشکل، از طیف‌سنجی بازتاب پخشی استفاده شد. نتیجه DRS در شکل ۶ الف نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، دو ناحیه جذب در شکل قابل مشاهده است. یون‌های نیکل که ساختار الکترونیکی $3d^8$ دارند، گذارهای الکترونیکی مجاز d-d، به ویژه از حالت پایه A_{2g}^3 به حالت‌های برانگیخته $T_{1g}(F^3)$ و $T_{1g}(P^3)$ رخ می‌دهد. این گذارها باعث ایجاد دو منطقه جذب می‌شوند که تقریباً در ۳۴۰ نانومتر و ۶۹۸ نانومتر مشاهده می‌شوند. از رابطه ۵ برای ارتباط بازتاب پخشی با خواص جذب استفاده شد (۳۸).

$$F(R) = \frac{1-R}{2R} \quad (5)$$

که در آن R مقدار بازتاب مطلق و F(R) تابع بازتاب است. سپس، از معادله ۶ برای تعیین انرژی شکاف نوار نوری (Eg) استفاده شد (۳۹).

$$(F(R)h\nu)^n = k(h\nu - E_g) \quad (6)$$



شکل ۶- الف) آنالیز DRS و ب) شکاف باند انرژی نوری ذرات فریت سنتز شده

در این معادله، $h\nu$ نشان دهنده انرژی فوتون، k نشان دهنده یک ثابت وابسته به ماده و n برابر ۲ را برای گذارهای الکترونیکی مستقیم یا ۰/۵ برای گذارهای غیرمستقیم می‌باشد. رسم $(\alpha h\nu)^n$ به عنوان تابعی از انرژی تابشی ($h\nu$)، انرژی شکاف نوری را

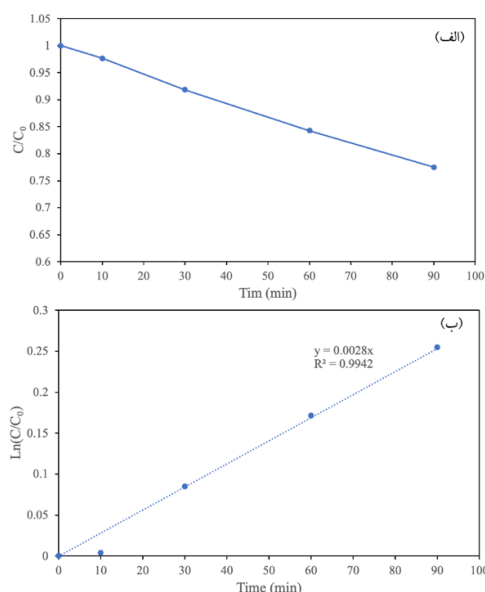
همانطور که در شکل ۶ ب نشان داده شده است، تخمین می‌زند. انرژی شکاف نوری حدود ۱/۷۵ الکترون-ولت تخمین زده شد که با نتایج گزارش شده در مقالات برای فریت نیکل مطابقت دارد (۴۰).

۵- خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها

شکل ۷ الف عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌ها را در فواصل زمانی مختلف نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، هنگامی که نور اعمال می‌شود، غلظت متیل اورانژ به تدریج با گذشت زمان کاهش یافت که قابلیت فوتوکاتالیستی فریت‌های نیکل تولید شده را تأیید می‌کند. پس از تابش نور، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند و حفره‌هایی در نوار ظرفیت باقی می‌گذارند. این جفت‌های الکترون-حفره در واکنش با مولکول‌های آب شرکت می‌کنند و رادیکال‌های آزاد واکنش‌پذیر تولید می‌کنند. سپس رادیکال‌های تولید شده به مولکول‌های رنگ آبی جذب شده روی سطح فوتوکاتالیست حمله می‌کنند و آنها را به محصولات بی‌ضرری مانند آب و دی اکسید کربن تجزیه می‌کنند. معادله ۷ مدل سینتیکی مرتبه اول (۴۱) را که برای فرآیند تخریب نوری اعمال شده است، توصیف می‌کند.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (7)$$

در این معادله، C_0 غلظت اولیه رنگ را نشان می‌دهد، در حالی که C غلظت باقی مانده پس از قرار گرفتن در معرض نور به مدت t ثانیه را نشان می‌دهد. رفتار تخریب از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند، همانطور که در شکل ۷ ب نشان داده شده است. سرعت سینتیکی فریت نیکل سنتز شده ۰/۰۰۲۸ بود.



شکل ۷- الف) عملکرد فوتوکاتالیستی و ب) منحنی سینتیک تخریب نوری نانوذرات

۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، مغناطش اشباع ۴۱/۵ emu/g را نشان دادند. محدوده اندازه ذرات در تصویر SEM وسیع و در محدوده ۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. نتایج DRS دو ناحیه جذب در ۳۴۰ نانومتر و ۶۹۸ نانومتر را نشان داد و انرژی شکاف نواری حدود ۱/۷۵ الکترون-ولت تخمین زده شد. نرخ سینتیکی تخریب رنگ متیل اورانژ توسط فریت نیکل سنتز شده تحت نور ۰/۰۲۸ بود.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش ها: علیرضا ضیایی؛
تحلیل داده ها و نتایج: علیرضا ضیایی، سید علی حسن زاده
تبریزی، علی صفار
نگارش نهایی: علیرضا ضیایی، سید علی حسن زاده تبریزی، علی
صفار، رضا ابراهیمی، مهدی امید

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

همانطور که مشاهده می شود، عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه ها با نیمه هادی های شناخته شده مانند اکسید تیتانیم و یا اکسید روی قابل مقایسه نیست، با وجود اینکه فریت نیکل دارای شکاف نواری باریک تری نسبت به این مواد است. این اختلاف به این دلیل می تواند باشد که فعالیت فوتوکاتالیستی نه تنها به اندازه شکاف نواری، بلکه به سایر عوامل حیاتی مانند نرخ نوترکیبی حامل بار، دینامیک انتقال بار و موقعیت نوارهای ظرفیت و رسانش نیمه هادی نیز بستگی دارد. اکسید تیتانیم، با وجود شکاف نواری وسیع تر، نرخ نوترکیبی حامل بار کمتر داشته و جفت های الکترون-حفره تولید شده توسط نور قدرت بیشتری دارند، که توانایی آن را در تولید گونه های واکنش پذیر برای تخریب رنگ افزایش می دهد. در مقابل، فریت تیتانیم باز ترکیب سریع تری از حامل های بار و مکان های فعال سطحی محدود دارد که باعث کاهش راندمان فوتوکاتالیستی آن می شود. بنابراین، این نیمه هادی های فریت باید با نیمه هادی های دیگر جفت شوند تا بر این نقاط ضعف غلبه کرد.

نتیجه گیری

در این تحقیق برای تولید نانوذرات مغناطیسی اسپینل فریت نیکل با استفاده از احتراق سل-ژل سیترا-نیترا همراه تحت امواج فراصوت استفاده شد. از روش های XRD، SEM و VSM برای تجزیه و تحلیل نمونه ها استفاده شد. ساخت فریت های اسپینل مکعبی با نتایج XRD تأیید شد. میانگین اندازه بلورک بر اساس روش شرر حدود ۲۸/۶ نانومتر و با انحراف معیار ۵/۱ نانومتر محاسبه شد. اندازه بلورک و کرنش تخمینی طبق فرمول ویلیامسون-هال به ترتیب ۳۵/۵ نانومتر و ۰/۰۶۵ درصد تعیین شد. ثابت شبکه ۸/۳۴۶۶ آنگستروم اندازه گیری شد که بزرگ تر از مقدار نظری گزارش شده در فایل استاندارد این ماده بود. طبق داده های VSM، نانوذرات نیکل فریت کلسینه شده در دمای

References

1. Zahoor I, Mushtaq A. Water pollution from agricultural activities: A critical global review. *Int J Chem Biochem Sci*. 2023;23(1):164-76.
2. Slama HB, Chenari Bouket A, Pourhassan Z, Alenezi FN, Silini A, Cherif-Silini H, et al. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. *Applied Sciences*. 2021;11(14):6255.
3. Emmanuel SS, Adesibikan AA, Opatola EA, Olawoyin CO. A pragmatic review on photocatalytic degradation of methyl orange dye pollutant using greenly biofunctionalized nanometallic materials: A focus on aquatic body. *Applied organometallic chemistry*. 2023;37(7):e7108.
4. Kataya G, Issa M, Badran A, Cornu D, Bechelany M, Jellali S, et al. Dynamic removal of methylene blue and methyl orange from water using biochar derived from kitchen waste. *Scientific Reports*. 2025;15(1):29907.
5. Akeremale OK. Adsorbents for purification of dye-contaminated wastewater: A review. *Journal of Chemical Reviews*. 2022;4(1).
6. Yue C, Chen L, Zhang H, Huang J, Jiang H, Li H, et al. Metal-organic framework-based materials: emerging high-efficiency catalysts for the heterogeneous photocatalytic degradation of pollutants in water. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2023;9(3):669-95.
7. Vaiano V, De Marco I. Removal of azo dyes from wastewater through heterogeneous photocatalysis and supercritical water oxidation. *Separations*. 2023;10(4):230.
8. Wenderich K, Mul G. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review. *Chemical reviews*. 2016;116(23):14587-619.
9. Li C-J, Wang J-N, Wang B, Gong JR, Lin Z. A

novel magnetically separable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanofiber with high photocatalytic activity under UV-vis light. *Materials Research Bulletin*. 2012;47(2):333-7.

10. Khokhar MF, Bangfan L, Abbas M, Yasar M, Abrar A, Shifeta NT, et al. Mechanistic insights and management approaches in photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using zinc ferrite nanoparticles. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2025;1-22.

11. Qin H, He Y, Xu P, Huang D, Wang Z, Wang H, et al. Spinel ferrites (MFe_2O_4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021;294:102486.

12. Manohar A, Chintagumpala K, Kim KH. Mixed Zn-Ni spinel ferrites: Structure, magnetic hyperthermia and photocatalytic properties. *Ceramics International*. 2021;47(5):7052-61.

13. Rosales-González O, Bolarín-Miró AM, Pedro-García F, Cortes-Escobedo CA, Barba-Pingarrón A, Sánchez-De Jesús F. Tuning the multiferroic properties of spinel nickel ferrite via zinc doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2025;36(14):833.

14. Singh V. An overview on recent trends of spinel ferrites (MFe_2O_4 : $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) synthesis and catalytic applications. *International Journal of New Chemistry*. 2025;12(3):283-317.

15. Tangcharoen T. Structural, Degree of Inversion, and Magnetron Number Studies on Fe^{3+} -Substituted MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}$, Cu , Zn) Spinel Powders: The Evidence for Local Site Exchange of Cation and Magnetization Increment. *physica status solidi (b)*. 2022;259(11):2200240.

16. George M, John AM, Nair SS, Joy P, Anantharaman M. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe_2O_4 powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006;302(1):190-5.

17. Shi Y, Ding J, Liu X, Wang J. NiFe_2O_4 ultrafine particles prepared by co-precipitation/mechanical alloying. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999;205(2-3):249-54.

18. Zhou J, Ma J, Sun C, Xie L, Zhao Z, Tian H, et al. Low-Temperature Synthesis of NiFe_2O_4 by a Hydrothermal Method. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(12):3535-7.

19. Bashir A, Matinise N, Sackey J, Kaviyarasu K, Madiba I, Kodseti L, et al. Investigation of electrochemical performance, optical and magnetic

properties of NiFe_2O_4 nanoparticles prepared by a green chemistry method. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2020;119:114002.

20. Ceylan A, Ozcan S, Ni C, Shah SI. Solid state reaction synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008;320(6):857-63.

21. Hassanzadeh Tabrizi SA. Synthesis, characterization, and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Particle Science and Technology*. 2022;8(2):79-85.

22. Hussain M, Alanazi MM, Abdelmohsen SA, Abdullah M, Ali M, Aman S, et al. Enhanced supercapacitive performance of FeAl_2O_4 nanoparticles with neodymium (Nd) doping by sonication method. *Jom*. 2024;76(6):3185-94.

23. Summer M, Tahir HM, Ali S, Abaidullah R, Mumtaz S, Nawaz S, et al. Bactericidal potential of different size sericin-capped silver nanoparticles synthesized by heat, light, and sonication. *Journal of Basic Microbiology*. 2023;63(9):1016-29.

24. Patil RP, Teli SB, Jadhav VD, Kamble PD, Garadkar KM. Magnetically separable NiFe_2O_4 nanoparticles: synthesis and photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024;35(1):84.

25. Ravina, Kumar S, Hashmi S, Srivastava G, Singh J, Quraishi A, et al. Synthesis and investigations of structural, surface morphology, electrochemical, and electrical properties of NiFe_2O_4 nanoparticles for usage in supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023;34(10):868.

26. Divakara S, Mahesh B, Jayanna B, Anil Kumar H. Photocatalytic degradation of crystal violet dye using honey mediated synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2025;18(1):2543931.

27. Kazi S, Inamdar S, sarnikar Y, Kamble D, Tigote R. Simple Co-precipitation synthesis and characterization of magnetic spinel NiFe_2O_4 nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*. 2023;73:448-54.

28. Koca FD, Şahin B. Green synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2025;55(8):977-83.

29. Naveed-Ul-Haq M, Hussain S. Pressure-induced structural, electronic, and magnetic evolution in cubic inverse spinel nife_2o_4 , an ab-initio study. *Applied Physics A*. 2022;128(1):30.

30. Kawsar M, Hossain MS, Bahadur NM, Ahmed S. Synthesis of nano-crystallite hydroxyapatites in different media and a comparative study for estimation of crystallite size using Scherrer method, Halder-Wagner method size-strain plot, and Williamson-Hall model. Heliyon. 2024;10(3):e25347.
31. Alam MK, Hossain MS, Bahadur NM, Ahmed S. A comparative study in estimating of crystallite sizes of synthesized and natural hydroxyapatites using Scherrer Method, Williamson-Hall model, Size-Strain Plot and Halder-Wagner Method. Journal of Molecular Structure. 2024;1306:137820.
32. Dolabella S, Borzì A, Dommann A, Neels A. Lattice strain and defects analysis in nanostructured semiconductor materials and devices by high-resolution X-ray diffraction: Theoretical and practical aspects. Small Methods. 2022;6(2):2100932.
33. Al-Gburi HHJ, Hassanzadeh-Tabrizi SA, Jabbarzare S. Production of CuO. 5ZnO. 5Fe₂O₄ Nanostructures as a Hyperthermia Agent for Cancer Healing. International Journal of Biomaterials. 2025;2025(1):7290633.
34. Zhai W, Zhou W, Nai SML, Wei J. Characterization of nanoparticle mixed 316 L powder for additive manufacturing. Journal of Materials Science & Technology. 2020;47:162-8.
35. Divya S, Sivaprakash P, Raja S, Muthu SE, Kim I, Renuka N, et al. Impact of Zn doping on the dielectric and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. Ceramics International. 2022;48(22):33208-18.
36. Xiao Y, Du J. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. Journal of Materials Chemistry B. 2020;8(3):354-67.
37. Muthukumaran T, Philip J. A review on synthesis, capping and applications of superparamagnetic magnetic nanoparticles. Advances In Colloid And Interface Science. 2024;334:103314.
38. Myrick ML, Simcock MN, Baranowski M, Brooke H, Morgan SL, McCutcheon JN. The Kubelka-Munk diffuse reflectance formula revisited. Applied Spectroscopy Reviews. 2011;46(2):140-65.
39. Makula P, Pacia M, Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. ACS Publications; 2018. p. 6814-7.
40. Benlembarek M, Salhi N, Benrabaa R, Boulahouache A, Trari M. Enhanced photocatalytic performance of NiFe₂O₄ nanoparticle spinel for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2023;48(24):8932-42.
41. Kumar KV, Porkodi K, Selvaganapathi A. Constrain in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. Dyes and Pigments. 2007;75(1):246-9.