

بررسی کاربرد نانو فوتوکاتالیست های مغناطیسی در تصفیه آب

طاهره روحانی بسطامی، محسن حسین نژاد

دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، قوچان، ایران

چکیده

تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی با استفاده از نانوفوتوکاتالیست های نیمه هادی پراکنده در جریان های آبی و فاضلاب های پیامدهای مفیدی از قبیل فعالیت فوتوکاتالیستی زیاد، هزینه ارزان، استفاده از نور خورشید و تجزیه کامل آلاینده ها را در بردارد. اما بازیابی و استفاده مجدد فوتوکاتالیست ها مشکل می باشد. نشانش فوتوکاتالیست ها بر روی بستر مانند بسترهای کربنی و سیلیکاتی یکی از راه حل ها می باشد، اما به دلیل کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی ناشی از کاهش سطح و انتقال جرم چندان مناسب به نظر نمی رسد. بنابراین ارائه راهکار موثرتری که نه تنها بر بازدهی فوتوکاتالیستی تاثیر نداشته باشد بلکه منجر به بازیافت موثر نانوفوتوکاتالیست ها شود، ضروری به نظر می رسد. آنچه در این مقاله، مورد بررسی قرار گرفته است، در حقیقت مروری بر خصوصیات و انواع نانوفوتوکاتالیست های مغناطیسی، علل ظهور این مواد، ساختارهای مختلف این مواد و کاربردهای آنها در حوزه های مختلف به ویژه تصفیه آب می باشد. نانو فوتوکاتالیست های مغناطیسی به عنوان راه حلی اساسی برای حل مشکل بازیافت فوتوکاتالیست ها از محیط های حاوی آلاینده های آلی، آلاینده های رنگی، تصفیه گازهای خروجی می باشند. ما در این مقاله سعی نمودیم، به معرفی گوشه ای از ویژگی های این دسته مواد ارزشمند بپردازیم.

واژه های کلیدی: نانو فوتوکاتالیست، سوپراپارامغناطیسی، جداسازی مغناطیسی، تخریب آلاینده ها، نور خورشید

t.rohani@qiet.ac.ir

۱- مقدمه

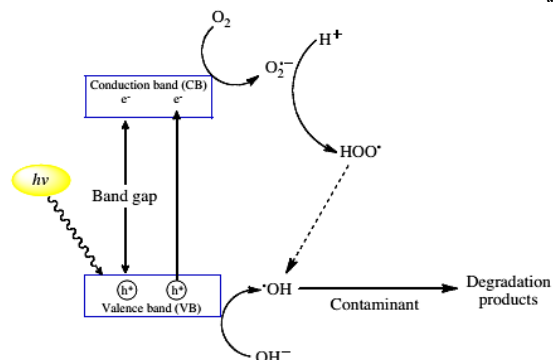
دو محقق ژاپنی "فوجوشیما و هوندا" پیل فتوالکتروشیمیایی را در سال ۱۹۷۲ طراحی نمودند که می توانست توسط تابش لامپی با ولتاژ ۰/۲ V، آب را در یک الکترو پلاتینی بی اثر به گاز هیدروژن و در یک الکترو نیمه رسانای تیتانیوم دی اکسید به گاز اکسیژن، تبدیل کند [۱].

واژه فوتوکاتالیزور، در حقیقت از دو واژه تشکیل شده است: "فوتو" و "کاتالیزور". فرایند کاتالیزوری، فرایندی است که در آن یک ماده در یک واکنش شیمیایی برای افزایش سرعت تبدیل واکنش دهنده ها شرکت می کند بدون آن که از آغاز تا پایان این واکنش مصرف شود. این ماده که به آن کاتالیزور می گویند، سرعت واکنش را به کمک کاهش انرژی فعال سازی افزایش می دهد [۲]. فلزات واسطه ی جدول تناوبی عناصر، رایج ترین کاتالیزورها هستند [۳].

فرایند فوتوکاتالیستی، فرایندی است که در آن از نور برای فعال سازی ماده ای که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می دهد، استفاده می شود. در اینجا نیز خود آن ماده از ابتدا تا انتهای واکنش بدون تغییر مانده و مصرف نمی شود و بنابراین فوتوکاتالیزور ماده ای است که می تواند نرخ واکنش شیمیایی را به کمک تابش نور اصلاح کند. کلروفیل گیاهان نمونه ای از یک فوتو کاتالیزور طبیعی می باشند. پس به عنوان یک تعریف کلی می توان گفت فرایند فوتوکاتالیستی به معنای تغییر سرعت واکنش های شیمیایی به کمک نور و یا دیگر تابنده های الکترو مغناطیسی می باشد و فوتو کاتالیست ها نیز موادی می باشند که با قرار گرفتن در معرض نور، مثل کاتالیست ها عمل می کنند [۲].

امروزه، فرایند کاتالیز کردن نوری (فوتو کاتالیست) به یک کلمه پر استفاده تبدیل شده است و محصولات مختلفی بر پایه ی عملکرد کاتالیست های نوری ساخته شده است. وقتی یک کاتالیست نوری تحت تابش نور قرار می گیرد، زوج الکترون-حفره در آن ایجاد می شود در ادامه به تفضیل به آن می پردازیم. انرژی حاصل از الکترون ها و حفره های برانگیخته به روش های مختلفی مورد استفاده قرار می گیرند. الکترون های برانگیخته می توانند برای تولید الکتروسیته به کار روند و در سلول های ولتاییک نوری استفاده شوند (کاربرد الکتیکی)، و یا این که واکنش های شیمیایی را پیش برند (کاربرد شیمیایی)، که کاتالیز کردن نوری نام دارد [۳]. مواد فوتو کاتالیست از آن جهت که به سادگی می توانند انرژی خورشید را در واکنش های اکسیداسیون و کاهش مورد استفاده قرار دهند، بسیار حائز اهمیت می باشند. این مواد در حوزه های مختلفی از جمله، حذف آلودگی آب و هوا، کنترل بو، غیر فعال کردن باکتری ها، تجزیه یا شکافتن آب برای تولید هیدروژن، غیر فعال کردن سلول های سرطانی به کار گرفته می شوند [۴، ۵]. در دهه های اخیر، استفاده از این تکنولوژی برای حذف ترکیبات سمی و خطرناک از محیط زیست بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تکنولوژی های رایج حذف آلودگی شامل انتقال آلاینده ها از فازي به فاز دیگر می باشند. اگر چه این فرایند انتقال می تواند آلودگی های محیط زیست را حذف کند، اما برای کامل شدن فرایند حذف آلودگی نیاز به تصفیه پس ماند ناشی از فرآورده های جانبی نیز می باشد. ترکیبات آلی که به عنوان آلاینده های محیط زیست، یک از نگرانی های بزرگ به شمار می روند می توانند به صورت فوتوکاتالیستی تخریب شده و در نهایت به آب و دی اکسید کربن،

دارای گاف انرژی وسیعی بوده (3.03 eV) برای فاز روتایل و 3.18 eV برای فاز آناتاز) می تواند تنها مقدار جزئی از نور خورشید را جذب کند. بنابراین دستیابی به فوتوکاتالیزور هایی که به صورت موثری قادر به فعالیت در انرژی خورشیدی باشند، حائز اهمیت می باشد [۶].

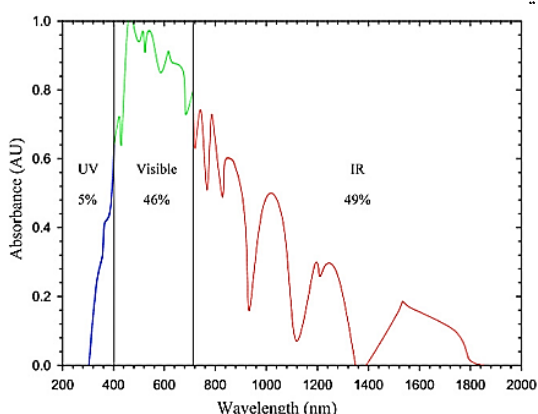


شکل ۱- شماتیکی از واکنش های فوتوکاتالیستی که تولید رادیکال $\cdot OH$ جهت واکنش با آلاینده ها می نماید [۱۰].

۳- نانوفوتوکاتالیست ها و نور خورشید

با توجه به روند رو به رشد در کاهش مصرف سوخت های فسیلی به دلیل مشکلات عدیده ای که برای محیط زیست ایجاد می نمایند و کمبود منابع سوختی، استفاده از نور خورشید به عنوان منبع انرژی ارزان قیمت و قابل دسترس مورد توجه قرار می گیرد [۱۳]. انرژی نورانی خورشید به دلیل اینکه فراوان، قابل دسترس و تمیز می باشد مورد استقبال قرار گرفته است و تخمین زده شده که انرژی که توسط تابش خورشید در طی زمان یک ساعت به زمین می رسد $[10^{20} \times 4/3 \text{ می باشد}]$ [۱۴]. بنابراین توانمندی استفاده از نور خورشید به وسیله روشی ارزان قیمت و دوام پذیر به طوری که پاسخگوی نیاز انسان به عنوان انرژی تجدید پذیر باشد، ایده آل خواهد بود [۱۵، ۱۶].

شکل ۲، طیف جذبی را برای مقدار انرژی که به سطح زمین می رسد، به صورت تابش فرابنفش (UV)، مرئی و فروسرخ (IR)، نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود مقدار تابش مرئی ۴۶٪، از کل انرژی خورشید است، در حالی که این مقدار برای تابش فرابنفش ۵٪ بوده و سهم باقی مانده مربوط به تابش فروسرخ می باشد.



شکل ۲- طیف جذبی انرژی خورشیدی [۱۰].

بدون پسماند و یا فرآورده های جانبی تبدیل شوند [۶]. در این مقاله مروری، ابتدا مکانیزم فرایند فوتوکاتالیستی و کاربرد فوتوکاتالیست ها در حضور نور خورشید به عنوان منبع ارزان قیمت انرژی مورد بررسی قرار می گیرد. سپس نقش استفاده از نانومواد مغناطیسی در فرایند فوتوکاتالیستی و در نهایت نوع و ساختار نانومواد مغناطیسی- و نحوه عملکرد آنها به عنوان نانوفوتوکاتالیست های قابل کاربرد در حضور نور خورشید مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- مکانیزم کلی فرایند فوتوکاتالیستی

قبل از هر چیز مروری بر مکانیزم کلی فرایند فوتوکاتالیستی داریم: فوتوکاتالیست ها از انرژی نور ($h\nu$) برای انجام واکنش اکسیداسیون و کاهش استفاده می کنند. زمانی که تابش نور انجام می شود، یک الکترون (e^-) از نوار ظرفیت (VB) به نوار هدایت (CB) فوتوکاتالیست برانگیخته می شود و حفره ای (h^+) به جای می گذارد. شکل ۱، فرایند جذب فوتو کاتالیستی تابش نور را به منظور ایجاد جفت های e^-/h^+ (زوج الکترون-حفره) نشان می دهد [۶]. e^- و h^+ تولید شده، منجر به انجام واکنش اکسیداسیون و کاهش می گردد. زمانی که فرایند فوتو کاتالیستی درون یک محلول آبی اتفاق می افتد، مولکول های آب و یون های هیدروکسید با h^+ تولید شده برای تشکیل رادیکال های هیدروکسیل ($\cdot OH$) واکنش می دهند. $E^\circ(\cdot OH) = 2.0 \text{ V}$ vs. NHE) بیشترین مقدار پتانسیل اکسیداسیون را نسبت به سایر اکسید کننده های رایج دیگر مانند اوزون ($E^\circ = 2.07 \text{ V}$) و پروکسید هیدروژن ($E^\circ = 1.77 \text{ V}$) دارد [۷]. مشاهده شده است که به برخورد های مکرر آلاینده های آبی با $\cdot OH$ ، سرانجام منجر به تکمیل فرایند اکسیداسیون می گردد. فرایند تولید $\cdot OH$ می تواند از دو مسیر صورت پذیرد [۸]:

مسیر اول، ابتدا O_2 موجود در آب به $O_2^{\cdot -}$ کاهش می یابد، سپس بر اثر واکنش با OOH_2H^+ تشکیل می گردد و تجزیه سریع آن منجر به تشکیل $\cdot OH$ می شود. مسیر دوم، شامل اکسیداسیون OH^- می باشد.

هنگام انتخاب یک فوتو کاتالیست، گاف انرژی مواد، طول موج نوری را که قابل جذب است، تعیین می کند. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، اختلاف بین VB و CB به صورت معکوس با طول موج نور ($E = hc/\lambda = 1240 \text{ eV nm}/\lambda$) متناسب است، که در آن E گاف انرژی زیرایه (eV) می باشد [۹].

بسیاری از فوتوکاتالیست های مرسوم، دارای محدوده وسیعی از گاف انرژی (بیشتر از 3.1 eV) بوده و قادر به بهره برداری از سهم کوچکی از نور خورشید می باشند. اما استفاده از انرژی مرئی نور خورشید با توجه به بزرگی مقداری که به صورت سالانه به سطح زمین می رسد، مطلوب تر است [۱۱، ۱۲]. بنابراین برای آن که یک فوتوکاتالیست کارایی موثری داشته باشد، بیشینه میزان گاف انرژی مورد نیاز برای جذب نور مرئی انرژی خورشیدی، تقریباً برابر 3.1 eV می باشد. تاکنون بیشتر تمرکز فوتوکاتالیست ها روی اکسید تیتانیوم بوده است. از آنجایی که هیدروکسید تیتانیوم

۴- نانوفوتوکاتالیست های مغناطیسی

مزایای فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی شامل موارد زیر می باشد [۱۷]:

- این تکنیک روش مناسبی برای استفاده ی انرژی پاک و تجدیدپذیر نور خورشید است.
 - این فرایند مشکل دفع زباله را به دنبال ندارد.
 - فرایند فوتوکاتالیستی، فرایند اکسیداسیون غیر انتخاب پذیر برای اغلب آلاینده های آلی می باشد و به این ترتیب موجب تخریب گونه های مختلف آلاینده آلی در آب های آلوده می گردد.
 - در این فرایند آلاینده های آلی طی فرایند اکسایش و کاهش به ترکیبات با وزن مولکولی کوچکتر و کم ضررتر تبدیل شده و یا کاملاً تخریب شده و به CO_2 و آب تبدیل می گردد.
 - از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می باشد.
- بنابراین تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده ها در زمره موضوعات مورد علاقه قرار گرفته است. با این وجود، استفاده فوتوکاتالیست در تصفیه آب هنوز با مشکلات متعددی روبرو است. یکی از ساختارهای فوتوکاتالیستی که در تصفیه آب مورد استفاده قرار می گیرد شکل پودری و به صورت ذرات معلق در محیط آبی است. فواید استفاده فوتوکاتالیست به این شکل شامل موارد زیر می باشد [۱۷]:

- سطح ویژه زیاد که به این ترتیب سرعت انتقال جرم و تخریب آلاینده ها افزایش می یابد.
- جذب موثر تابش نور خورشید
- تسهیل انتقال سریع گونه های شیمیایی بین سطح فوتوکاتالیست و محیط آبی

با این حال، استفاده از نانوفوتوکاتالیست به شکل پودری از نظر عملیاتی امکان پذیر نیست زیرا بازیافت و استفاده مجدد از فوتوکاتالیست با محدودیت های بسیاری در زمینه جداسازی نانوذرات از محیط آبی روبرو خواهد بود. یکی از راه های غلبه بر این مشکل نشان نانوذرات پودری بر روی بستر می باشد. بسترهایی که جهت نشان نانوساختارها به کار می رود شامل دانه های شیشه ای و یا سرامیکی، فیلم های متخلخل، سیلیکا، آلومینا و گرافن هستند. اگر چه نشان بر روی بستر، قابلیت بازیافت نانوساختارها از محیط آبی را افزایش می دهد اما بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی به میزان زیادی کاهش می یابد زیرا قسمت بزرگی از سطح در تماس با بستر خواهد بود که به این ترتیب سطح ویژه نانوفوتوکاتالیست کاهش می یابد. یکی دیگر از راه کارها جهت رفع مشکل جداسازی نانوساختارها، طراحی فوتوکاتالیست های مغناطیسی است. نانوکامپوزیت های فوتوکاتالیستی - مغناطیسی نه تنها اندرکنش خوبی با آلاینده دارند و فعالیت فوتوکاتالیستی مناسبی نشان می دهند، سطح ویژه مناسبی داشته و قابلیت جداسازی آسان در حضور میدان مغناطیسی خارجی را دارا می باشند [۱۷].

۵- مابانی مغناطیسی

امروزه ذرات مغناطیسی در ابعاد میکرومتر و نانومتر مورد توجه قرار گرفته اند. مغناطیس در نانوذرات در شاخه های مختلف علوم و فناوری مانند علم مواد، زیست شناسی، دارو و غیره وارد شده است. مواد مغناطیسی در مقیاس نانو کاربردهای جالبی در فروفلوید، ذخیره سازی اطلاعات، سیستم های الکترونیکی با فرکانس بالا و غیره دارند [۱۸]. همچنین نانوذرات مغناطیسی ویژگی های جالبی از جمله سوپراپارامغناطیسی از خود نشان می دهند. نانوذرات مغناطیسی در پزشکی و زیست شناسی نیز کاربرد زیادی دارند. به عنوان مثال اکسید آهن کلوییدی سمیت پایین و سازگاری خوبی با بدن موجود زنده دارد که موجب کاربرد گسترده آنها در زمینه پزشکی شده است [۱۹]. خواص مغناطیسی- مواد در مقیاس توده مانند اشباع شدگی مغناطیسی M_s ، میدان واگردان H_C و دمای کوری T_C به ساختار بلوری و شیمیایی آنها وابسته است. در این مقیاس، اندازه و شکل نمونه مورد نظر در خاصیت مغناطیسی نقش مهمی را به عهده ندارد. به عنوان مثال مقدار M_s ، H_C و T_C در مورد نمونه های کوچک و بزرگ کبالت در مقیاس بزرگ یکسان می باشند. درحالی که نانوذرات مغناطیسی- دارای خواص مغناطیسی غیر معمول در مقایسه با ذرات در مقیاس توده نشان می دهند و ویژگی های مغناطیسی- نانوذرات تحت تاثیر ابعاد و شکل آنها قرار می گیرد. اثر محدودیت اندازه ناشی از محدودیت های کوانتومی الکترونی است. اثر سطح نیز مربوط به شکست تقارن ساختار بلوری در مرزخانه ها می باشد. همچنین این اثر می تواند مربوط به تفاوت ساختار مغناطیسی- و شیمیایی در قسمت های داخلی (هسته) و سطحی (پوسته) باشد [۲۰، ۲۱].

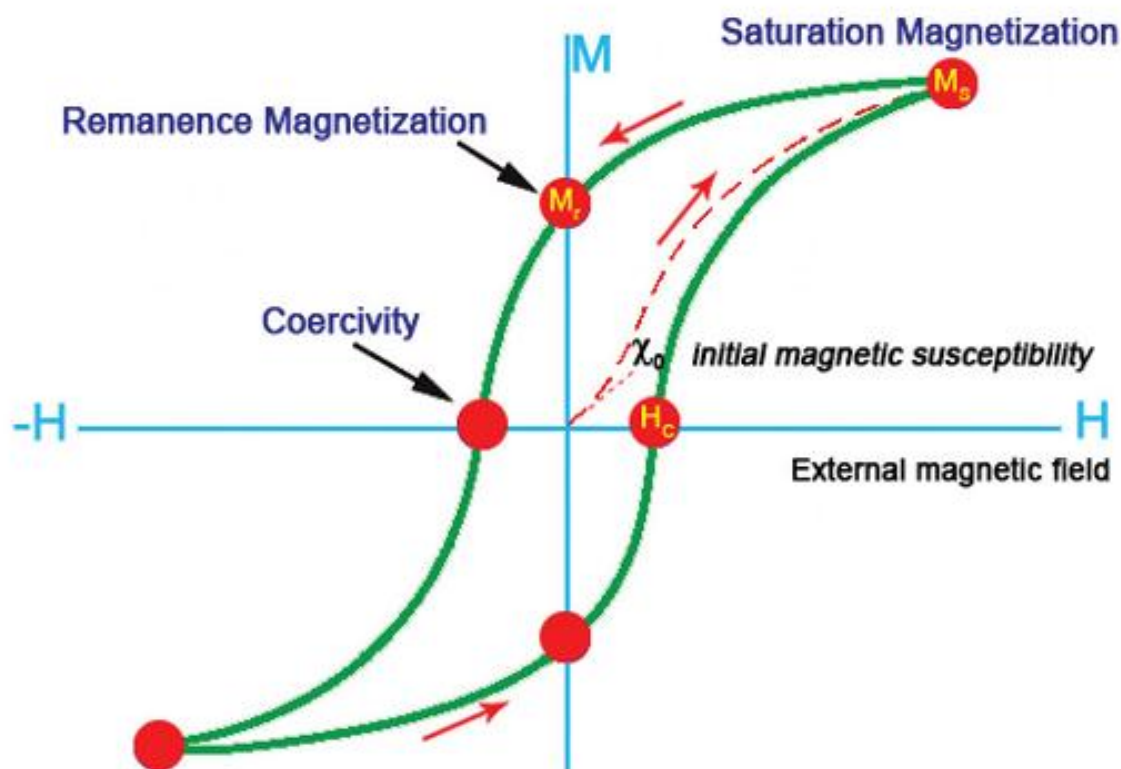
شکل ۳ منحنی حلقه پسماند مغناطیسی- مربوط به یک ماده فرومغناطیس و یا فری مغناطیس را نشان می دهد.

۶- جداسازی مغناطیسی در تصفیه آب

فعالیت سطحی مواد در مقیاس نانو باعث پیشرفت کاربرد این مواد در سیستم های جداسازی مغناطیسی شده است. هنگامی که ابعاد مواد مغناطیسی به مقیاس نانو می رسد رفتار مغناطیس آنها نسبت به حالت توده متفاوت می گردد. کوچک شدن ابعاد منجر به تولید نانوساختارهایی با خاصیت سوپراپارامغناطیسی و باقی مانده مغناطیسی صفر می شود که جهت کاربرد در سیستم های جداسازی مغناطیسی مناسب می باشند. اندرکنش ذاتی میدان مغناطیسی- با نانوساختارهایی با خاصیت سوپراپارامغناطیس با توجه به گرادیان میدان مغناطیسی باعث جذب آنها در میدان مغناطیسی و جهت گیری آنها به سمت میدان می شود [۲۳].

این نکته قابل ذکر است که عامل سمیت نانومواد نباید نادیده گرفته شود بنابراین باید به جداسازی این نانوذرات از محیط آبی توجه گردد. بهترین راه جداسازی که نیاز به افزودنی های شیمیایی ندارد جداسازی مغناطیسی است [۲۳].

جداسازی مغناطیسی باگرادیان بالا (HGMS) یکی از سیستم های کارآمد در جداسازی مغناطیسی است. در این سیستم یک سری از سیم های حساس به میدان مغناطیسی داخل یک الکترومگنت قرار گرفته اند (شکل ۴) [۲۳].



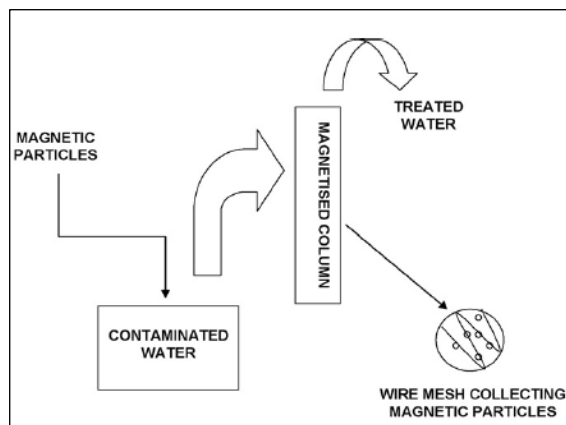
شکل (۳): منحنی حلقه پسماند برای یک ماده فرومغناطیس یا فری مغناطیس به همراه پارامترهای مهم مغناطیسی که از این منحنی قابل اندازه گیری هستند [۲۲].

ذرات به سطح سیم ها می شود باید بر نیروی جریان آبی، نیروهای نفوذی و نیروی جاذبه غالب شود [۲۳].

۷- اکسیدهای آهن

اکسیدهای آهن (III) طیف الکترومغناطیسی- نور را تا ۶۰۰ nm جذب می نمایند. اغلب آنها خواص نیمه هادی را دارا هستند و به عنوان فوتوکاتالیست مورد مطالعه قرار گرفتند [۲۴]. مازلیر و همکاران ترکیب گوتیت (α -FeOOH) را سنتز نموده و تخریب فوتوکاتالیستی ۶-۲ دی متیل فنل را مورد مطالعه قرار دادند [۲۵]. گوتیت دارای گاف انرژی با مقدار ۲/۲ eV است که با طول موج نوری ۵۷۰ nm مطابقت دارد. در یکی دیگر از تحقیقات، تخریب فوتوکاتالیستی کلروفنل با استفاده از نور مرئی لامپ و فوتوکاتالیزورهای α -Fe_۲O_۳ و α -FeOOH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که α -Fe_۲O_۳ از نظر فوتوکاتالیستی فعال می باشد اما ترکیب α -FeOOH غیرفعال است [۲۵].

فیلم α -Fe_۲O_۳ نیز فعالیت نوری خوبی در تخریب فوتوکاتالیستی ۲- نفتول با استفاده از تابش نور مرئی نشان داده است [۲۶]. البته بعد از سپری شدن واکنش، α -Fe_۲O_۳ به شکل غیرفعال هیدروکسید تبدیل گردید در حالی که در محلول استونیتریل پایداری نشان داد [۲۷].

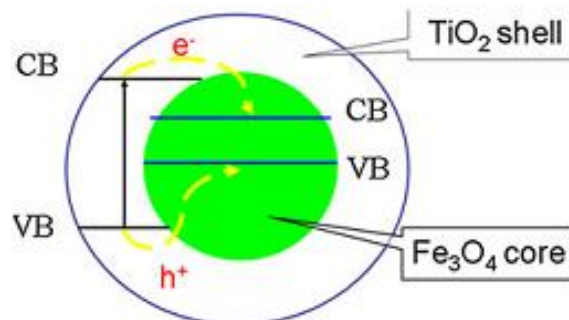


شکل (۴): طرحی از دستگاه جداسازی مغناطیسی با گرادیان بالا (HGMS) [۲۳].

هنگامی که میدان مغناطیسی در ستون اعمال می شود سیم های داخل ستون موجب غیر همگن شدن میدان مغناطیسی- در داخل ستون شده و به این ترتیب گرادیان میدان بزرگی در اطراف سیم ها ایجاد می گردد که موجب جذب ذرات و یا نانو ذرات مغناطیسی بر روی سطح آنها و به دام افتادن ذرات می شود. جمع آوری ذرات به بزرگی گرادیان میدان مغناطیسی، ابعاد ذرات و خواص مغناطیسی آنها وابسته است. در واقع برای جمع آوری ذرات مغناطیسی توسط HGMS نیروی مغناطیسی که باعث جذب

۸- نانو فوتوکاتالیزور های مغناطیسی

اولین فوتوکاتالیست مغناطیسی به وسیله تیم تحقیقاتی هیروشی در سال ۱۹۹۴ طراحی گردید. ایشان با نشان تیتانیوم دی اکسید بر روی هسته مگنتیت (Fe_3O_4) توانستند به چنین ساختاری دست یابند [۲۷]. آتسویا و موتسو در سال ۱۹۹۷ ذرات فوتوکاتالیستی حاوی ذرات فلزی فرومغناطیس را طراحی نمودند [۲۸]. در سال ۱۹۹۸ بیدون و همکاران اقدام به تهیه فوتوکاتالیست مغناطیسی با استفاده از پوشش دادن مستقیم ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی Fe_3O_4 و با ساختار هسته - پوسته نمودند [۲۹]. از جمله فوتوکاتالیست های مغناطیسی هسته - پوسته که تا کنون مورد مطالعه قرار گرفته اند شامل $\text{BaFe}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ، $\text{SrFe}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ ، $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{TiO}_2$ ، $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ می باشند [۳۰-۳۳]. این دسته از فوتوکاتالیست های مغناطیسی شامل دو بخش هسته مغناطیسی - با توانایی جداسازی توسط میدان مغناطیسی - خارجی و پوسته فوتوکاتالیستی بودند. اگر چه نانوساختارهای فوتوکاتالیستی مغناطیسی - توانایی جداسازی مغناطیسی توسط میدان مغناطیسی خارجی را دارا می باشند. با این وجود فعالیت فوتوکاتالیستی و پایداری در چنین ساختاری کاهش می یابد زیرا تماس مستقیم ذرات مغناطیسی - و فوتوکاتالیست منجر به باز ترکیبی الکترون - حفره و انحلال فوتوکاتالیستی ذرات مگنتیت تحت تابش نور می گردد. فرایند بازترکیبی در شکل (۵) نشان داده شده است [۳۴].

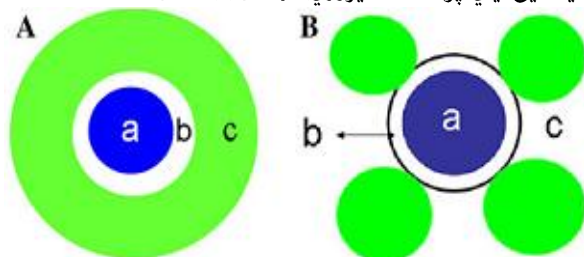


شکل (۵): دیگرامی از بازترکیبی الکترون - حفره در ساختار هسته - پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [۱۷].

حفره ایجاد شده در باند ظرفیت TiO_2 به وسیله فوتون های نوری به باند ظرفیت Fe_3O_4 منتقل می گردد، در حالی که الکترون تولید شده به باند هدایت هسته مغناطیسی - منتقل می شود. انتقال بار و حفره در تماس مستقیم فوتوکاتالیست و ذرات مغناطیسی منجر به عدم دسترسی الکترون ها توسط اکسیژن و در نتیجه عدم تشکیل رادیکال سوپراکسید می شود. از طرفی حفره ها نیز توانایی اکسید نمودن مولکول های آلی و یا آب را نداشته و تولید رادیکال هیدروکسیل نیز متوقف می گردد. به این ترتیب تماس مستقیم هسته و پوسته فعالیت فوتوکاتالیستی را کاهش می دهد.

برای رفع مشکل فعالیت کم و تجزیه نوری فوتوکاتالیست ها زاو و چن اقدام به طراحی فوتوکاتالیستی با سه لایه نمود. ایشان در سال ۱۹۹۹ فوتوکاتالیست مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ارائه کردند. در این ساختار $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به عنوان هسته مغناطیسی،

SiO_2 که در لایه میانی قرار دارد نقش عایق را به عهده دارد و TiO_2 پوسته بیرونی فوتوکاتالیست می باشد [۳۵]. این روش توسط گروه های تحقیقاتی دیگر نیز مورد استقبال قرار گرفت و سیستم فوتوکاتالیستی مغناطیسی دیگری با پایداری مناسب سنتز گردید. آنها Fe_3O_4 را به عنوان هسته مغناطیسی - سنتز نموده و سپس سیلیکا را بر روی آن پوشش دادند. سیلیکا به شکل لایه عایق از تماس الکتریکی مستقیم بین فوتوکاتالیست و مگنتیت جلوگیری می نماید. آنها در نهایت پوسته فوتوکاتالیستی TiO_2 را بر روی سطح سیلیکا پوشش دادند [۳۴]. ساختار سه لایه ای (هسته مغناطیسی - لایه عایق میانی - پوسته کاتالیزوری) در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل (۶): مدل های ساختاری فوتوکاتالیستی مغناطیسی (a) هسته مغناطیسی، (b) عایق و (c) لایه فوتوکاتالیستی [۱۷].

در اغلب موارد سیلیکا به عنوان لایه میانی عایق در ساختار فوتوکاتالیست های مغناطیسی به کار می رود. عایق های دیگر مانند پلی متاکریلات و پلی (سدیم ۴- استایرن سولفات) نیز مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج تحقیقات نشان داده است که حضور لایه میانی نه تنها از انحلال نوری هسته مغناطیسی جلوگیری می نماید بلکه فعالیت فوتوکاتالیستی و پایداری را نیز افزایش می دهد. بنابراین عایق ها که از نظر شیمیایی خنثی بوده و به لحاظ الکتروشیمیایی نسبت به فوتوکاتالیست غیر فعال می باشند، می توانند مانع تزریق بار الکتریکی از TiO_2 به ذره مغناطیسی - شوند [۳۶].

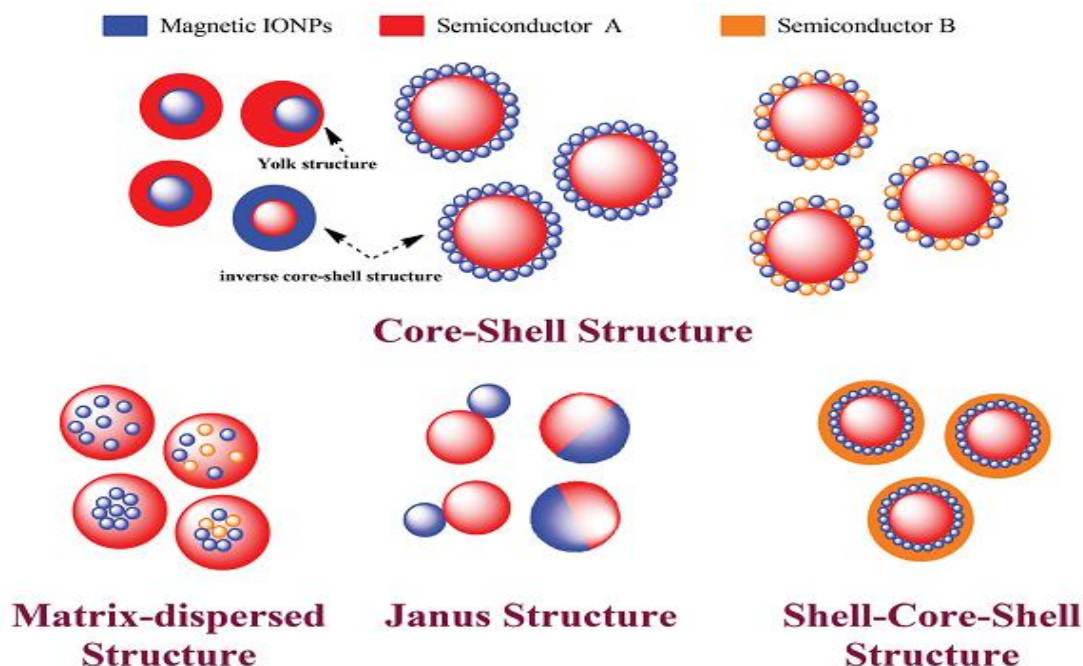
از دیگر فوتوکاتالیست های مغناطیسی - کربن فعال مغناطیسی - پوشش داده شده با تیتانیوم، کربن متخلخل مغناطیسی - پوشش داده شده با تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره ای می باشند که در سال های بین ۲۰۰۶ تا ۲۰۱۱ مورد بررسی قرار گرفته اند [۱۷]. بازدهی فوتوکاتالیزوری این مواد به دلیل اثر اشتراکی کربن و تیتانیوم بیشتر از بازدهی اکسید تیتانیوم خالص می باشد. آلاینده های موجود در فاز آبی بر روی کربن متخلخل تجمع یافته و به این ترتیب جفت های الکترون/حفره ایجاد شده در سطح فوتوکاتالیست آسان تر در دسترس آلاینده های آلی قرار می گیرند. به این ترتیب به کارگیری کربن برای فوتوکاتالیزور های مغناطیسی - تخریب و تجزیه آلاینده های آلی را بهبود می بخشد [۱۷].

۹- بررسی سایر ساختارهای فوتوکاتالیستی - مغناطیسی

در مقایسه با نانو ساختارهای تک جزئی، نانو ساختارهای چند جزئی به دلیل اثرات اشتراکی که موجب بهبود عملکرد کاتالیستی و فوتوکاتالیستی می شود، موضوع تحقیقات بسیاری می باشند. در یک سیستم کامپوزیتی اکسید آهن/ نیمه هادی، حضور اکسید

می دهد و در نتیجه موجب افزایش بهره وری از نور مرئی و نهایتاً بهبود بازده فوتوکاتالیستی می شود. با توجه به مطالب فوق، زمانی که اکسید های آهن به عنوان هسته باشند، نانو مواد کامپوزیتی نیمه هادی/اکسید آهن به چهار دسته تقسیم می شود: ساختار هسته/پوسته، ساختار شبکه ناپوسته، ساختار جفتی و نهایتاً ساختار هسته/پوسته دو لایه (شکل ۷).

مغناطیسی- آهن نه تنها منجر به ایجاد قابلیت جداسازی نانوفوتوکاتالیست ها در سیستم های فیلتراسیون مغناطیسی- و استفاده مجدد آنها شود، بلکه تولید ساختارهای ناهمگن با ترکیبی از گاف انرژی کوچک/ وسیع می نماید [۲۱]. گاف انرژی کوچک / وسیع در نیمه هادی ها با ساختارهای ناهمگن، بازده جداسازی جفت های الکترون/حفره را افزایش



شکل ۷- ساختارهای نانو مواد کامپوزیتی نیمه هادی اکسید آهن [۲۱].

همگی ساختارهای هسته-پوسته نامیده می شود. ساختار ماتریس پراکنده: ساختارهای مختلفی از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پوشش داده شده و یا پراکنده در یک ماتریس نیمه هادی ارائه شده است. نانوذرات پراکنده در ماتریس را می توان در انواع حالات مختلف تحت واکنش های فوتوکاتالیستی ایجاد کرد. وانگ و همکاران نانوکامپوزیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ را به وسیله یک مسیر آسان شیمیایی تهیه نمودند [۴۰]. نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با حدود ۱۵ نانومتر قطر در ماتریس TiO_2 پراکنده شده اند، در این ساختار سیلیکا به عنوان لایه مانع بین هسته های مغناطیسی و پوسته TiO_2 به کار رفته است [۴۰]. نانوذرات ترکیبی پاسخ مغناطیسی- خوب و بهره وری فوتوکاتالیستی بالایی برای متیلن بلو (MB) نشان دادند [۴۰]. ساختارهای جفتی: ساختار های جفتی شامل نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن و یک نانوساختار نیمه هادی می باشد. سطح ناهمسانگرد نانوکامپوزیت تهیه شده باعث ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی می شوند. به عنوان مثال، زنگ و همکاران نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ را با ساختار جفتی تهیه نمودند که قابل کاربرد در تصویربرداری روزنانس مغناطیسی- (MRI) بود [۴۱]. در این ساختار Fe_3O_4 به عنوان یک عامل کنتراست MRI به کار رفته است.

ساختار هسته-پوسته: در این ساختار، هسته ی اکسید آهن به وسیله یک لایه ی نیمه رسانا که باعث پایداری کل ساختار می شود، احاطه می گردد. معمولاً، نانو ذرات اکسید آهن در مرکز کامپوزیت نیمه هادی قرار ندارد و بنابراین به عنوان یک ساختار تخم مرغی شکل شناخته شده اند. به عنوان مثال، لیو و همکاران با موفقیت میکروکره های هسته - پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ با اندازه های مختلف هسته و ضخامت قابل کنترل پوسته را تهیه نمودند [۳۷]. لی و همکاران میکروکره های هسته - پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ با نانوصفات نازک با ساختار دو پوسته ای را سنتز نمودند [۳۸]. میکروکره های به دست آمده دارای مساحت سطح بالا، پایداری ساختاری، میزان مغناطیس بزرگ، اندازه یکنواخت و پوسته قابل تنظیم با قابلیت تبادل یونی و عملکرد کاتالیزوری قابل توجه هستند. "در واقع، نانو کامپوزیت های مغناطیسی- نه تنها منجر به پایداری هسته مغناطیسی می شوند بلکه ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی جدید باتوجه به ساختارچندعامل خودمی نمایند. در حالت معکوس ساختار هسته-پوسته، اکسیدهای آهن مغناطیسی بر روی سطح مواد نیمه هادی پوشیده شده است. به عنوان مثال، لو و همکاران ساختار هسته - پوسته بسیار منظم $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را بر روی بافت کربنی به وسیله روش هیدروترمال و مرحله ای تهیه نمودند [۳۹]. ساختارهای فوق

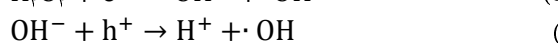
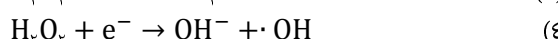
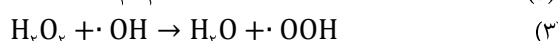
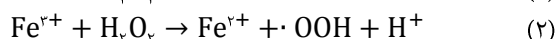
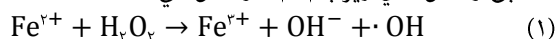
که این فریت ها گاف انرژی کمتری نسبت کاتالیزهای رایج نور مرئی مانند WO_3 (۲.۸eV)، CdS (۲.۴eV) و AgVO_3 (۲.۲eV) دارند (شکل ۸). نکته مهم اینجاست که توانایی آنها برای جذب نور مرئی با کوچکتر شدن گاف انرژی افزایش می یابد.

جدول ۱- گاف انرژی فریت های مختلف [۱۰].

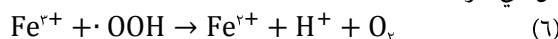
Ferrite	Band gap (eV)
CaFe_2O_4	1.9
MgFe_2O_4	2.18
ZnFe_2O_4	1.92
NiFe_2O_4	2.19
CuFe_2O_4	1.32

در سال های اخیر، استفاده از فریت ها به عنوان فوتوکاتالیست های نور مرئی برای کاهش آلودگی آب، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مفهوم آلودگی، شامل هر دونه آلودگی آبی و معدنی، رنگ های مخصوص و باکتری ها می باشد [۱۰].

فریت ها توانمندی تولید جفت الکترون - حفره را بر روی سطح خود با استفاده از نور خورشید دارا هستند. بنابراین جفت های الکترون-حفره برای انجام فرآیند اکسایش/کاهش در دسترس بوده که منجر به تولید گونه های اکسیژن فعال به صورت $\text{OH}^\bullet$ و $\text{O}_2^{\bullet-}$ و در نهایت تجزیه آلاینده ها می شود. به منظور افزایش تولید گونه های اکسیژنی فعال، اکسیدان هایی مثل H_2O_2 ، به مخلوط واکنش افزوده می شود. با افزودن H_2O_2 به عنوان اکسیدان، سیستم فنتون تشکیل می شود که در آن کاتیون های آهن مطابق واکنش های زیر با H_2O_2 واکنش می دهند :



همچنین $\text{OOH}^\bullet$ تشکیل شده با Fe^{2+} برای تشکیل $\text{O}_2^{\bullet-}$ واکنش می شود.



در حضور آلاینده ها به دلیل واکنش های رقابتی گونه ها با $\text{OH}^\bullet$ احتمال انجام واکنش (۶) کمتر می باشد [۴۴].

زمانی که فریت ها به عنوان سیستم فنتون مورد استفاده قرار می گیرند، در شرایطی که در آن تابش نور وجود ندارد نیز، واکنش فنتون انجام می پذیرد [۴۵].

همچنین، برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی فریت ها، آنها را با کاتالیست های دیگری مانند اکسید تیتانیوم همراه می کنند. زمانی که فریت با اکسید تیتانیوم همراه می شود، کامپوزیت فوتوکاتالیستی تشکیل شده، بازده فوتو کاتالیستی بالاتری را نسبت به زمانی که فریت و اکسید تیتانیوم به تنهایی استفاده می شوند از خود نشان می دهد. کامپوزیت مورد نظر، معمولاً به صورت پودری، که در آن اکسید تیتانیوم با نانو ذرات فریت جفت

ساختار هسته - پوسته دولایه: در این ساختار، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی بین دو لایه از نانوذرات نیمه هادی قرار گرفته اند. نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی- جهت جلوگیری از تجمع و ترسیب در لایه های غیر مغناطیسی- وارد شده اند که منجر به ایجاد خواص سطحی ویژه برای کاربردهای خاص می گردد [۴۲]. در این ساختار، دو لایه پوسته می تواند از یک و یا دو نوع نیمه هادی تهیه شده باشد و یا اینکه یکی از لایه ها از مواد غیر نیمه هادی استفاده گردد [۴۲]. نکته مهم، درک رابطه بین عملکرد فوتوکاتالیستی و ساختار تهیه شده جهت کاربردهای خاص می باشد. بنابراین، طراحی و سنتز قابل کنترل نانو ساختارهای فوتوکاتالیست، و همچنین بهینه سازی فرایندهای سنتزی نانوفوتوکاتالیست ها و عملکرد فوتوکاتالیستی آنها هنوز مورد بررسی است.

۱۰- فوتوکاتالیست های مغناطیسی با ساختار فریت

همان طور که پیش تر نیز به آن اشاره شد و در بخش های مختلف این مقاله به آن پرداختیم، فریت ها، یکی از پرکاربرد ترین مواد مغناطیسی فوتوکاتالیستی می باشند. فریت های دارای فرمول کلی MFe_2O_4 با ساختار اسپینل (که در آن M می تواند کاتیون های فلزی دو بار مثبت Zn^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Ba^{2+} و...) می باشند و در زمره مواد مغناطیسی هستند که از لحاظ شیمیایی و حرارتی پایدار بوده و در نتیجه کاربردهای بسیاری نیز دارند. خصوصیات مغناطیسی- آنها موجب به کارگیری آن در تصویربرداری مغناطیسی (MRI)، وسایل الکترونیکی، ذخیره اطلاعات و رها سازی دارویی گردیده است. دیگر کاربردهای فریت ها شامل جاذب برای آلاینده های سمی از جمله گازها، تصفیه فلزات سنگین موجود در پسماند، سنسورهای شیمیایی و رنگدانه ها می باشد [۱۰].

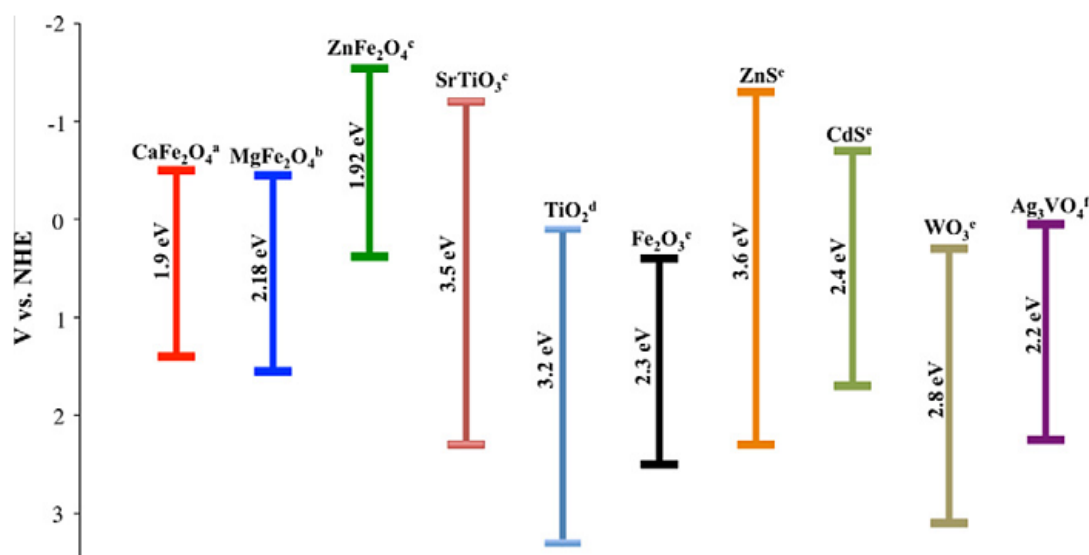
فریت ها دارای خواص مهم فوتوکاتالیستی مورد استفاده برای بسیار از فرآیندهای صنعتی مثل تجزیه الکل ها و هیدروژن پروکساید، تصفیه گازهای خروجی، اکسیداسیون موادی چون CO، CH_4 ، H_2 و کلروبنزن، هیدروکسیله نمودن فنول، واکنش های قلیایی، هیدرو سولفور زدایی نفت خام و احتراق کاتالیز می می باشد [۱۰]. حضور فلزات مختلف در شبکه ساختاری می تواند بر روی خصوصیات اکسایش/ کاهش فریت ها و پایداری آنها تاثیر گذار باشد. خصوصیات فریت ها شدیداً به طبیعت و مقدار فلز همراه شده در ساختار آن ها وابسته است. به طور مثال، جانشینی کاتیون هایی مثل Mg^{2+} ، Zn^{2+} و یا Al^{3+} موجب بهبود پایداری فریت ها می شود. و جانشینی فلزاتی مانند Ni^{2+} ، Cu^{2+} و Co^{2+} در داخل ساختار اسپینل فریت موجب اصلاح خصوصیات اکسایش/ کاهش می گردد [۴۳]. برخی از اسپینل فریت ها به دلیل گاف انرژی مناسبی که دارند، قادر به جذب نور مرئی می باشند. در جدول ۱ گاف انرژی برخی از فریت های رایج مورد استفاده مشاهده می شود [۱۰].

همانطور که در جدول مشاهده می شود بعضی از فریت ها دارای گاف انرژی نزدیک به ۲ eV یا کمتر هستند، که آنها را برای جذب نور مرئی مناسب نموده است. همچنین، باید به این نکته توجه نمود

۱۱- جمع بندی

فوتوکاتالیست ها از انرژی نور برای انجام واکنش اکسیداسیون و کاهش استفاده می کنند. زمانی که تابش نور انجام می شود، یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت فوتوکاتالیست برانگیخته می شود و حفره ای به جای می گذارد.

شده است استفاده می شود و یا به صورت نانو ذره ای که در آن فریت به عنوان هسته مغناطیسی بوده و اکسید تیتانیوم به عنوان پوسته می باشد. بنابراین ترکیب فریت با اکسید تیتانیوم، اثر اشتراکی دارد که منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی گردیده و نهایتاً در فرآیند کاهش فوتوکاتالیستی آلودگی موثر تر می باشند [۴۶].



شکل ۸- گاف انرژی فوتوکاتالیست های مختلف [۱۰].

۱۲- منابع

- [۱] A. J. Bard, Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors, J. Photochem. ۱۰ (۱۹۷۹) ۵۹-۷۵.
- [۲] www.gensnano.com
- [۳] D. B. K. J. T. G. R. Macqueen, Discovery of photocatalysts for hydrogen production, Final Scientific/Technical Report,
- [۴] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, H. Zhang, X. Yu, Perparation, characterization and activity evalution of p-n junction photocatalyst p-CaFe₂O₄/n-ZnO, Chem. Eng. J. ۱۵۵ (۲۰۰۹) ۴۶۶-۴۷۳.
- [۵] S. Chen, W. Zhao, W. Liu, H. Zhang, X. Yu, Y. Chen, Preparation, charactrization and activity evaluation of p-n junction photocataysts p-CaFe₂O₄/n-Ag₃VO₄ under visible light irradiation, J. Hazard. Mater., ۱۷۲ (۲۰۰۹) ۱۴۱۵-۱۴۲۳.
- [۶] E. Casbeer, V. K. Sharma, X-Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, Sep. Purif. Technol. ۸۷ (۲۰۱۲) ۱-۱۴.
- [۷] A. Mandal, K. Ojha, A. K. De, S. Bhattacharjee, Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process, Chem. Eng. J. ۱۰۲ (۲۰۰۴) ۲۰۳-۲۰۸.

فوتوکاتالیست ها کاربردهای زیادی دارند که پیش تر به آن پرداختیم، یکی از مهمترین کاربردهای آنها، کاهش فوتوکاتالیستی آلاینده های آبی، با استفاده از پراکنده ساختن نانو فوتوکاتالیست های نیمه هادی در فاضلاب می باشد. اما بازیافت و استفاده مجدد از فوتوکاتالیست ها امری دشوار است زیرا ذرات ریز به آسانی وارد محیط آبی می شوند. بنابراین یافتن راه حلی برای پاسخگویی به این مسئله بسیار حائز اهمیت باشد. امروزه به منظور افزایش قدرت فوتوکاتالیستی و قابل بازیابی نمودن فوتوکاتالیست ها، از نانو فوتوکاتالیست های مغناطیسی که قادر به انجام عملیات جداسازی در سیستم های جداسازی مغناطیسی- هستند، استفاده می شود. نانو فوتوکاتالیست های مغناطیسی- به دلیل خصوصیات منحصر به فرد و فوق العاده ای که دارند، در حوزه های مختلفی از جمله کاهش آلاینده های آبی و معدنی، عکس برداری مغناطیسی، داروسازی و حوزه پزشکی، الکترونیکی به کار می روند و ساختارهای مختلفی نیز برای استفاده از آنها شناسایی شده است که از جمله آن می توان به ساختار هسته/پوسته، هسته/عایق/پوسته و یا ساختار های خاص جفتی، شبکه ناپوسته در فوتوکاتالیست های مغناطیسی- کامپوزیت اکسید آهن اشاره نمود. مواد و ترکیبات زیادی نیز وجود دارند که به دلیل گاف انرژی و عملکرد مناسب آنها در جذب تابش فرابنفش و مرئی، به عنوان فوتوکاتالیست مغناطیسی قابل استفاده می باشند که از جمله آنها می توان، فریت ها را نام برد که در طی این مقاله به تفصیل به بررسی آنها پرداختیم.



- [۸] W. L. Kostedt, J. Drwiega, D. W. Mazyck, S. Lee, W. Sigmund, C. Wu, P. Chadik, Magnetically agitated photocatalytic reactor for photocatalytic oxidation of aqueous phase organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, ۳۹ (۲۰۰۵) ۸۰۵۲-۸۰۵۶.
- [۹] S. Li, Y. Lin, B. Zhang, C. Nan, Y. Wang, Photocatalytic and magnetic behaviors observed in nanostructured BiFeO₃ particles, *J. Appl. Phys.*, ۱۰۵ (۲۰۰۹) ۱-۳.
- [۱۰] E. Casbeer, V. K. Sharma, X-Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, *Sep. Purif. Technol.* ۸۷ (۲۰۱۲) ۱-۱۴.
- [۱۱] M. Gratzel, Photoelectrochemical cells, *Nature* ۴۱۴ (۲۰۰۱) ۳۳۸-۳۴۴.
- [۱۲] M. Kitano, M. Hara, Heterogeneous photocatalytic cleavage of water, *J. Mater. Chem.* ۲۰ (۲۰۱۰) ۶۲۷-۶۴۱.
- [۱۳] X. Zong, L. Wang, Ion-exchangeable semiconductor materials for visible light-induced photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C* ۱۸ (۲۰۱۴) ۳۲.
- [۱۴] R. M. Navarro, M. C. Alvarez-Galvan, J. A. V. de la Mano, S. M. Al-Zahrani, J. L. G. Fierro, A framework for visible-light water splitting, *Energy Environ. Sci.* ۳ (۲۰۱۰) ۱۸۶۵-۱۸۸۲.
- [۱۵] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* ۹۵ (۱۹۹۵) ۷۳۵-۷۵۸.
- [۱۶] A. J. Bard, M. A. Fox, Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen, *Acc. Chem. Res.* ۲۸ (۱۹۹۵) ۱۴۱-۱۴۵.
- [۱۷] S-Q. Liu, Magnetic semiconductor nano-photocatalysts for the degradation of organic pollutants, *Environ. Chem. Lett.* ۱۰ (۲۰۱۲) ۲۰۹-۲۱۶.
- [۱۸] L. Zhou, J. Yuan, Y. Wei, Core-shell structural iron oxide hybrid nanoparticles: from controlled synthesis to biomedical applications, *J. Mater. Chem.* ۲۱ (۲۰۱۱) ۲۸۲۳-۲۸۴۰.
- [۱۹] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and applications, *Chem. Rev.* ۱۰۸ (۲۰۰۸) ۲۰۶۴-۲۱۱۰.
- [۲۰] W. Wu, X. H. Xiao, F. Ren, S. F. Zhang, C. Z. Jiang, A comparative study of the magnetic behavior of single and tubular clustered magnetite nanoparticles, *J. Low Temp. Phys.* ۱۶۸ (۲۰۱۲) ۳۰۶-۳۱۳.
- [۲۱] J. Choi, J. Cha, J-K. Lee, Synthesis of various magnetic nanoparticles through simple phase transformation and their shape-dependent magnetic properties, *RSC Adv.* ۳ (۲۰۱۳) ۸۳۶۵-۸۳۷۱.
- [۲۲] W. Wu, C. Jiang, V. A. L. Roy, Recent progress in magnetic iron oxide semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts, *Nanoscale* ۷ (۲۰۱۵) ۳۸-۵۸.
- [۲۳] R. D. Ambashta, M. Sillanp, Water purification using magnetic assistance: A review, *J. Hazard. Mater.* ۱۸۰ (۲۰۱۰) ۳۸-۴۹.
- [۲۴] J. K. Leland, A. J. Bard, Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs, *J. Phys. Chem.*, ۹۱ (۱۹۸۷) ۵۰۷۶-۵۰۸۳.
- [۲۵] P. Mazellier, M. Bolte, Heterogeneous light-induced transformation of ۲,۶-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite, *J. Photocem. Photobiol. A: Chem.* ۱۳۲ (۲۰۰۰) ۱۲۹-۱۳۵.
- [۲۶] T. Kawahara, K. Yamada, H. Tada, Visible light photocatalytic decomposition of ۲-naphthol by anodic-basic α-Fe₂O₃ film, *J. Colloid and Interface Sci.* ۲۹۴ (۲۰۰۶) ۵۰۴-۵۰۷.
- [۲۷] F. Hiroshi, H. Yukiko, Y. Michichior, A. Shoichi, Magnetic photocatalyst, JP ۶۱۵۴۶۲۰ (A), ۱۹۹۴.
- [۲۸] T. Atsuya, S. Mutsuo, Photocatalyst particles containing ferromagnetic metal particles and method for synthesis thereof, US Patent, (۱۹۹۷) ۵۷۰۳۰۰۲.
- [۲۹] D. Beyoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, A preliminary investigation into the synthesis of titania-coated magnetite as a novel photocatalyst, In *Proceedings of the Third World Congress on Particle Technology*, Brighton, UK, (۱۹۹۸) Paper No. ۳۸۵.
- [۳۰] S. Lee, J. Drwiega, C. Wu, D. Mazyck, W. M. Sigmund, Anatase TiO₂ nanoparticle coating on barium ferrite using titanium bis-ammonium lactate dihydroxide and its use as a magnetic photocatalyst, *Chem. Mater.* ۱۶ (۲۰۰۴) ۱۱۶۰-۱۱۶۴.
- [۳۱] S. Rana, R. D. K. Misra, The anti-microbial activity of titania-nickel ferrite composite nanoparticles, *J. Miner. Metal. Mater. Soc.* ۵۷ (۲۰۰۵) ۶۵-۶۹.
- [۳۲] W. Fu, H. Yang, L. Chang, H. Bala, M. Li, G. Zou, Anatase TiO₂ nanolayer coating on strontium ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, ۲۸۹ (۲۰۰۶) ۴۷-۵۲.
- [۳۳] B. Zhang, J. Zhang, F. Chen, Preparation characterization of magnetic TiO₂/ZnFe₂O₄