



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Synthesis and Characterization of Iron-based Spinel Nanoparticles with different Coatings and their Ability in Photocatalytic Degradation of Methylene Blue

Felora Heshmatpour*^{ORCID}, Fatemeh sadat seyed Atashi

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 24/Oct/2022

Revised: 05/Dec/2022

Accepted: 11/Dec/2022

Keywords:

Nano composite, combustion sol-gel, co-precipitation, advanced oxidation process, photocatalyst.

ABSTRACT

In this research, nanoparticles of NiFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ were synthesized respectively by combustion sol-gel method, co-precipitation and two nanocomposite samples by physical mixing method. For the characterization of nanoparticles from Fourier transform infrared (FT-IR) analysis, X-ray diffraction pattern (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), vibrating sample magnetometer (VSM), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) and porosimetry measurements. Adsorption and desorption have been used with BET. The results show that the synthesized particles are nanoscale and the absorption process takes place inside the holes. Also, the advanced oxidation process (AOP) was evaluated using photocatalyst for nanoparticles and the best performance was $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ nanocomposite with saturation magnetism (emu/g) of 65.88 with It showed a destruction of 95%.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28796.2112>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: heshmatpour@kntu.ac.ir

How to cite this article: Heshmatpour, F. & seyed atashi, F. S. (2023). Synthesis and characterization of iron-based spinel nanoparticles with different coatings and their ability in photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Chemistry*, 18(68), 9-28. (in Persian)

سنتز و مشخصه یابی نانو ذرات اسپینلی پایه آهن با پوشش های مختلف و بررسی

توانایی آنها در تخریب فتوکاتالیستی متیلن آبی

فلورا حشمت پور*، فاطمه سادات سید آتشی

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۸/۰۲ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۹/۱۴ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۹/۲۰

چکیده

در این پژوهش نانو ذرات $TiO_2-Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ ، $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ ، $NiFe_2O_4$ و $TiO_2-Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4-rGO$ به ترتیب به روش سل-ژل احتراقی، هم سوبی و دو نمونه نانو کامپوزیت به روش اختلاط فیزیکی سنتز شدند. برای مشخصه یابی نانوذرات از آنالیزهای تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، طیف سنجی بازتابی (DRS) و اندازه گیری تخلخل سنجی جذب و واجذب با BET استفاده شده است. نتایج نشان می دهد که ذرات سنتز شده در مقیاس نانو می باشند و فرایند جذب در داخل حفرات صورت می گیرد. همچنین فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOP¹) با استفاده از فتوکاتالیست برای نانو ذرات مورد ارزیابی قرار گرفت و بهترین عملکرد را نانو کامپوزیت $TiO_2-Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4-rGO$ با مغناطیس اشباع $65/88$ (emu/g) و درصد تخریب ۹۵٪ نشان داد.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت، سل-ژل احتراقی، هم سوبی، فرایند اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست.

۱- مقدمه

امروزه فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه نانو کاتالیست ها به عنوان یکی از مؤثرترین روش های تصفیه پیشنهاد شده است [۱] و [۲]. این روش مبتنی بر تولید اکسنده بسیار قوی رادیکال هیدروکسیل است که قادر است گستره وسیعی از آلاینده ها را به سرعت تخریب کند و یا تولید مواد واسطه قابل تخریب به روش زیستی نماید [۳ و ۴]. از روش های اکسیداسیون پیشرفته می توان به اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن (uv/H_2O_2) [۵] فرآیند فنتون [۶ و ۷]، فتوفنتون [۸ و ۹]، ازن زنی [۱۰-۱۲] و استفاده از فتوکاتالیست [۱۳ و ۱۴] اشاره کرد. در تخریب فتوکاتالیستی، فتوکاتالیست که یک نیمه هادی ویژه می باشد تحت تابش نور (UV/مرئی) برانگیخته شده و رادیکال های آزاد تشکیل می شود که سبب تخریب آلاینده می گردد [۱۵-۱۷]. در میان نیمه هادی های مختلف که کاربرد فتوکاتالیستی دارند دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل پایداری حرارتی، مقاومت در برابر واکنش های شیمیایی و خوردگی، غیر سمی بودن و شکاف انرژی مناسب که با نورفرابنفش برانگیخته می گردد بسیار مورد توجه است [۱۸-۲۰]. اما از معایب آن می توان به بازده پایین، کمبود استفاده از نور مرئی جداسازی سخت اشاره کرد. اسپینل از جمله

¹ Advanced Oxidation Process (AOP)

مواد مغناطیسی می باشد که ضمن خاصیت مغناطیسی دارای شکاف انرژی باریک است [۲۴-۲۱]. بنابراین با این روش علاوه بر جداسازی آسان از محیط های آبی می توان این نانو ذرات را دوباره بازیافت و پس از فراوری مجدداً مورد استفاده قرار داد همچنین با کاهش سرعت باز ترکیب الکترون-حفره سبب بهبود خاصیت فتوکاتالیستی می گردد [۲۷-۲۵]. پژوهش های گوناگونی بروی TiO_2 ، اسپینل، روش های بهبود آنها و... انجام شده است. دجلی و همکاران فتوکاتالیست TiO_2/Fe_3O_4 را از طریق فرایند سل-ژل سنتز کردند و عملکرد فتوکاتالیستی آن را جهت حذف کروم (VI) مورد بررسی قرار دادند [۲۸]. زو و همکارانش نانو کامپوزیت $ZnFe_2O_4/CPVC$ را در طی سه مرحله سنتز کردند. مرحله اول سنتز $ZnFe_2O_4$ از طریق فرآیند سل-ژل مرحله دوم جذب CPVC محلول در تتراهیدروفوران توسط نانو ذرات $ZnFe_2O_4$ برای تشکیل نانو کامپوزیت $ZnFe_2O_4 / CPVC$ ؛ و مرحله سوم کلرزدایی CPVC از نانو کامپوزیت با اعمال حرارت. فعالیت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت مذکور جهت تخریب کروم (VI) تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت [۲۹]. دینگ و همکاران نانو کامپوزیت $ZnFe_2O_4$ ترکیب شده با گرافیت را توسط فرآیند سولوترمال سنتز کردند. در این کار از پلی وینیل پیرولیدین به عنوان منبع کربن استفاده شد. این نانو کامپوزیت عملکرد بهتری را نسبت به نمونه $ZnFe_2O_4$ نشان داد [۳۰]. همچنین گرافن با داشتن خواص الکترونیکی، فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد به عنوان یکی از مواد پیشرو در زمینه علم نانو مطرح می باشد. مطالعات صورت گرفته بر روی این ماده نشان می دهد که این ماده ویژگی های انتقال الکترون بسیار خوبی دارد و قابلیت حرکت الکترون در این ماده بالا می باشد. از کاهش گرافن ساختار جدیدی به وجود می آید که بسته به شرایط و روش کاهش می تواند مقادیر متفاوتی از اکسیژن را در اختیار داشته باشد. از این رو گروه های مختلف تلاش کردند که کامپوزیت های دو یا چند جزئی این مواد را در کنار یکدیگر بکار ببرند. زیرا کامپوزیت کردن مواد باعث افزایش کارایی مواد می گردد. این افزایش کارایی از جنبه های متفاوتی مورد ارزیابی قرار می گیرد کامپوزیت کردن می تواند بسته به نوع مواد و ترکیب ها باعث افزایش سطح ویژه، افزایش فصل مشترک بین فازها و افزایش بازده فتوکاتالیستی از طریق به تعویق افتادن بازترکیب الکترون-حفره گردد. یانگ و همکاران کامپوزیت rGO^1 - $ZnFe_2O_4$ با قابلیت جداسازی مغناطیسی را به روش اولتراسونیک تهیه کردند. کامپوزیت تهیه شده جهت فرایند AOP از طریق فتوفنتون بکار برده شد و عملکرد خوبی در تخریب آلاینده از خود نشان داد [۳۱]. وانگ و همکاران نانو کامپوزیت rGO - $MoSe_2/g-C_3N_4$ را به روش هیدروترمال سنتز کردند. نانو کامپوزیت مذکور راندمان ۹۷/۴ درصد را برای تخریب رودامین B نشان داد. نانوصفحات rGO می توانند به عنوان کانال های انتقال و جداسازی کارآمد برای جفت های الکترون-حفره بین $MoSe_2$ و $g-C_3N_4$ عمل کنند که از طریق پاسخ جریان نوری و آنالیز EIS تأیید شد [۳۲]. در این پژوهش نانو ذرات $NiFe_2O_4$ ، $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ ، $TiO_2-Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ و $TiO_2-Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4-rGO$ ب^۲ه ترتیب به روش سل-ژل خود

¹ Reduced Graphene Oxide

احتراقی، همرسوبی و دو نمونه نانو کامپوزیت به روش اختلاط فیزیکی سنتز شدند. پس از آن مشخصه یابی شدند و خواص نوری و مغناطیسی آنها مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت به منظور تخریب فتوکاتالیستی متیلن آبی^۱ (MB) بکار برده شدند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش، دارای خلوص آزمایشگاهی و از نظر تجاری در دسترس بودند. این مواد شامل آهن (III) نیترات ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، روی (II) نیترات ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نیکل (II) نیترات ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سیتریک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اولئیک اسید ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)، آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH)، متانول (CH_3OH)، اکسید گرافن کاهش یافته و گاز آرگون می‌باشند که از کمپانی مرک خریداری شدند.

در این پژوهش برای سنتز نانو ذرات مورد نظر از روش‌های مختلفی استفاده شده است. در جدول ۱- نام مخفف نمونه‌ها به همراه روش‌های سنتز آورده شده است و در ادامه به تفصیل روش‌های سنتز توضیح داده شده است.

جدول ۱- نام مخفف و روش‌های سنتز نانو ذرات

نام نمونه سنتز شده	نام مخفف	روش سنتز
NiFe_2O_4	NF	سل-زل احتراقی
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ZNF	همرسوبی
$\text{TiO}_2\text{-Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	T-ZNF	اختلاط فیزیکی
$\text{TiO}_2\text{-Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$	T-ZNF-rGO	اختلاط فیزیکی

۲-۲- دستگاه‌ها

به منظور تجزیه و شناسایی پیوندها از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل (shimadzo, FT-IR) (IR1650 spectrophotometer, japan) استفاده شد و طیف مادون قرمز در محدوده ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} ثبت گردید. همچنین به منظور آنالیز ریز ساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (شرکت LEO مدل ESEM Philips XL30)، برای بررسی شرایط فازی و تعیین خواص بلوری با دستگاه مدل STOE STADI Diffractometer، گستره زاویه $0 \leq \theta \leq 80$ ولتاژ 40 Kv، جهت اندازه گیری گاف انرژی از طیف سنج UV-Vis (شرکت Agilent مدل Carry60)، سطح ویژه با هم دما جذب و واجذب نیتروژن با روش BET دستگاه ASAP2010 و مغناطیس ارتعاشی (VSM) توسط شرکت مغناطیس دقیق کویر، با میدان مغناطیسی حداکثر 10 KOe، ترازو مدل ELECTRONIC BALANCE HR 120i با حساسیت 0.0001 gr و دقت چهار رقم اعشار استفاده شد. در نهایت برای سنجش فعالیت فتوکاتالیستی از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل UNICO 2800 استفاده شد.

¹ Methylene blue

۲-۳- روش آزمایش**۲-۳-۱- سنتز نمونه NF**

۳/۶۵ گرم (۱۹ میلی مول) سیتریک اسید، ۱/۴۵ گرم (۶ میلی مول) آهن (III) نیترات و ۱/۱۰ گرم (۶ میلی مول) نیکل (II) نیترات در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند. به منظور ثابت ماندن pH این محلول (sol) (≈ 7) مقداری آمونیوم هیدروکسید (۲۵٪) به سیستم اضافه گشت. محلول در دمای 80°C به مدت یک ساعت همزده شد پس از آن محلول به یک ظرف مسطح منتقل شد و تا زمانی که تمام ژل ها به خاکستر تبدیل شدند حرارت دادن ادامه یافت. سپس نمونه در دمای 120°C خشک و در نهایت در کوره با دمای 850°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

۲-۳-۲- سنتز نمونه ZNF

۲/۴۲ گرم (۱۰ میلی مول) آهن (III) نیترات، ۰/۳۸ گرم (۲ میلی مول) روی (II) نیترات و ۰/۳۶ گرم (۲ میلی مول) نیکل (II) نیترات در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند. به کمک سود pH روی ۱۳ تنظیم شد. محلول چند دقیقه همزده شد و سپس مقدار کمی اولئیک اسید افزوده و به مدت یک ساعت در دمای 90°C حرارت داده شد. سپس نمونه در دمای 120°C خشک و در نهایت در کوره با دمای 450°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

۲-۳-۳- سنتز نمونه T-ZNF

۰/۲ گرم (۲ میلی مول) TiO_2 و ۰/۲ گرم (۰/۸ میلی مول) $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در ۵۰ میلی لیتر متانول حل شدند. محلول برای ۶۰ دقیقه همزده شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه اولتراسونیک گشت. در نهایت محلول بدست آمده در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۳-۴- سنتز نمونه T-ZNF-rGO

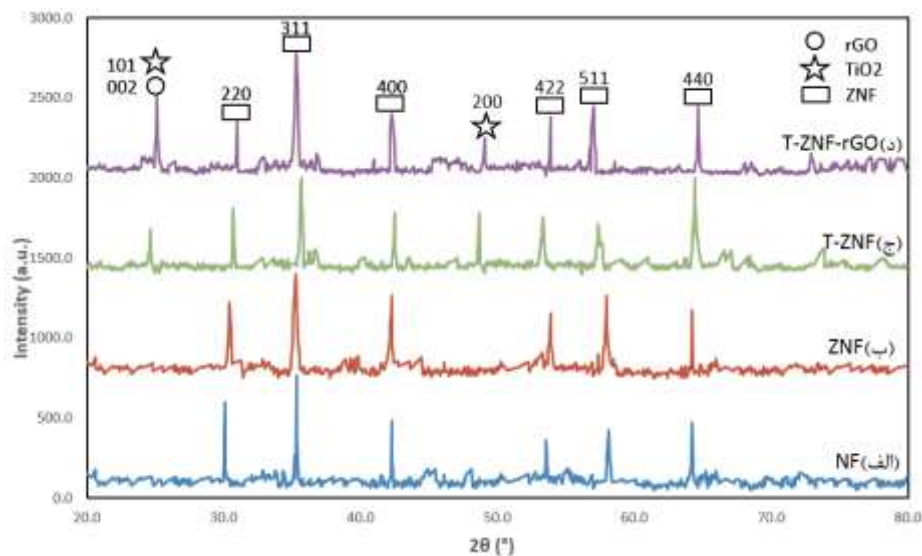
۰/۲۴ گرم (۰/۸ میلی مول) نمونه T-ZNF در ۳۰۰ میلی لیتر محلول اکسید گرافن کاهش یافته (0.26 mg/1 ml) حل شد. سوسپانسیون حاصل ۲۰ دقیقه همزده شد و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای 50°C اولتراسونیک گشت. در نهایت محلول در دمای 90°C خشک شد.

لازم به ذکر است در تمام نمونه های سنتز شده از آب مقطر مورد استفاده اکسیژن زدایی شده است.

۳- بحث و نتیجه گیری**۳-۱- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)**

در شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های الف (NF)، ب (ZNF)، ج (T-ZNF) و د (T-ZNF-rGO) نمایش داده شده است. برای نمونه NF در شکل ۱- الف پیک ها در زاویه های 30° ، 35° ، 43° ، 53° ، 57° و 64° مشاهده می شود. با مقایسه این الگو با

کارت استاندارد (JCPDS: 86-2.267) تشکیل فریت با ساختار اسپینل مورد تأیید قرار گرفت [۳۳ و ۳۴] در شکل ۱-ب الگوی مربوط به نمونه ZNF آورده شده است. پیک‌ها در زاویه های ۲۹، ۳۵، ۴۳، ۵۳، ۶۴ و ۷۲ مشاهده می‌شود که این الگو با کارت استاندارد (JCPDS 53-0278) همخوانی دارد [۳۵] همچنین الگوی مربوط به نمونه T-ZNF در شکل ۱-ج نشان داده شده است که ضمن مشاهده پیک‌های مربوط به ZNF همچنین در زاویه‌های ۲۵ و ۴۸ پیک‌های مربوط به TiO_2 مشاهده می‌گردد که با شماره کارت استاندارد (JCPDS 21-1272) مطابقت دارد [۳۶-۳۹]. در شکل ۱-د که برای نمونه T-ZNF-rGO می‌باشد ضمن مشاهده پیک‌های مربوط به ZNF و TiO_2 پیک مربوط به rGO هم در زاویه ۲۵ (JCPDS No.22e1012) مشاهده می‌گردد. باریکتر شدن و افزایش شدت پیک‌ها در نمونه T-ZNF-rGO نشانه رشد بلور و درجه تبلور است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های NF(الف)، ZNF(ب)، T-ZNF(ج) و T-ZNF-rGO(د)

با استفاده از الگوی XRD و با کمک معادله شرر^۱ (رابطه ۱) می‌توان میانگین بلورک مورد آزمایش را بدست آورد. همچنین با روابط ۲ و ۳ نیز به ترتیب می‌توان پارامتر شبکه و حجم سلول واحد را محاسبه کرد.

$$\text{رابطه ۱} \dots\dots\dots D=0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad [۴۰ \text{ و } ۴۱]$$

$$\text{رابطه ۲} \dots\dots\dots a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad [۴۲]$$

$$\text{رابطه ۳} \dots\dots\dots V_{\text{cell}} = a^3 \quad [۴۲]$$

که D اندازه ذره، θ زاویه پراش، λ طول موج لامپ پرتو ایکس، β تمام عرض پیک در نصف ماکزیمم شدت، h ، k و l مشخصه‌های میلر و a پارامتر شبکه است. در جدول ۲- میانگین بلورک، میانگین پارامتر شبکه و حجم سلول نمونه‌های سنتز شده آورده شده است.

^۱ Scherer Equation

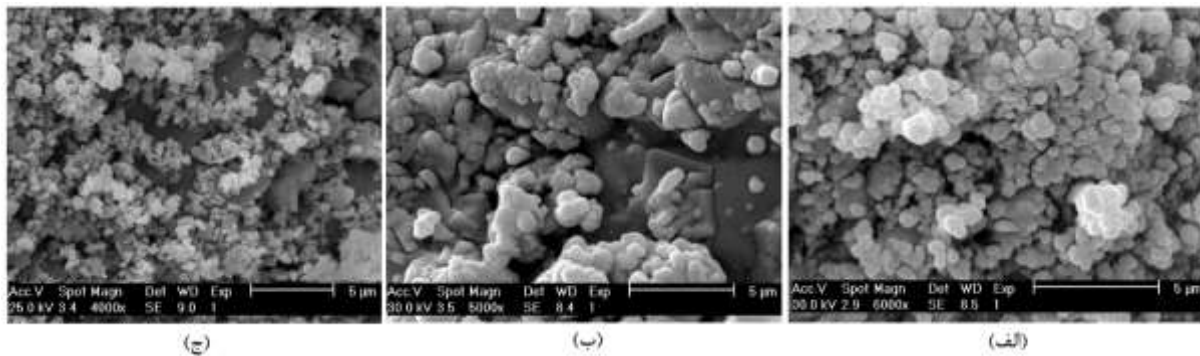
جدول ۲- میانگین بلورک، میانگین پارامتر شبکه و حجم سلول نمونه های سنتز شده

نام نمونه	میانگین بلورک (nm)	میانگین پارامتر شبکه a=b=c	حجم سلول
NF	۶۰/۹	۸/۴۱۱	۵۹۵
ZNF	۴۲/۳	۸/۱۳۳	۵۳۷/۹
T-ZNF	۴۷/۵	۸/۱۷۹	۵۴۷/۱
T-ZNF-rGO	۵۳/۸	۸/۳۵۸	۵۸۳/۸

میانگین بلورک برای نمونه های (NF (60.9 nm)، ZNF (42.3 nm)، T-ZNF (47.5 nm) و T-ZNF-rGO (53.8 nm) می باشد. همانطور که مشاهده می گردد میانگین بلورک با میکس کردن اسپینل کاهش می یابد. در واقع می توان اینگونه بیان کرد که با ایجاد ساختار میکس اسپینل یعنی افزودن کاتیونی با شعاعی متفاوت از اندازه جایگاه کاتیونی به واسطه ایجاد اعوجاج در شبکه میانگین بلورک کاهش می یابد. همچنین میانگین بلورک در نمونه T-ZNF در مقایسه با نمونه ZNF افزایش یافته است. که علت آن را می توان به افزودن جزء دوم TiO_2 نسبت داد. با توجه به ماهیت آمورف اکسید گرافن کاهش یافته اندازه کریستالی برای این ماده به تنهایی کاربردی ندارد و میانگین بلورک مربوط به دو جزء دیگر می باشد و گونه های کربنی تنها موجب تغییر میانگین بلورک ها شدند. میانگین پارامتر شبکه برای نمونه های (NF (۸/۴۱۱)، ZNF (۸/۱۳۳)، T-ZNF (۸/۱۷۹) و T-ZNF-rGO (۸/۳۵۸) می باشد. همانطور که مشاهده می گردد مقدار پارامتر شبکه در نمونه ZNF کمتر از نمونه NF می باشد. که دلیل آن را می توان به جایگزین شدن کاتیون نیکل با کاتیون روی با شعاع یونی کمتر در موقعیت چهار وجهی و هشت وجهی نسبت داد. کاهش پارامتر شبکه در نمونه T-ZNF-rGO نسبت به نمونه NF را می توان به افزایش یون های Fe^{3+} در محل هشت وجهی نسبت داد. حجم سلول برای نمونه های (NF (۵۹۵)، ZNF (۵۳۷/۹)، T-ZNF (۵۴۷/۱) و T-ZNF-rGO (۵۸۳/۸) در محل هشت وجهی نسبت داد. حجم سلول نیز با توجه به رابطه ۳ متناسب با پارامتر شبکه است و همانطور که مشاهده می گردد کمترین پارامتر شبکه متعلق به نمونه ZNF می باشد و به طبع آن کمترین حجم سلول نیز برای این نمونه می باشد [۴۳].

۳-۲- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

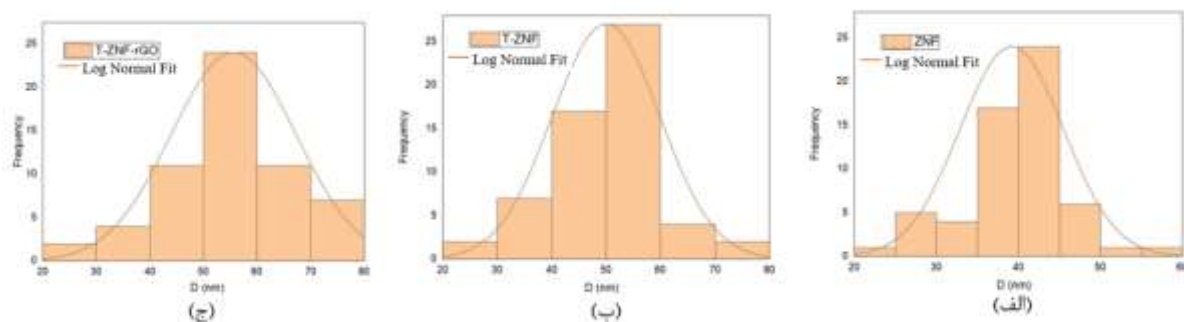
جهت بررسی ریز ساختار ذرات از تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد که تصاویر نمونه های ZNF، T-ZNF و T-ZNF-rGO در شکل ۲- (الف-ج) نشان داده شده است. در شکل ۲-الف نانو ذرات نمونه ZNF با شکل کروی و توزیع اندازه نزدیک به هم نشان داده شده است. همچنین سطح نانو ذرات T-ZNF در شکل ۲-ب قابل مشاهده است. این نمونه به دلیل غیر مغناطیسی بودن TiO_2 دارای تجمع کمتر می باشد [۴۴]. در شکل ۲-ج تصاویر مربوط به نانو ذره T-ZNF-rGO آورده شده است. ورقه های rGO همانند پله قرار گرفتند و نانو ذرات بر روی آن از طریق اتصالات اکسیژن با یون های فلزی تثبیت شده اند [۴۳].



شکل ۲- تصاویر SEM نمونه‌های الف) ZNF، ب) T-ZNF، ج) T-ZNF-rGO

به منظور تحلیل دقیق‌تر میانگین بلورک از نرم افزار دیجی مایزر استفاده گردید. در این نرم افزار اندازه ذرات با استفاده از مقیاس‌هایی که روی تصاویر SEM وجود دارد تخمین زده می‌شود [۴۵].

اندازه ذرات برای نمونه‌های (ZNF (39 nm)، T-ZNF (49 nm)، T-ZNF-rGO (55 nm) تخمین زده شد. مقایسه میانگین بلورک اندازه گیری شده حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) که در جدول ۲- آمده است با تحلیل تصاویر SEM که در شکل ۳- آمده است هماهنگی مطلوبی دارد و در حد هم می‌باشند [۴۶ و ۴۷].

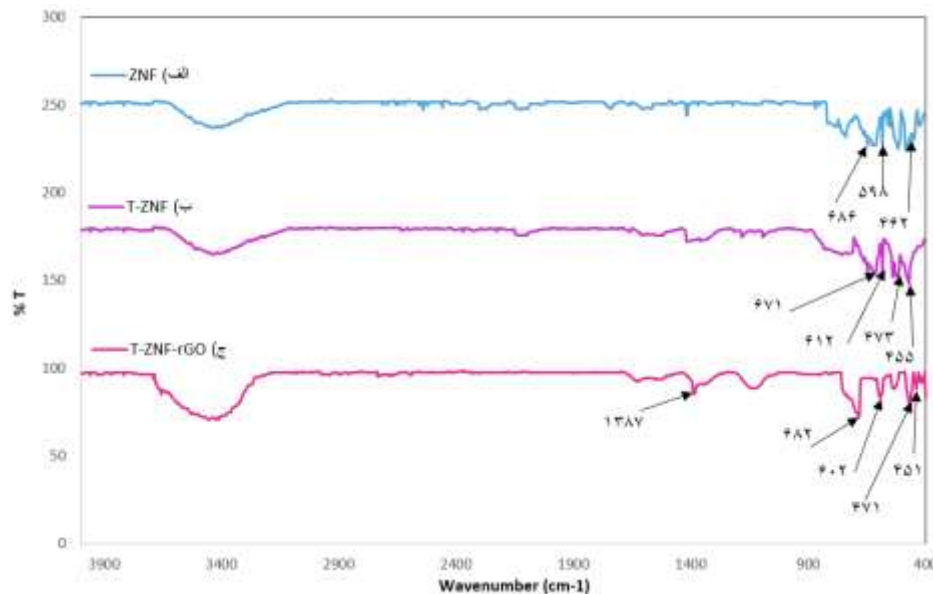


شکل ۳- توزیع میانگین بلورک نمونه‌های الف) ZNF، ب) T-ZNF، ج) T-ZNF-rGO محاسبه شده از تصاویر SEM

۳-۳- طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

برای اطمینان از تشکیل پیوندهای موجود در ساختار طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه گرفته شد. در شکل ۴- طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه برای نمونه‌های الف) ZNF و ب) T-ZNF (ج) T-ZNF-rGO آورده شده است. بطور کلی، در طیف مادون قرمز فریت‌های مکعبی دو ناحیه جذب وجود دارد که مربوط به جایگاه‌های A (حفره‌های چهار وجهی) در محدوده 800 cm^{-1} - 500 cm^{-1} و B (حفره‌های هشت وجهی) در محدوده 450 cm^{-1} - 300 cm^{-1} است. محدوده فرکانس جذب وابسته به جرم کاتیون و قدرت پیوند بین کاتیون و اکسیژن است. همچنین نوارهای ارتعاشی موجود در محدوده پایینتر از 400 cm^{-1} به دلیل محدودیت اندازه گیری دستگاه به کار برده شده در طیف‌ها دیده نمی‌شوند. شکل ۴- الف متعلق به نمونه ZNF است که ارتعاشات کششی در

ناحیه 462 cm^{-1} ، 598 cm^{-1} ، 686 cm^{-1} به ترتیب مربوط به Zn-O ، Ni-O و Fe-O می باشند. همچنین شکل ۴-ب متعلق به نمونه T-ZNF است. که قله های مربوط به نواحی 455 ، 612 و 671 متعلق به ZNF و ناحیه 473 متعلق به ارتعاش کششی Ti-O است. در شکل ۴-ج نیز که متعلق به نمونه T-ZNF-rGO می باشد قله های مشاهده شده در نواحی 451 ، 471 ، 602 و 682 متعلق به نمونه T-ZNF است و همچنین نوار در ناحیه 1378 مربوط به ارتعاش صفحات اکسید گرافن کاهش یافته است [۴۸ و ۳۵].



شکل ۴- طیف FT-IR نمونه های الف) ZNF، ب) T-ZNF، ج) T-ZNF-rGO

۴-۳- تخلخل سنجی

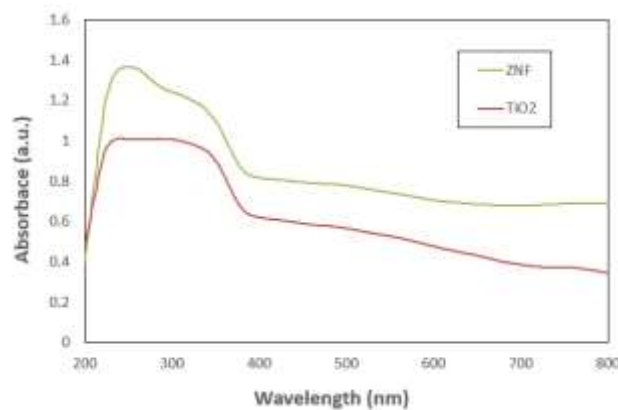
در جدول ۳- داده های حاصل از نمودار جذب و واجذب نیتروژن BET آورده شده است. مساحت سطح برای نمونه های $\text{ZNF}(98 \text{ m}^2.\text{g}^{-1})$ ، $\text{T-ZNF}(145 \text{ m}^2.\text{g}^{-1})$ و $\text{T-ZNF-rGO}(183 \text{ m}^2.\text{g}^{-1})$ است. سطح ویژه در نمونه T-ZNF-rGO از همه بزرگتر است که علت آن را می توان به حضور بستر rGO نسبت داد. از سوی دیگر حجم حفرات برای نمونه های $\text{ZNF}(0.11 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1})$ ، $\text{T-ZNF}(0.16 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1})$ و $\text{T-ZNF-rGO}(0.22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1})$ است. حجم حفرات در نمونه T-ZNF-rGO در مقایسه با دو نمونه T-ZNF و ZNF بیشتر است و با توجه به این نکته که این نمونه درصد تخریب بالاتری هم داشت بنابراین می توان دریافت که فرایند جذب در داخل حفرات صورت پذیرفته است. [۴۹ و ۵۰].

جدول ۳ داده‌های حاصل از BET برای نمونه‌های ZNF، T-ZNF و T-ZNF-rGO

نام ماده	مساحت سطح ($m^2.g^{-1}$)	حجم حفره ($cm^3.g^{-1}$)
ZNF	۹۸	۰/۱۱
T-ZNF	۱۴۵	۰/۱۶
T-ZNF-rGO	۱۸۳	۰/۲۲

۳-۵- طیف سنجی بازتابی

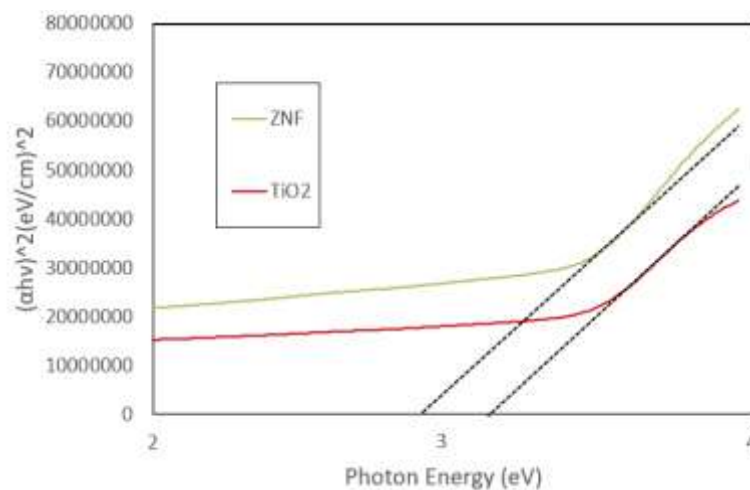
از نمونه های ZNF و TiO_2 در ابتدا طیف جذبی فرابنفش-مرئی گرفته شده است که در شکل ۵- مشاهده می‌شود.

شکل ۵- طیف جذبی فرابنفش-مرئی نمونه های ZNF و TiO_2

برای محاسبه شکاف انرژی با استفاده از رابطه ۴ نمودار معروف به تاک رسم شده و با رسم مماس آن شکاف انرژی پیدا شد. که در شکل ۶- مقدار شکاف انرژی نمونه های ZNF و TiO_2 آورده شده است.

رابطه ۴: $\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n [\Delta 1]$

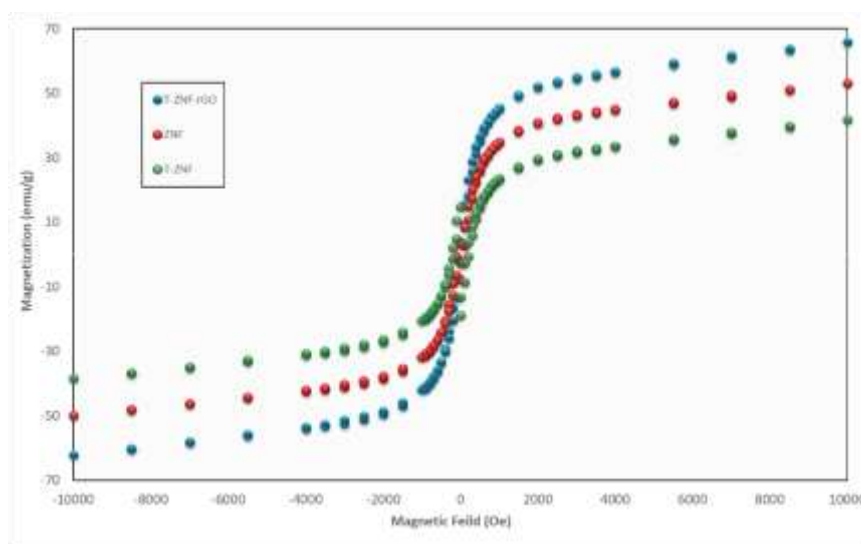
در رابطه ۴ ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس، A جذب و n برای انتقال مستقیم برابر ۲ است. نمونه‌های TiO_2 و ZNF دارای شکاف انرژی مستقیم می‌باشند [۵۱].

شکل ۶- مقدار شکاف انرژی نمونه ها با رنگ نمودار سبز (ZNF و قرمز) TiO_2

شکاف انرژی در فعالیت فتوکاتالیستی بسیار تأثیر گذار می باشد. همانطور که در شکل ۵- مشاهده می گردد مقدار شکاف انرژی نمونه ZNF(2.9 eV) و TiO_2 (3.2eV) به دست آمده است. (مقدار شکاف انرژی برای توجیح مکانیسم واکنش تخریب مورد استفاده قرار می گیرد که در قسمت مربوطه به تفصیل توضیح داده شده است). [۵۲].

۳-۶- مغناطیس سنجی ارتعاشی

به منظور بررسی ویژگی های مغناطیسی نمونه های تهیه شده آنالیز مغناطیس سنج ارتعاشی روی نمونه ها انجام شد. نمودار حاصل از این آنالیز در شکل ۷- آورده شده است. در نمونه T-ZNF مقدار مغناطیس به علت افزودن جزء غیر مغناطیس TiO_2 کاهش یافته است. حضور rGO در نمونه T-ZNF-rGO سبب کاهش مولی مقدار TiO_2 می شود و همین امر سبب افزایش مقدار مغناطیس سنج ارتعاشی می گردد [۵۲].



شکل ۷- منحنی مغناطیس مربوط به نمونه ها با رنگ نمودار آبی (T-ZNF-rGO، قرمز) ZNF، سبز) T-ZNF

داده های حاصل از منحنی مغناطیس شکل ۶- در جدول ۴- آمده است. مقادیر Ms برای نمونه (ZNF (53.15 emu/g, 41/76) و T-ZNF emu/g) و T-ZNF-rGO (65/88 emu/g) است. که بیشترین مقدار مربوط به نمونه T-ZNF-rGO است که دلیل آن در بالا توضیح داده شده است.

جدول ۴- مقادیر مغناطیس اشباع نمونه ها	
Ms(emu/g)	نمونه
۵۳/۱۵	ZNF
۴۱/۷۶	T-ZNF
۶۵/۸۸	T-ZNF-rGO

۳-۷- بررسی خاصیت فتوکاتالیستی

عملکرد فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های NF، ZNF، ZNF، T-ZNF و T-ZNF-rGO جهت حذف متیلن آبی مورد ارزیابی قرار گرفت. برای دستیابی به شرایط بهینه با تغییر پارامترهای pH، مقدار وزنی فتوکاتالیست و غلظت آلاینده آزمون تخریب فتوکاتالیستی بر روی نمونه NF انجام گردید. ابتدا محلول با غلظت مورد نظر از رنگ متیلن آبی تهیه و توسط محلول‌های HCl (۰/۱ مولار) و NaOH (۰/۱ مولار) pH مورد نظر تنظیم شد. سپس مقدار مشخص از فتوکاتالیست اضافه و توسط حمام فراصوت در داخل محلول پخش شد. قبل از تابش نور به محلول حاوی فتوکاتالیست، جهت برقراری تعادل جذب-واجذب بین متیلن آبی و ذرات فتوکاتالیست، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی بر روی همزن قرار گرفت. سپس نمونه تحت تابش منبع نور UV قرار گرفت. در فواصل زمانی مشخص و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در هر مرحله ۵ cc از محلول جهت انجام طیف سنجی مرئی-فرابنفش و تعیین مقدار شدت قله، برای تعیین میزان تخریب متیلن آبی نمونه برداری شده و پس از انجام طیف سنجی به ظرف محلول بازگردانده شد.

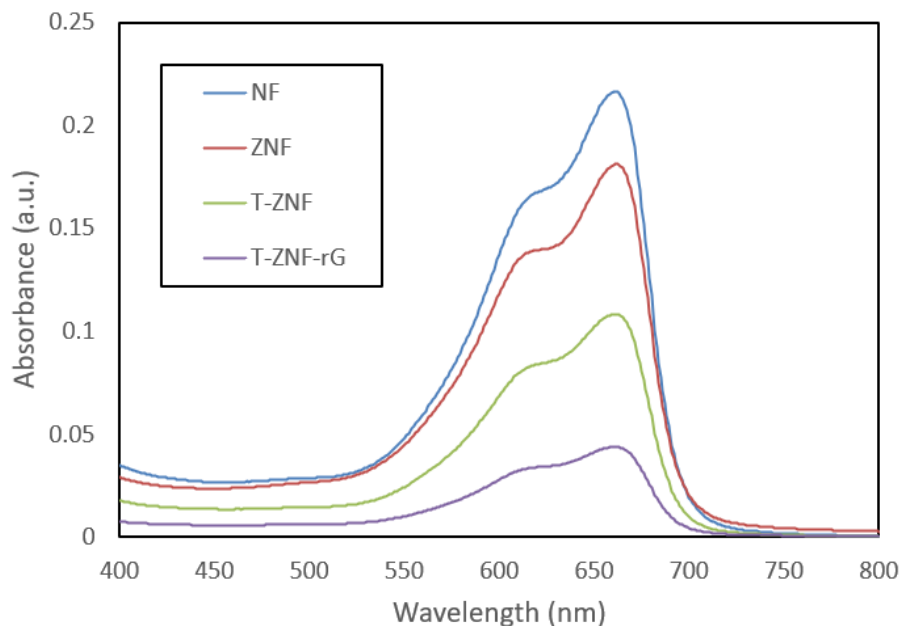
آزمایش تخریب فتوکاتالیستی به منظور دست یابی به شرایط بهینه بر روی نمونه NF انجام شد که این شرایط عبارت بودند از:

- $\text{pH} = 10 \text{ و } 12$

- مقدار وزنی فتوکاتالیست (mg) = ۱۵، ۲۵ و ۳۵

- غلظت آلاینده (ppm) = ۵، ۱۰ و ۱۵

بیشترین درصد تخریب ۷۶٪ بود که در شرایط $\text{pH} = 12$ ، غلظت ۱۰ ppm متیلن آبی و مقدار ۲۵ mg نمونه NF بدست آمده است. بنابراین در این شرایط عملکرد تخریب فتوکاتالیستی نمونه‌های T-ZNF، ZNF و T-ZNF-rGO نیز بررسی شد. نمودار آخرین زمان تخریب فتوکاتالیستی نمونه‌های NF، ZNF، ZNF، T-ZNF و T-ZNF-rGO با متیلن آبی در شکل ۸- آمده است که بهترین عملکرد مربوط به نمونه T-ZNF-rGO است.

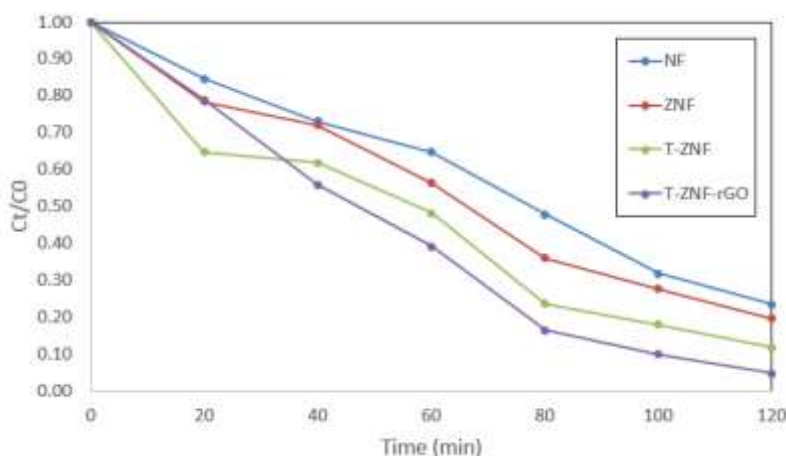


شکل ۸- نمودار تخریب فتوکاتالیستی نمونه های NF، ZNF، T-ZNF و T-ZNF-rGO با متیلن آبی

انتظار می رفت که تخریب محلول رنگی متیلن آبی تحت نور فرابنفش از سینتیک واکنش شبه مرتبه اول به شرح زیر پیروی کند. [۵۳].

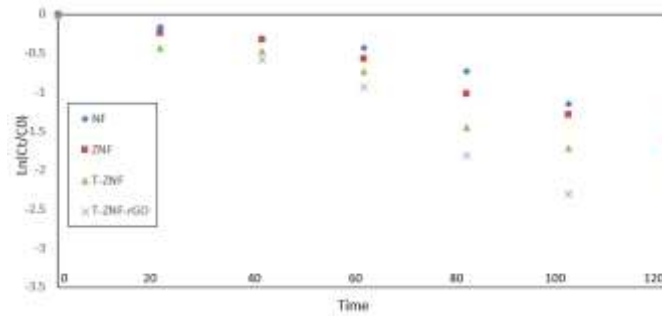
رابطه ۵. $\ln C_0 / C_t = k_t t$

که در آن C_0 غلظت اولیه، C_t غلظت در زمان t و k_t ثابت سرعت ظاهری است. شکل ۹- منحنی C_t / C_0 در مقابل زمان واکنش تخریب را برای MB نشان می دهد. این تغییرات سینتیک واکنش شبه مرتبه اول را نشان می دهند.



شکل ۹- نمودار تغییرات غلظت نسبت به زمان برای نمونه های NF، ZNF، T-ZNF و T-ZNF-rGO

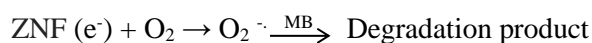
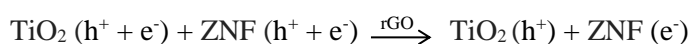
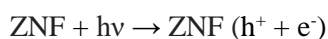
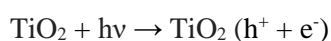
در شکل ۱۰- نیز نمودار تغییرات به صورت سینتیکی آورده شده است. با مقایسه شکل های ۸ و ۹ به وضوح مشخص است که نمونه T-ZNF-rGO عملکرد بهتری دارد که عمدتاً به دلیل وجود rGO است. حضور rGO در فتوکاتالیست T-ZNF-rGO باز ترکیب الکترون-حفره را به تعویق می اندازد و به طور قابل توجهی فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می دهد.

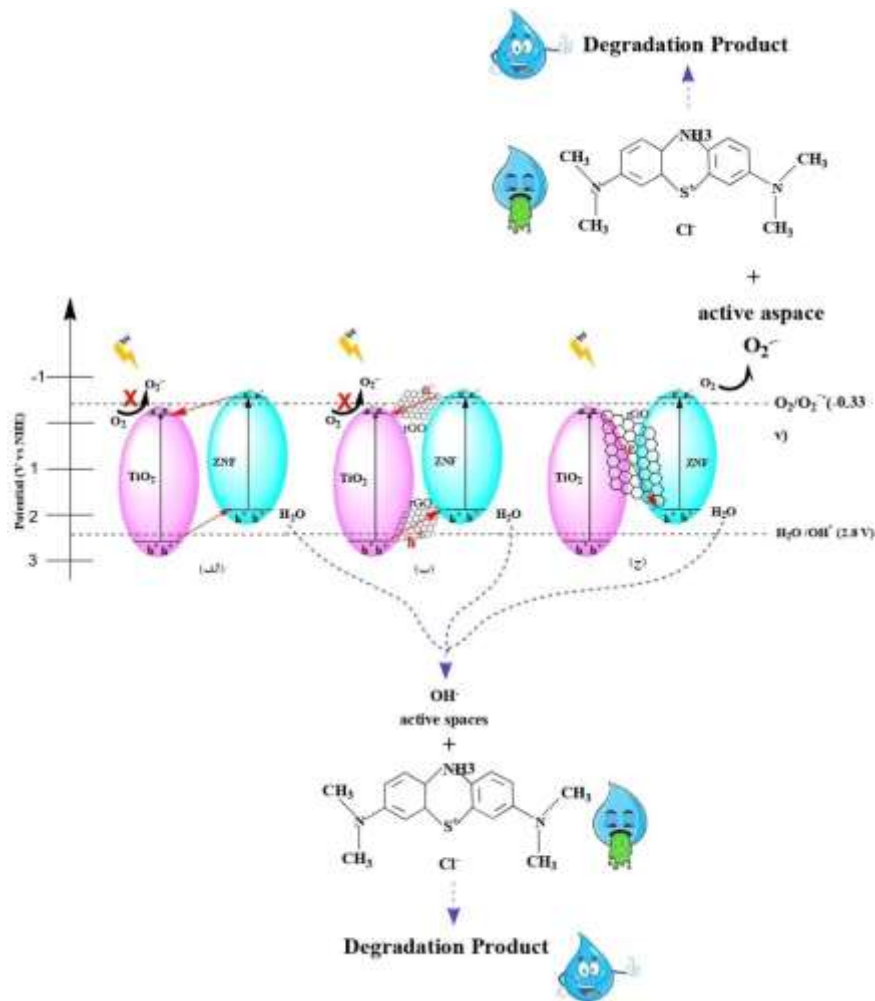
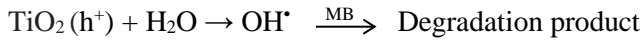


شکل ۱۰- نمودار سینتیکی تخریب متیلن آبی برای نمونه‌های NF، ZNF، T-ZNF و T-ZNF-rGO

۳-۷-۱ مکانیسم تخریب

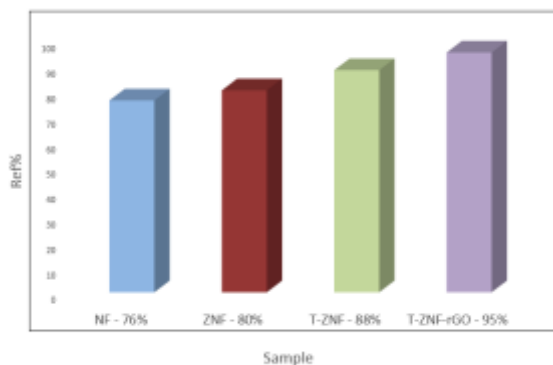
مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی برای نانوکامپوزیت T-ZNF در شکل ۱۱-الف آورده شده است. از آنجایی که ZNF دارای پتانسیل‌های نوار ظرفیت و نوار هدایت منفی تری نسبت به TiO_2 است، الکترون‌های موجود در نوار هدایت ZNF به نوار هدایت TiO_2 مهاجرت می‌کنند، در همین حال حفره‌ها از نوار ظرفیت TiO_2 به نوار ظرفیت ZNF انتقال می‌یابند. الکترون‌های انباشته شده در نوار هدایت TiO_2 نمی‌توانند O_2 را به $\text{O}_2^{\cdot-}$ کاهش دهند زیرا پتانسیل نوار هدایت آن نسبت به پتانسیل $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ مثبت‌تر است و حفره‌های نوار ظرفیت ZNF نیز نمی‌تواند H_2O را به OH^{\cdot} اکسید کنند. بنابراین، حتی اگر باز ترکیب جفت الکترون-حفره به تأخیر بیفتد رنگ‌ها فقط می‌توانند توسط حفره‌ها در فرآیند فتوکاتالیستی اکسید شوند. از این رو، نانوکامپوزیت T-ZNF دارای فعالیت فتوکاتالیستی کمی است. برای نانوکامپوزیت T-ZNF-rGO، دو نوع مکانیسم پیشنهاد داده شده است. اگر مکانیسم انتقال بار از نوع Type II باشد (شکل ۱۱-ب)، h^+ تنها گونه فعال در سیستم تخریب فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت مذکور خواهد بود که با درصد‌های تخریب بدست آمده در تناقض است. بنابراین، مکانیسم انتقال الکترون Z-Scheme پیشنهاد شده است. همانطور که در شکل ۱۱-ج نشان داده شده است، الکترون‌های نوار هدایت TiO_2 می‌توانند به سرعت از طریق rGO به نوار ظرفیت ZNF مهاجرت کرده و با حفره‌ها ترکیب شوند، سپس الکترون‌ها و حفره‌ها به طور جداگانه در نوار هدایت ZNF و نوار ظرفیت TiO_2 تجمع می‌یابند. از آنجایی که پتانسیل نوار هدایت ZNF منفی‌تر از $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ است، الکترون‌های موجود در نوار هدایت ZNF می‌توانند با O_2 واکنش داده و گونه $\text{O}_2^{\cdot-}$ را تولید کنند. شایان ذکر است rGO به‌عنوان اصلاح‌کننده الکترونیکی می‌تواند انتقال الکترون‌ها را بین TiO_2 و ZNF تسریع بخشد، و سپس باز ترکیب حامل‌های بار را به تأخیر بیندازد. بنابراین گونه‌های واکنش پذیر بیشتری را می‌توان تولید کرد [۵۴]. در نتیجه، عملکرد فتوکاتالیستی بیشتر بهبود می‌یابد. فرآیند تخریب فتوکاتالیستی با مکانیسم Z-Scheme را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:





شکل ۱۱- انواع مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی متیلن آبی توسط نمونه های الف) T-ZNF (ب) نمونه T-ZNF- rGO با مکانیسم Type II (ج) نمونه Z-Scheme با مکانیسم T-ZNF- rGO

در شکل ۱۲- نمودار درصد تخریب نمونه های سنتز شده با متیلن آبی نشان داده شده است. که برای نمونه های (NF (٪ ۷۶)، ZNF (٪ ۸۰)، T-ZNF (٪ ۸۸) و T-ZNF-rGO (٪ ۹۵) است. بهترین عملکرد مربوط به نمونه T-ZNF-rGO با درصد تخریب ۹۵٪ می باشد.



شکل ۱۲- نمودار درصد تخریب برای نمونه های NF، ZNF، T-ZNF و T-ZNF-rGO با متیلن آبی در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به روش فتوکاتالیست، به عنوان روش تصفیه شیمیایی نوین استفاده شد. نانو ذرات مورد استفاده عبارتند از $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، NiFe_2O_4 و $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ که به ترتیب به روش سل-ژل احتراقی، همرسوبی و دو نمونه نانو کامپوزیت به روش اختلاط فیزیکی سنتز شدند. به کمک XRD تشکیل نمونه‌ها اثبات و مشخص شد کوچکترین میانگین بلورک مربوط به نمونه ZNF می‌باشد. با کمک SEM دریافتند نانو ذرات نمونه ZNF دارای شکل کروی بوده، وجود جزء غیر مغناطیسی TiO_2 سبب تجمع کمتر در نمونه T-ZNF شده و rGO در نمونه T-ZNF-rGO همانند پله قرار گرفته است. نتایج حاصل از VSM نشان داد که مقادیر Ms برای نمونه ZNF (53.15 emu/g)، T-ZNF (41/76 emu/g) و T-ZNF-rGO (65/88 emu/g) است همچنین به کمک نتایج BET دریافتند که فرایند جذب در داخل حفرات صورت می‌گیرد. با تغییر پارامترهای مقدار فتوکاتالیست، غلظت آلاینده و pH شرایط بهینه برای تخریب فتوکاتالیستی تعیین گردید که بهترین عملکرد مربوط به نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ با ۹۵٪ تخریب بود.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- [2] Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167-176.
- [3] Vogelpohl, A., & Kim, S. M. (2004). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry*, 10(1), 33-40.
- [4] Paździor, K., Bilińska, L., & Ledakowicz, S. (2019). A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering*, 376, 120597.
- [5] Haji, S., Benstaali, B., & Al-Bastaki, N. (2011). Degradation of methyl orange by UV/ H_2O_2 advanced oxidation process. *Chemical Engineering*, 168(1), 134-139.
- [6] Patil, A. D., & Raut, P. D. (2014). Treatment of textile wastewater by Fenton's process as a Advanced Oxidation Process. *IOSR J. Environ. Sci. Toxicol. Food. Technol*, 8, 29-32.
- [7] Amr, S. S. A., & Aziz, H. A. (2012). New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. *Waste management*, 32(9), 1693-1698.

- [8] O'Dowd, K., & Pillai, S. C. (2020). Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104063.
- [9] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235-1243.
- [10] Agustina, T. E., Ang, H. M., & Vareek, V. K. (2005). A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(4), 264-273.
- [11] De Moraes, S. G., Freire, R. S., & Duran, N. (2000). Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, 40(4), 369-373.
- [12] Lu, T., Gao, Y., Yang, Y., Ming, H., Huang, Z., Liu, G., ... & Hou, Y. (2021). Efficient degradation of tetracycline hydrochloride by photocatalytic ozonation over Bi₂WO₆. *Chemosphere*, 283, 131256.
- [13] Karunakaran, S. T., Pavithran, R., Sajeev, M., & Rema, S. M. M. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue using a manganese based metal organic framework. *Results in Chemistry*, 4, 100504.
- [14] Cheng, Z., Ling, L., Wu, Z., Fang, J., Westerhoff, P., & Shang, C. (2020). Novel visible light-driven photocatalytic chlorine activation process for carbamazepine degradation in drinking water. *Environmental Science & Technology*, 54(18), 11584-11593.
- [15] Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100255.
- [16] Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- [17] Yi, X. H., Ji, H., Wang, C. C., Li, Y., Li, Y. H., Zhao, C., ... & Liu, W. (2021). Photocatalysis-activated SR-AOP over PDINH/MIL-88A (Fe) composites for boosted chloroquine phosphate degradation: Performance, mechanism, pathway and DFT calculations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 293, 120229.
- [18] Eskandarian, M. R., Choi, H., Fazli, M., & Rasoulifard, M. H. (2016). Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO₂ photocatalytic degradation of emerging contaminants in water. *Chemical Engineering Journal*, 300, 414-422.
- [19] Zheng, S., Cai, Y., & O'Shea, K. E. (2010). TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 210(1), 61-68.
- [20] Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., ... & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Cleaner Production*, 268, 121725.

- [21] Taghavi Fardood, S., Moradnia, F., & Ramazani, A. (2019). Green synthesis and characterisation of $ZnMn_2O_4$ nanoparticles for photocatalytic degradation of Congo red dye and kinetic study. *Micro Nano Letters*, 14(9), 986-991.
- [22] Kirankumar, V. S., & Sumathi, S. (2020). A review on photodegradation of organic pollutants using spinel oxide. *Materials Today Chemistry*, 18, 100355.
- [23] Peng, Y., Tang, H., Yao, B., Gao, X., Yang, X., & Zhou, Y. (2021). Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128800.
- [24] Kim, G. B., On, N., Kim, T., Choi, C. H., Hur, J. S., Lim, J. H., & Jeong, J. K. (2023). High Mobility IZTO Thin-Film Transistors Based on Spinel Phase Formation at Low Temperature through a Catalytic Chemical Reaction. *Small Methods*, 2201522.
- [25] Gul, S., Yousuf, M. A., Anwar, A., Warsi, M. F., Agboola, P. O., Shakir, I., & Shahid, M. (2020). Al-substituted zinc spinel ferrite nanoparticles: preparation and evaluation of structural, electrical, magnetic and photocatalytic properties. *Ceramics International*, 46(9), 14195-14205.
- [26] Rashid, J., Barakat, M. A., Mohamed, R. M., & Ibrahim, I. A. (2014). Enhancement of photocatalytic activity of zinc/cobalt spinel oxides by doping with ZrO_2 for visible light photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in wastewater. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 284, 1-7.
- [27] Hezam, F. A., Rajeh, A., Nur, O., & Mustafa, M. A. (2020). Synthesis and physical properties of spinel ferrites/MWCNTs hybrids nanocomposites for energy storage and photocatalytic applications. *Physica B: Condensed Matter*, 596, 412389.
- [28] Djellabi, R., Ali, J., Yang, B., Haider, M. R., Su, P., Bianchi, C. L., & Zhao, X. (2020). Synthesis of magnetic recoverable electron-rich TCTA@ PVP based conjugated polymer for photocatalytic water remediation and disinfection. *Separation and Purification Technology*, 250, 116954.
- [29] Xu, B., Ding, T., Zhang, Y., Wen, Y., Yang, Z., & Zhang, M. (2017). A new efficient visible-light-driven composite photocatalyst comprising $ZnFe_2O_4$ nanoparticles and conjugated polymer from the dehydrochlorination of polyvinyl chloride. *Materials Letters*, 187, 123-125.
- [30] Zhu, H., Fang, M., Huang, Z., Liu, Y. G., Chen, K., Tang, C., ... & Wu, X. (2016). Novel carbon-incorporated porous $ZnFe_2O_4$ nanospheres for enhanced photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. *RSC advances*, 6(61), 56069-56076.
- [31] Yang, L., Xiang, Y., Jia, F., Xia, L., Gao, C., Wu, X., & Song, S. (2021). Photo-thermal synergy for boosting photo-Fenton activity with rGO- $ZnFe_2O_4$: Novel photo-activation process and mechanism toward environment remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 292, 120198.
- [32] Wang, Y., Xiao, X., Lu, M., & Xiao, Y. (2022). 3D network-like rGO-MoSe₂ modified g-C₃N₄ nanosheets with Z-scheme heterojunction: Morphology control, heterojunction construct, and boosted photocatalytic performances. *Alloys and Compounds*, 897, 163197.

- [33] Guo, P., Lv, M., Han, G., Wen, C., Wang, Q., Li, H., & Zhao, X. S. (2016). Solvothermal synthesis of hierarchical colloidal nanocrystal assemblies of $ZnFe_2O_4$ and their application in water treatment. *Materials*, 9(10), 806.
- [34] Sripriya, R. C., Ezhil, A., Madhavan, J., & Victor, A. R. (2017). Synthesis and Characterization studies of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles. *Mechanics, Materials Science & Engineering Journal*, 9(1).
- [35] Dippong, T., Cadar, O., Deac, I. G., Lazar, M., Borodi, G., & Levei, E. A. (2020). Influence of ferrite to silica ratio and thermal treatment on porosity, surface, microstructure and magnetic properties of $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4/SiO_2$ nanocomposite. *Alloys and Compounds*, 828, 154409.
- [36] Zhang, J. Y., Boyd, I. W., O'sullivan, B. J., Hurley, P. K., Kelly, P. V., & Senateur, J. P. (2002). Nanocrystalline TiO_2 films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy. *Non-Crystalline Solids*, 303(1), 134-138.
- [37] Amini, Z., Givianrad, M. H., Aberoomand Azar, P., Husain, S. W., & Saber Tehrani, M. (2020). Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of congo red dye using Cu and S co-doped TiO_2/SiO_2 nanoparticles under the purple LED light irradiation: optimization of operational conditions. *Applied Chemistry*, 15(54), 299-314. (in persian)
- [38] Samadi, S., Ghodratria, S., Montazeri Hadesh, H., & Zakaria, S. (2019). Removal of copper (II) from aqueous solutions by organic polymer-modified TiO_2 /bentonite nanocomposites. *Applied Chemistry*, 14(50), 87-104. (in persian)
- [39] Hakamizadeh, M., Afshar, S., Tadjarodi, A., Hshemianzadeh, M., Fadaie, M. H., Bozorgi, B. (2013). Hydrogen production by photocatalytic water splitting. *Applied Chemistry*, 8(28), 9-18. (in persian)
- [40] Zhou, Y., & Switzer, J. A. (1996). Growth of cerium (IV) oxide films by the electrochemical generation of base method. *alloys and compounds*, 237(1-2), 1-5.
- [41] Taleshi, F., Zolfaghari, A., & Pahlavan, A. (2015). Synthesis of $Cu_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticle by chemical precipitation method and its effect on reduction of charge transfer resistant in electron transfer systems. *Applied Chemistry*, 10(36), 23-28. (in persian)
- [42] Amulya, M. S., Nagaswarupa, H. P., Kumar, M. A., Ravikumar, C. R., & Kusuma, K. B. (2020). Enhanced photocatalytic and electrochemical properties of Cu doped $NiMnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized via probe sonication method. *Applied Surface Science Advances*, 2, 100038.
- [43] Abharya, A., & Gholizadeh, A. (2021). Synthesis of a Fe_3O_4 -rGO-ZnO-catalyzed photo-Fenton system with enhanced photocatalytic performance. *Ceramics International*, 47(9), 12010-12019.
- [44] Zhang, J. Y., Boyd, I. W., O'sullivan, B. J., Hurley, P. K., Kelly, P. V., & Senateur, J. P. (2002). Nanocrystalline TiO_2 films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy. *Non-Crystalline Solids*, 303(1), 134-138.

- [45] Ramezan Zade Noshabadi, A., & Ehsani, M. H. (2020). Synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ nanoparticles using microwave irradiation and investigation of its photocatalytic activity. *Applied Chemistry*, 15(56), 313-326. (in persion)
- [46] Khaleghi, H., & Ehsani, M. H. (2022). Synthesis and characterization of TM-doped CuO nanosheets (TM= Fe, Mn). *Applied Physics A*, 128(11), 969.
- [47] Esmaeili, S., Ehsani, M. H., & Fazli, M. (2020). Structural, optical and photocatalytic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared by microwave method. *Chemical Physics*, 529, 110576.
- [48] Wu, W., Li, Y., Zhou, K., Wu, X., Liao, S., & Wang, Q. (2012). Nanocrystalline $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: preparation and kinetics of thermal process of precursor. *thermal analysis and calorimetry*, 110(3), 1143-1151.
- [49] Yu, L., Wang, L., Sun, X., & Ye, D. (2018). Enhanced photocatalytic activity of rGO/TiO₂ for the decomposition of formaldehyde under visible light irradiation. *environmental sciences*, 73, 138-146.
- [50] Darabdhara, G., Das, M. R., Singh, S. P., Rengan, A. K., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2019). Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: synthesis and application in diagnostics and therapeutics. *Advances in colloid and interface science*, 271, 101991.
- [51] Afje, F. R., & Ehsani, M. H. (2018). Size-dependent photocatalytic activity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis. *Materials Research Express*, 5(4), 045012.
- [52] Das, A., Adak, M. K., Mahata, N., & Biswas, B. (2021). Wastewater treatment with the advent of TiO₂ endowed photocatalysts and their reaction kinetics with scavenger effect. *Molecular Liquids*, 338, 116479.
- [53] Ge, M., Hu, Z., Wei, J., He, Q., & He, Z. (2021). Recent advances in persulfate-assisted TiO₂-based photocatalysis for wastewater treatment: Performances, mechanism and perspectives. *Alloys and Compounds*, 888, 161625.
- [54] Zhu, P., Chen, Y., Duan, M., Ren, Z., & Hu, M. (2018). Construction and mechanism of a highly efficient and stable Z-scheme Ag_3PO_4 /reduced graphene oxide/ Bi_2MoO_6 visible-light photocatalyst. *Catalysis Science & Technology*, 8(15), 3818-3832.