

سنتز نانوذره‌های فریت نیکل-مس-روی با روش سل-ژل خود احتراقی با کمک امواج مایکرو برای حذف رنگ متیلن آبی

فاطمه معصومی، محبوبه ربانی*

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۴ شهریور ۱۳۹۹

دریافت پس از اصلاح: ۱۸ آبان ۱۳۹۹

پذیرش نهایی: ۸ دی ۱۳۹۹

کلمات کلیدی:

نانوذره مغناطیسی

فریت

روش سل-ژل خود احتراقی

امواج مایکرو

آلاینده متیلن آبی

تخریب نوری

چکیده

در این پژوهش، نانوذره‌های فریت $Ni_{0.2-x}Cu_xZn_{0.8}Fe_2O_4$ با نسبت‌های مختلف ($x=0,0.1,0.2$) با روش سل-ژل خود احتراقی به کمک امواج مایکرو تهیه شدند. خصوصیات پودرهای حاصل با استفاده از XRD، SEM، EDX، IR، DRS و VSM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از XRD نشان داد که نانوذره‌های فریت دارای ساختار اسپینل مکعبی تک فاز هستند و ناخالصی ندارند. تصاویر به دست آمده از SEM نشان داد که نانوذره‌های فریت از نظر شکل کروی هستند. از قله IR مربوط به ارتعاش‌های هشت وجهی و چهاروجهی، تشکیل ساختار اسپینل تأیید شد. حضور عناصر نیکل، مس و روی در نانوذره‌های فریت با آنالیز EDX تأیید شدند. نمونه‌های سنتز شده، ماده‌های فرومغناطیسی با مغناطش اشباع بالا هستند. در نهایت، فعالیت فتوکاتالیزوری برای حذف آلاینده با غلظت ۵ و ۱۵ mg/L نشان داد که نمونه فریتی که تنها حاوی نیکل است، متیلن آبی را نسبت به نمونه فریت‌های دیگر بهتر جذب و تخریب می‌کند.

حقوق ناشر محفوظ است.

* عهده دار مکاتبات

m_rabani@iust.ac.ir

۱- مقدمه

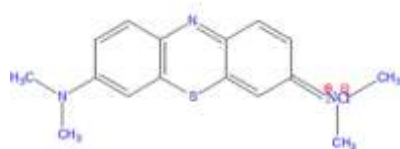
نانومواد در روش‌های تصفیه آب می‌باشد. در بین نانوماده‌های مختلف از جمله نانوذره‌های مغناطیسی نیکل، مس، کبالت و روی به دلیل مساحت سطح زیاد و جذب سریع‌تر مورد توجه پژوهشگرها قرار گرفته است [۱۲]. بیشترین نانوذره‌های مغناطیسی از اکسید آهن ساخته شده‌اند، مانند مگنتیت (Fe_3O_4)، مگمیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و فریت‌های اسپینل سرامیکی با ساختاری MFe_2O_4 که M شامل برخی فلزها مانند مس، منگنز، کادمیوم، نیکل، روی و کلسیم می‌باشند [۱۳]. روش‌های مختلفی برای تولید نانوذره‌های مغناطیسی فریت اسپینل وجود دارد که شامل آبگرمایی، هم‌رسوبی، کاویتاسیون فراصوت، تجزیه حرارتی، سل-ژل، خود احتراقی، احتراق با کمک امواج مایکرو، سونوشیمیایی، سل-ژل خود احتراقی و غیره می‌باشد [۱۴-۲۲].

در این کار، ما سعی کرده‌ایم تا اثر یون‌های فلزی Cu^{2+} و Ni^{2+} را به عنوان دوپ شونده با نسبت‌های متفاوت بر بر اندازه، مورفولوژی و ویژگی‌های مغناطیسی فریت روی بررسی کنیم. برای تولید این نانوذره‌های فریت اسپینل از روش سل-ژل خود احتراقی به کمک امواج مایکرو برای اولین بار استفاده شد. سپس ویژگی‌های ساختاری فریت تولید شده به وسیله آنالیزهای مختلف مورد مقایسه قرار گرفتند. در ادامه، فعالیت فتوکاتالیزوری این فریت‌ها با هم مقایسه شد.

۲- آزمایش

۲-۱- مواد و روش‌ها

ماده‌های شیمیایی با خلوص بالا از منبع‌های تجاری (مرک) خریداری شده و بدون تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آهن (III) نیترات ۹.۹ آب $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ درصد خلوص بیشتر از ۹۸٪، روی (II) نیترات ۶ آب $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۹۸٪)، نیکل (II) نیترات ۶ آب $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۹۸٪)، مس (II) نیترات ۳ آب $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (۹۸٪)، آمونیوم نیترات (۲۵٪ NH_4NO_3)، (گلاسیسین به عنوان سوخت) و متیلن آبی ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}$) (شکل ۱) تهیه شده از مرک میلی پور، مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل (۱) ساختار شیمیایی رنگ متیلن آبی.

طی چند دهه گذشته، نانوذره‌های مغناطیسی به دلیل ویژگی‌های بی‌نظیر فیزیکیوشیمیایی، مغناطیسی و نوری و کاربردهای گسترده در زمینه زیست پزشکی (مانند: تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)، سیستم تحویل دارو و هایپرترمی مغناطیسی)، تجزیه و تحلیل، فناوری اطلاعات، ارتباط از راه دور و اصلاح محیط زیست، تخریب آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌ها و غیره مورد توجه بسیاری از پژوهشگرها قرار گرفته است [۷-۱]. رنگ‌ها، آلاینده‌های مهمی هستند که برای انسان، سایر حیوان‌ها و جانورهای زنده خطرهای جدی ایجاد می‌کنند. رنگ‌ها به وسیله فرآیندهای تصفیه هوازی تجزیه نمی‌شوند و بنابراین حذف آن‌ها از فاضلاب‌های صنعتی قبل از تخلیه فاضلاب نیاز به توجه زیادی دارد [۸]. تخلیه فاضلاب رنگی از صنایع مختلف مانند: نساجی، کاغذ، چوب، لوازم آرایشی، کشاورزی، پلاستیک و چرم یک چالش مهم زیست محیطی را ایجاد می‌کند. دفع فاضلاب حاوی رنگ‌ها به محیط و اکوسیستم‌های آبی علاوه بر آسیب رساندن به مناظر زیبا، به طور طبیعی مانع از ورود نور به آب می‌شود که روند فتوسنتز را مختل کرده و گیاهان آبی را از بین می‌برد [۹]. به طور عمده ماده‌های رنگی حاوی یک یا چند حلقه بنزن می‌باشند، که بسیار سمی هستند و تجزیه دیر هنگام آن‌ها می‌تواند سرطان‌زا باشد و در صورت عدم درمان وارد محیط شده و آسیب‌های جبران ناپذیری به محیط وارد می‌کند. رنگ متیلن آبی دارای یک ساختار کاتیونی است که در صنایع رنگ آمیزی پنبه، پشم و ابریشم بسیار پرکاربرد و به شدت سمی است. این رنگ در صورت بلع و استنشاق بسیار سمی می‌باشد، در برابر نور مقاوم است، در برابر شستشو بسیار پایدار و بادوام است و به راحتی قابل تجزیه نیست [۱۰].

فرآیند جذب یکی از رایج‌ترین فرآیندهای تصفیه فاضلاب صنعتی است. به طور معمول، فرآیند جذب روی سطح کربن فعال می‌باشد. بدیهی است که به دلیل ویژگی‌های مثبت زیادی که کربن فعال شده دارد، مثل: سطح ویژه و ظرفیت جذب بالا، و راندمان مناسب یکی از پرمصرف‌ترین ماده‌ها در حذف آلاینده‌های آلی خاص از فاضلاب‌ها می‌باشد. علی‌رغم مزایایی که گفته شد به دلیل برخی ضررها از قبیل مشکل جداسازی پودر کربن فعال از فاضلاب و هزینه‌های بالای مربوط به مرحله‌های آماده سازی، فعال سازی و احیای مجدد، آن را در معرض محدودیت قرار می‌دهد [۱۱]. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه قرار گرفته است استفاده از

$$15\text{mL} \times 100\text{mL} = 20\text{mL} \times X_5 \quad X_5 = 75\text{mL}$$

تهیه محلول با غلظت 5 mg/L:

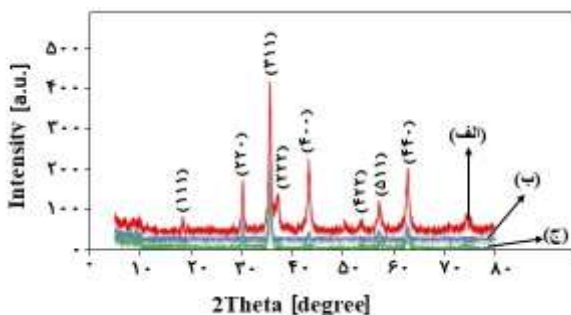
$$5\text{mL} \times 50\text{mL} = 7\text{mL} \times X_8 \quad X_8 = 35.71\text{mL}$$

پس از تهیه محلول‌ها با غلظت مورد نظر، 2 g از هر یک از پودرهای نانوذره‌های فریت را در یک بشر ریخته و 20 mL از محلول با غلظت 15 و 5 mg/L به آن‌ها اضافه شد و میزان جذب آلاینده (در تاریکی) و میزان تخریب آلاینده (در حضور نور لامپ LED) در سه زمان 30، 60 و 120 دقیقه، مورد بررسی قرار گرفت. در پایان هر زمان 3 mL از محلول برای آنالیز تحت نور فرابنفش-مرئی (UV-Vis) برداشته شدند و ابتدا برای رسوب دادن نانو ذره‌های موجود در محلول به مدت 10 دقیقه با دور 6000 دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند [23]. سپس غلظت محلول‌ها با به دست آوردن مقدار جذب در طول موج ماکزیم متیلن آبی (664 nm) توسط دستگاه UV-Vis به دست آمد.

۳- نتایج

۳-۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذره‌های تهیه شده با نسبت‌های مختلف، در شکل ۲ نشان داده شده است، تمام نمونه‌ها تشکیل یک ساختار اسپینل مکعبی تک فاز با گروه فضایی Fd-3m را تأیید کردند و هیچ فاز ناخالصی مشاهده نشد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت تشکیل شده با کد مختصر مشاهده شده در الگوها، تفاوت اندک در مقدار استوکیومتری عناصر ناخالصی موجود در نمونه‌های فریت سنتز شده می‌باشد.



شکل (۲) الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانوذره‌های فریت (الف) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، (ب) $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و (ج) $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

میانگین اندازه بلورک‌ها برای هر نمونه از شدیدترین قله (۳۱۱) با استفاده از فرمول دباي-شرر (فرمول ۱) برآورد شده است: [24]:

۲-۲- سنتز نانوذره‌های فریت $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش سل-ژل خود احتراقی با کمک امواج مایکرو

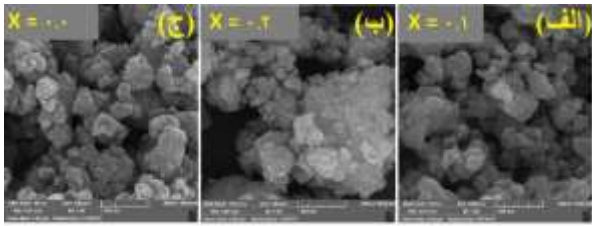
مقدارهای استوکیومتری آمونیوم نیترات، گلیسین (به عنوان سوخت)، آهن نیترات، روی نیترات، نیکل نیترات و مس نیترات با نسبت مولی ۱:۴:۲:۰/۸:۰/۱:۰/۱ به طور جداگانه وزن شده و در حداقل آب مقطر (۳ میلی لیتر) حل شدند، به مدت ۲۰ دقیقه به کمک یک مگنت روی هم‌زن مغناطیسی مخلوط و هم زده شدند تا یک محلول همگن به دست آمد. مخلوط همگن نیترات‌ها و سوخت به مدت یک ساعت تحت دمای 80°C روی هیتر (MR 3001) حرارت داده شد تا آب اضافی تبخیر و ژل قرمز مایل به قهوه‌ای رنگ به دست آمد. سپس برای انجام واکنش احتراقی به مدت ۵ دقیقه تحت امواج مایکرو (مدل LG-MC61 با توان 900 W) قرار گرفت و احتراق پس از ۳۰ ثانیه انجام شد [22]. در نهایت، برای ریز کردن ذره‌های فریت تا مقیاس نانو از آسیاب گلوله‌ای (Retsch-MM400 با حداکثر فرکانس 60 Hz و توان 150 W) به مدت ۱۲ دقیقه با فرکانس 30 Hz بهره گرفته شد. پودر حاصل از نانوذره‌ها دو مرتبه با آب مقطر شسته داده شد و به طور مغناطیسی با یک آهنربای قوی جدا شد و به مدت یک روز در دمای اتاق و در تاریکی نگهداری شدند تا آب اضافی تبخیر و پودر به طور کامل خشک شود. نانوذره‌های فریت به دست آمده برای انجام آنالیزها در دمای اتاق و در تاریکی ذخیره و نگهداری شدند.

برای تهیه نانوذره‌های $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.2$) و $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0$) تمام مرحله‌های بالا تنها با تفاوت در نسبت استوکیومتری ماده‌ها انجام گردید، که نسبت‌ها به ترتیب ۱:۴:۲:۰/۸:۰/۱:۰/۱ و ۰/۲:۰/۸:۰/۱:۰/۱:۰/۱ بودند.

۲-۳- تهیه محلول‌های متیلن آبی با غلظت‌های متفاوت برای بررسی جذب و تخریب به وسیله فریت‌ها

برای تهیه محلول‌های 5 و 15 mg/L از رنگ متیلن آبی، ابتدا یک محلول استوک با غلظت 100 mg/L تهیه شد. برای تهیه محلول استوک، 25 mg از رنگ متیلن آبی را در بالن ژوژه به حجم 250 mL ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس محلول‌ها با غلظت کم‌تر از محلول استوک در بالن ژوژه 100 mL ساخته شدند. محاسبه‌های انجام شده برای تهیه محلول‌ها به شرح زیر است:

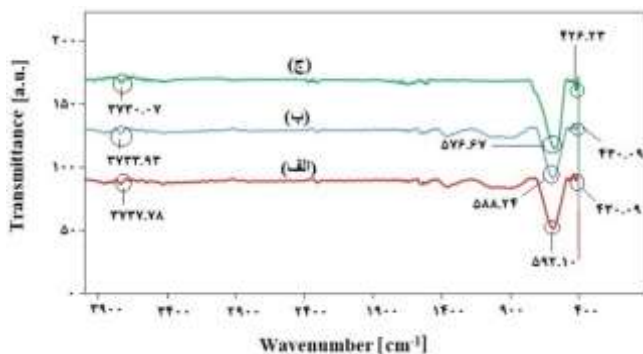
تهیه محلول با غلظت 15 mg/L:



شکل (۳) تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای (الف) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، (ب) $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و (ج) $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

۳-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

به منظور بررسی ساختار شیمیایی نانوذره‌ها و بررسی گروه‌های عاملی موجود، تجزیه و تحلیل IR انجام شد، طیف نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف IR نانوذره‌ها شامل دو باند جذب اصلی در دامنه طول موج در $600 - \text{cm}^{-1}$ تا $400 - \text{cm}^{-1}$ می‌باشد. باندهای جذب ارتعاش کششی در محدوده $385 - 450 \text{ cm}^{-1}$ و $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به سایت‌های هشت وجهی (O_h) و چهاروجهی (T_d) می‌باشد که به ارتعاش پیوند Fe—O ارجاع داده می‌شود [۲۰]. به این ترتیب قله‌ها در 426 cm^{-1} و 576 cm^{-1} برای نانوذره $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تأییدی بر تشکیل ساختار اسپینل فریت می‌باشد. به همین ترتیب، پیک مشخصه ساختار فریت اسپینل برای کلیه نمونه‌ها تأییدی بر تشکیل ساختار فریت در تمام نمونه‌ها با نسبت استوکیومتری مختلف است. همچنین دلیل جابجایی ارتعاش در منطقه فرکانس مشخصه، به علت فاصله $\text{O}^{2-}\text{Fe}^{3+}$ در سایت‌های هشت وجهی و چهاروجهی می‌باشد [۲۸]. باند پهن در حدود $3400 - \text{cm}^{-1}$ مشاهده شده، می‌تواند ناشی از ارتعاش‌های کششی پیوند O—H از مولکول آب آزاد یا آب جذب شده باشد و حضور گروه هیدروکسیل در نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل (۴) طیف مادون قرمز به ترتیب برای نانوذره‌های (الف) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، (ب) $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و (ج) $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

۳-۴- پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX)

$$D_{\text{XRD}} = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

که در آن، از تابش پرتو Cu-K α (1.54 \AA)، β پهنای کامل با نصف حداکثر شدت (FWHM) و θ زاویه براگ است. پارامترهای ساختاری نانوذره‌های فریت در جدول ۱ جمع آوری شده‌اند. سایز بلورک‌های نانوذره‌های فریت بین $50 - 100 \text{ nm}$ اندازه‌گیری شدند و همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار یون مس در نمونه‌ها شدت پیک‌ها افزایش یافته است که می‌تواند به علت جرم اتمی بیشتر مس ($63/546 \text{ g/mol}$) و اختلاف شعاع یونی آنها باشد. شعاع یونی مس 0.74 \AA و شعاع یونی نیکل 0.69 \AA است [۲۵].

جدول (۱) اندازه بلورک‌های نانوذره‌های به دست آمده به وسیله

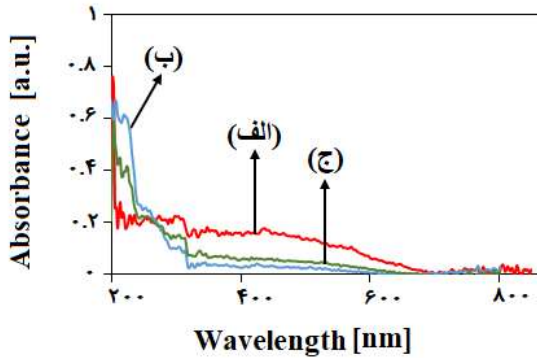
معادله دبی-شرر

اندازه ذره‌ها (Å)	نمونه‌ها
۶۳	$\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
۹۳	$\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
۵۴	$\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است، نشان می‌دهد که نانوذره‌های تهیه شده از نظر ماهیت کروی هستند و دانه‌ها به صورت همگن توزیع شده‌اند. توزیع اندازه نانوذره‌های به دست آمده از تصویرهای SEM بین $100 - 200 \text{ nm}$ اندازه‌گیری شدند. انباشتگی را می‌توان به برهم‌کنش‌های مغناطیسی بین نانوذره‌های مغناطیسی نسبت داد [۲۶]. به هر حال، به نظر می‌رسد مورفولوژی و اندازه دانه نمونه‌های سنتز شده یکنواخت هستند و تجمع و انباشتگی دانه نانوذره‌ها غیر قابل اجتناب است. نکته مهم دیگر اندازه سایز نانوذره‌ها می‌باشد که با تغییر در مقدار یون دو ظرفیتی ($M^{2+} = \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) تغییر می‌یابد زیرا شعاع اتمی از یک فلز به فلز دیگر متغیر است، به عنوان مثال نیکل (0.69 \AA) و مس (0.74 \AA) می‌باشد [۲۷]. تفاوت مشاهده شده در اندازه ذره‌ها با دو آنالیز پراش پرتو ایکس و آنالیز SEM به این دلیل است که در آنالیز پراش پرتو ایکس و از معادله دبی-شرر، اندازه بلورک‌ها محاسبه می‌شود و در آنالیز SEM، اندازه مجموعه‌ای از دانه‌های بلورک‌ها که منجر به تشکیل یک ذره می‌شود، اندازه‌گیری می‌گردد. بنابراین، واضح است که اندازه محاسبه شده به روش پراش پرتو ایکس کوچک‌تر از اندازه به دست آمده از آنالیز SEM باشد.

$\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ دارای بالاترین میزان جذب در ناحیه مرئی است و میزان جذب در ناحیه فرابنفش کاهش یافته است. بنابراین انتظار می‌رود که دارای فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به دو فریت دیگر باشد. هرچند که به عوامل دیگری می‌تواند در این زمینه دخالت داشته باشد.



شکل (۶) آنالیز DRS برای نانوذره‌های (الف) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، (ب) $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و (ج) $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

در مرحله بعد، از تابع Kubelka Munk برای محاسبه انرژی شکاف باند استفاده شد [۲۹]:

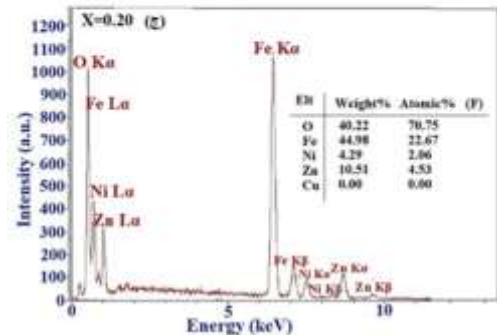
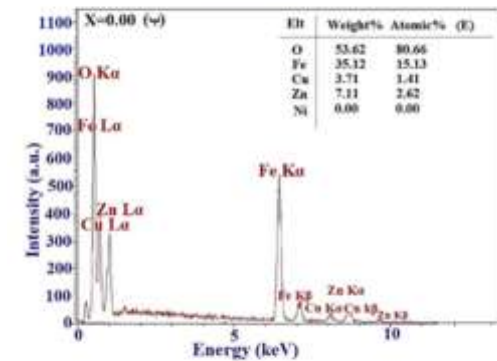
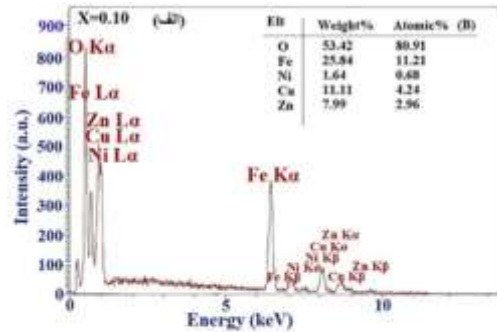
$$\alpha = (1-R)^2/2R \quad (2)$$

که در آن، α ضریب جذب و R مقدار بازتاب است. علاوه بر این، از مقادیر ضریب جذب برای تخمین انرژی شکاف باند با استفاده از رابطه Tauc استفاده می‌شود:

$$ah\nu = A(ah-E_g)^2 \quad (3)$$

که در آن، $h\nu$ انرژی فوتون و E_g انرژی فعال سازی است. شکل ۷ انرژی شکاف باند را با ترسیم نموداری از $(ah\nu)^{0.5}$ در مقابل $h\nu$ تخمین می‌زند. میزان شکاف باند به طور غیرمستقیم تحت تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله اندازه ذرات، عوامل ساختاری و وجود ناخالصی‌ها قرار می‌گیرد. افزایش شکاف باند غیرمستقیم برای نانوذره‌ها ممکن است به افزایش نسبت پارامترهای ساختاری (ثابت شبکه) با افزایش میزان مس نسبت به محتوای نیکل نسبت داده شود [۳۰]. باندهای شکاف غیرمستقیم با ترسیم انرژی $(ah\nu)^{0.5}$ در مقابل نمودارهای $h\nu$ برای همه نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر انرژی شکاف باند برای $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ترتیب ۱٫۷، ۱٫۹ و ۱٫۶ eV به دست آمد. به دلیل دیگر ویژگی‌های نانوذره‌ها مانند اندازه ذرات، ثابت‌های شبکه و غیره، با افزایش مس و کاهش نیکل، میزان انرژی شکاف افزایش یافته است. با کاهش شکاف باند در نمونه $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ می‌توان انتظار داشت که این فریت عملکرد فتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به دو ترکیب دیگر داشته باشد.

با استفاده از آنالیز EDX، خلوص نانوذره‌های مغناطیسی در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). داده‌ها نشان دادند که مقدار آهن بیشتر از سایر عنصرها، و روی در بیشتر ترکیب‌ها ثابت است. همچنین، طیف EDX از نانوذره‌ها تنها حضور آهن، نیکل، مس، روی و اکسیژن را در نسبت استوکیومتری، بدون هیچ قله ناخالصی نشان داده شده است که تأییدی بر خلوص فاز می‌باشد.



شکل (۵) آنالیز EDX برای نانوذره‌های (الف) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، (ب) $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و (ج) $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

۵-۳- طیف سنجی پراش نور بازتابی (DRS)

تجزیه و تحلیل DRS برای مشخص کردن ویژگی‌های جذب نوری نانوذره‌ها انجام شده است (شکل ۶). هر سه نمونه در ناحیه مرئی و فرابنفش جذب دارند. نانوذره‌های مغناطیسی $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ماکزیمم جذب را به ترتیب در ۴۳۸، ۳۱۵ و ۳۱۰ نشان دادند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که نمونه

۷-۳- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری فریت‌ها

رنگ متیلن آبی از دو حلقه بنزن آروماتیک که به وسیله یک حلقه ۱-آزا-۴-تیا-سیکلو بنزن به یکدیگر متصل شده‌اند، تشکیل شده است. همان طور که گفته شد، می‌توان جذب و تخریب رنگ متیلن آبی را در برابر بسیاری از جاذب‌ها از جمله فریت‌ها در حضور و غیاب نور بررسی کرد.

در این پژوهش، فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذره‌های فریت در دو مورد جذب در تاریکی و تخریب به وسیله تابش نور مرئی با لامپ LED با توان ۱۰ وات در دو غلظت متفاوت ۵ و ۱۵ mg/L محلول رنگ متیلن آبی در زمان‌های متفاوت بررسی شدند. همان طور که داده‌های عددی در جدول ۳ نشان می‌دهند، تخریب رنگ هنگامی که جاذب در معرض نور قرار دارد، بیشتر از جذب رنگ توسط همان فریت در تاریکی است، که نشان می‌دهد جاذب با تابش نور مرئی عملکرد بهتری داشته است. همان‌گونه که در این جدول مشاهده می‌شود نانوذره‌های مغناطیسی فریت‌ها پس از زمان ۱۲۰ دقیقه و در غلظت ۵ mg/L از محلول آبی آلاینده متیلن آبی موفق به تخریب (در حضور نور) تا ۹۴٪ بوده‌اند که نشان‌دهنده عملکرد بالای فریت‌ها می‌باشد و همچنین در غلظت‌های بالاتر نیز تا ۸۴٪ تخریب را نشان داده‌اند. در پژوهش انجام شده توسط کمال و همکارانش [۲۳]، از فریت $NiFe_2O_4$ برای تخریب (در حضور نور) متیلن آبی با غلظت ۵ mg/L استفاده شده است که میزان رنگ‌زدایی بعد از ۸۰ دقیقه ۲۵٫۶٪ بوده است که در مقایسه با این پژوهش بسیار کمتر بوده است. روش سنتز به کار رفته در این پژوهش منجر به تولید نانوذرات فریت با مساحت سطح بالاتر و راندمان بالاتر جذب و تخریب آلاینده رنگی شده است.

جدول (۳) درصد جذب و تخریب کلیه نمونه‌ها در دو غلظت ۵ و ۱۵ mg/L از محلول متیلن آبی در ۱۲۰ دقیقه

نمونه‌ها	جذب (در غیاب نور)	تخریب (در حضور نور)	جذب (در حضور نور)	تخریب (در حضور نور)
$Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	۳۵/۷	۸۳/۶	۶۸/۸	۱۲/۷۱
$Cu_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	۴۲/۴	۹۳/۷	۷۷/۵	۲۹/۰۹
$Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	۵۶/۴	۹۴	۸۴/۷	۳۷/۲

۶-۳- مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

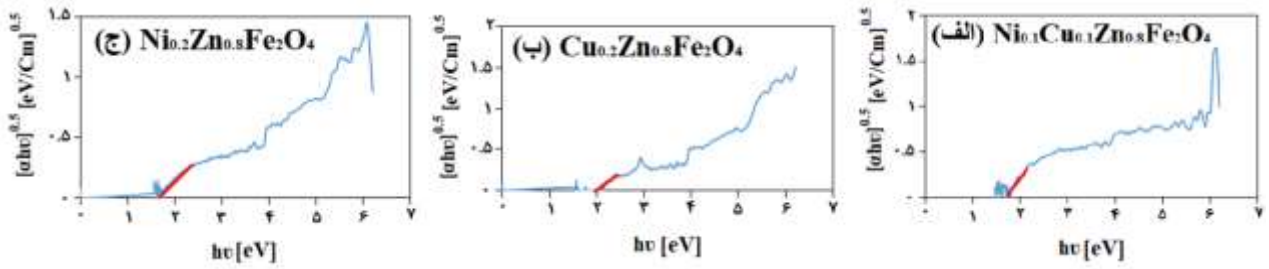
مغناطش (M)، به عنوان تابعی از میدان مغناطیسی کاربردی (H) در دمای ۲۹۸ K در محدوده میدان ۵۰۰۰ Oe ± برای نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۸ نمودارهای هیستریزس نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ویژگی‌های مغناطیسی فریت نیکل و روی به مقدار یون مس (Cu^{2+}) بستگی دارد. آواتی و همکارانش [۳۱] گزارش دادند که با توزیع یون مس اشباع پذیری مغناطیسی در فریت نیکل و روی کاهش می‌یابد. یون‌های روی (Zn^{2+}) در محل‌های چهاروجهی قرار می‌گیرند، در حالی که یون‌های نیکل (Ni^{2+}) محل‌های هشت وجهی را پر می‌کنند، یون‌های آهن و مس (Fe^{2+} , Cu^{2+}) اگرچه می‌توانند در هر دو مکان قرار بگیرند، اما سایت‌های هشت وجهی را ترجیح می‌دهند [۲۴]. از طرف دیگر، ویژگی مغناطیسی مس از نیکل کمتر است، از این رو مغناطش اشباع در فریت حاوی مس نسبت به فریت حاوی نیکل کاهش می‌یابد. در فریت حاوی هر دو یون مس و نیکل، اشباع مغناطیسی از دو ترکیب دیگر کمتر است که نشان دهنده کاهش نظم در قرارگیری یون‌ها در حفره‌های چهار و هشت وجهی در ساختار فریت است. نکته دیگر که باید مورد توجه قرار گیرد حلقه هیستریزس برای نانوذره‌ها می‌باشد که نشان می‌دهد نمونه‌ها فرومغناطیسی بوده و با افزایش یون‌های مس اثر فرومغناطیسی افزایش یافته است [۲۷].

عدم وجود مس در فریت $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ منجر به افزایش قابل توجهی در وادارندگی مغناطیسی (Hc) شده است، همچنین در فریت $Cu_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ پسماند مغناطیسی نسبت به سایر فریت‌ها کمی متفاوت بود که این تغییر به میدان ناهمسانگردی (میدان آنیزوتروپی H_k) نسبت داده می‌شود. با توجه به اختلاف اندک در مقدار وادارندگی و اشباع پذیری مغناطیسی فریت‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که وجود مقدار کمی مس منجر به بهبود ویژگی‌های فریت می‌گردد (جدول ۲).

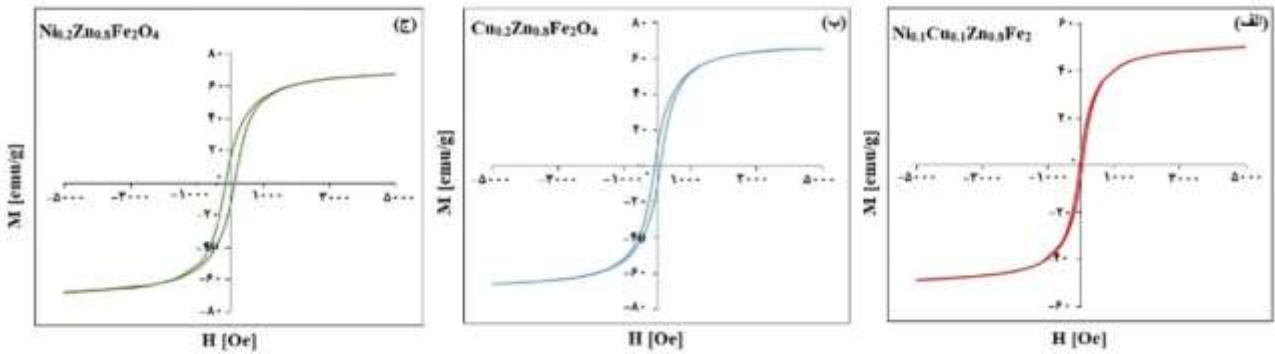
جدول (۲) ویژگی‌های مغناطیسی نانوذره‌های فریت

نمونه‌ها	اشباع پذیری مغناطیسی [Ms] [emu/g]	پسماند مغناطیسی [Mr] [emu/g]	وادارندگی مغناطیسی [Hc] [Oe]
$Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	۵۲/۸۹	۷/۸۹	۱۰۰
$Cu_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	۶۵/۳۳	۲۰/۶۱	۲۰۰
$Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$	۶۸/۵۱	۲۸/۷۵	۴۰۰

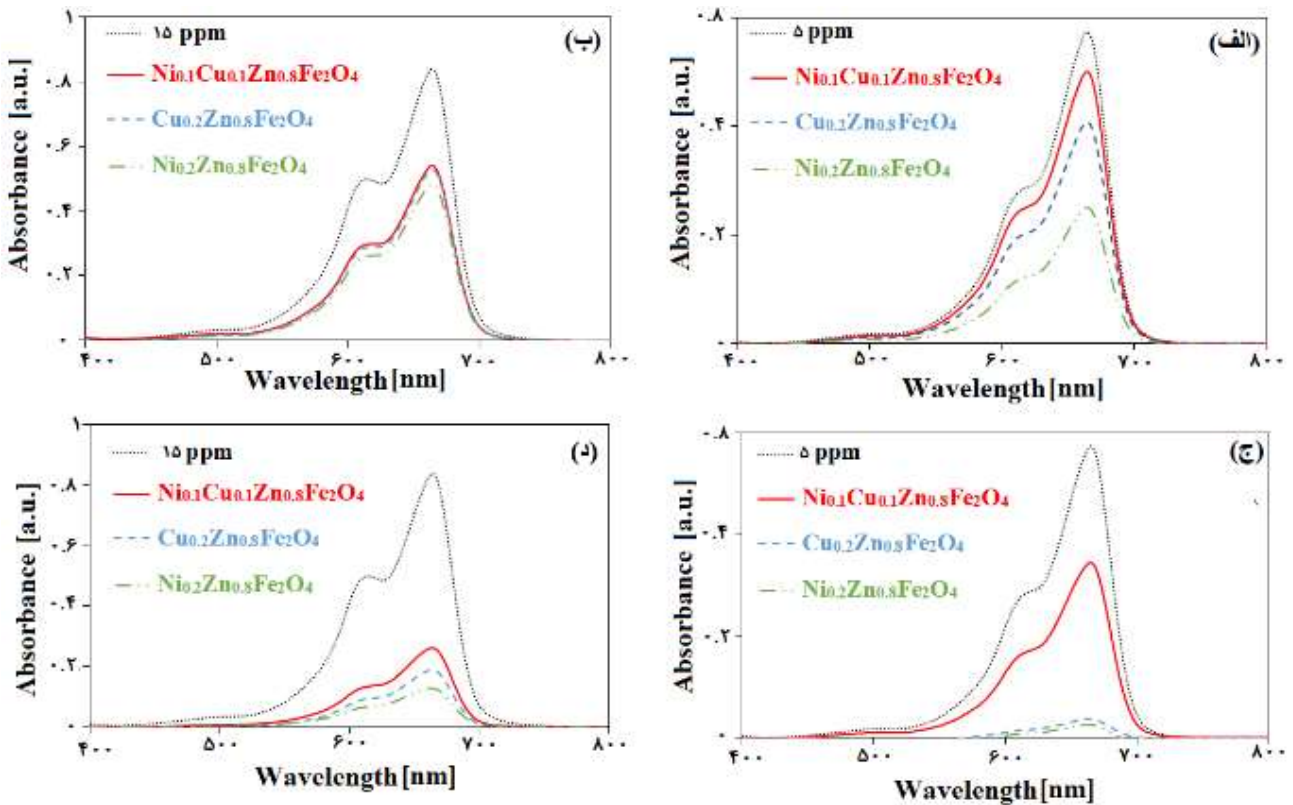
سنتر نانوذره‌های فریت نیکل-مس-روی با روش سل-ژل خود احتراقی با کمک امواج مایکرو برای حذف رنگ متیلن آبی



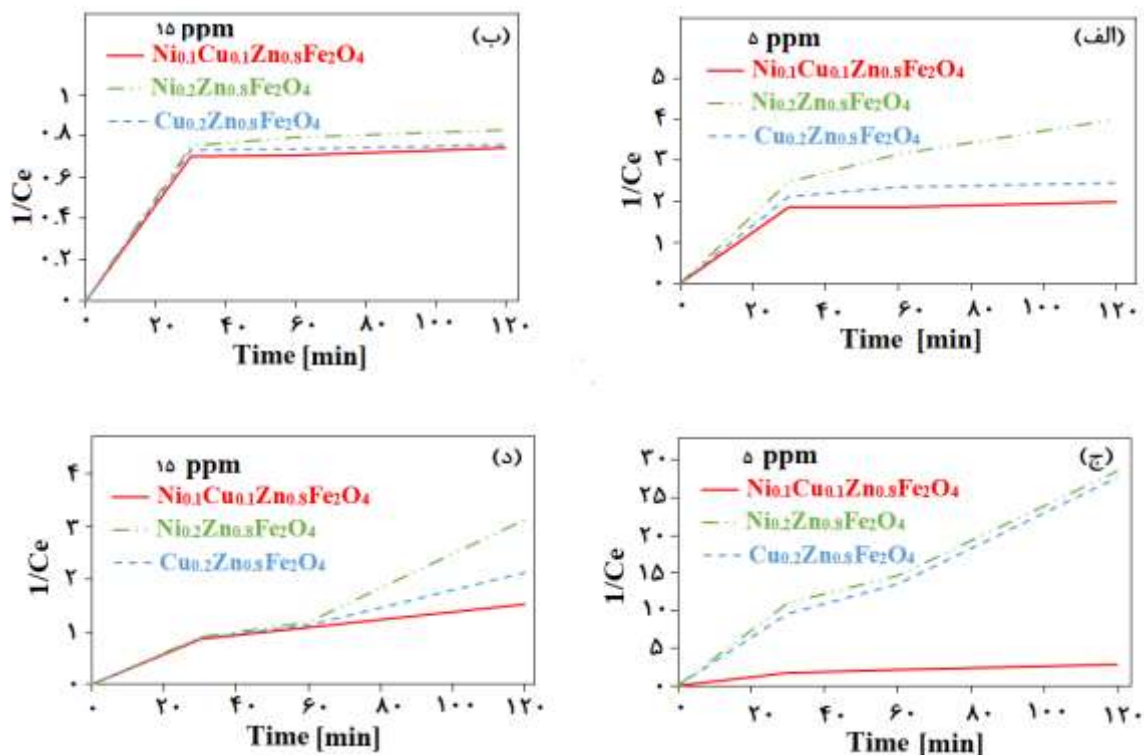
شکل (۷) باند گپ نانوذره‌های (الف) $Ni_{0.1}Cu_{0.1}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ ، (ب) $Cu_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ و (ج) $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$



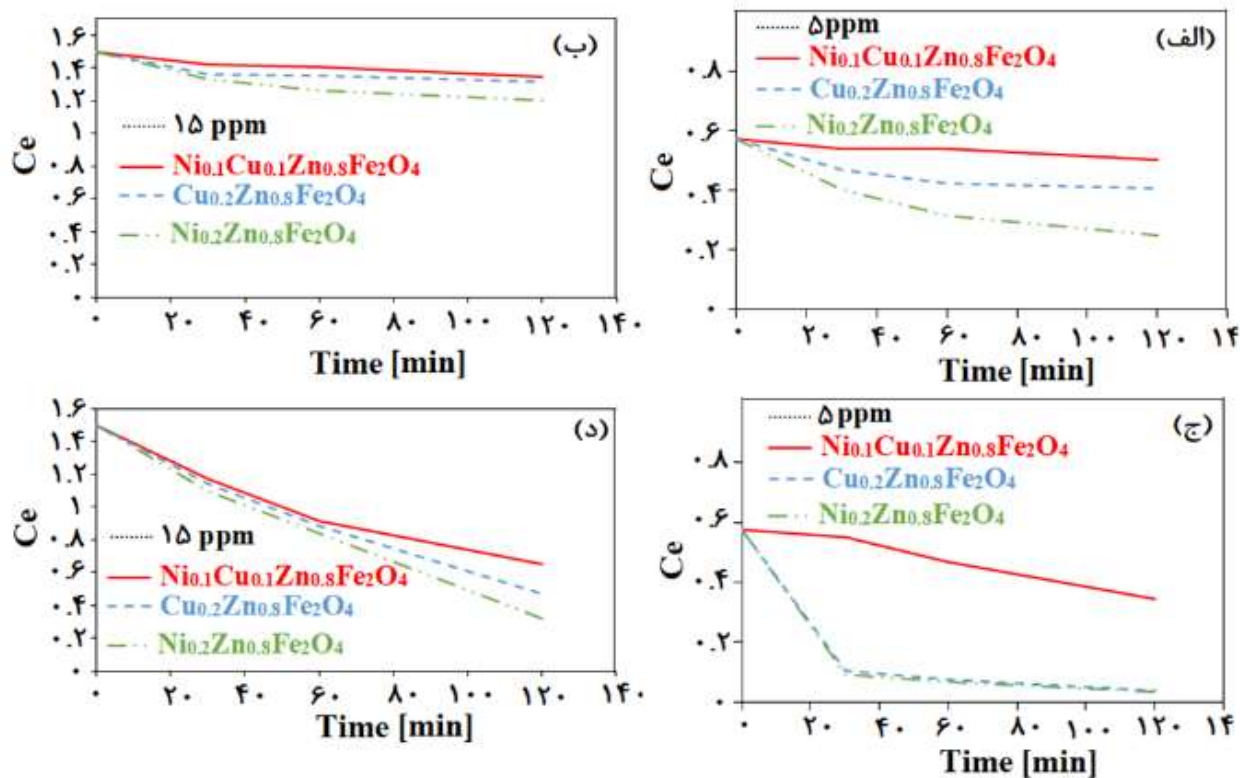
شکل (۸) آنالیز VSM برای نانوذره‌های فریت



شکل (۹) طیف UV-Vis متیلن آبی پس از (الف) جذب با غلظت ۵ mg/L، (ب) جذب با غلظت ۱۵ mg/L، (ج) تخریب با غلظت ۵ mg/L و (د) تخریب با غلظت ۱۵ mg/L بعد از ۲ ساعت برای هر سه نمونه فریت

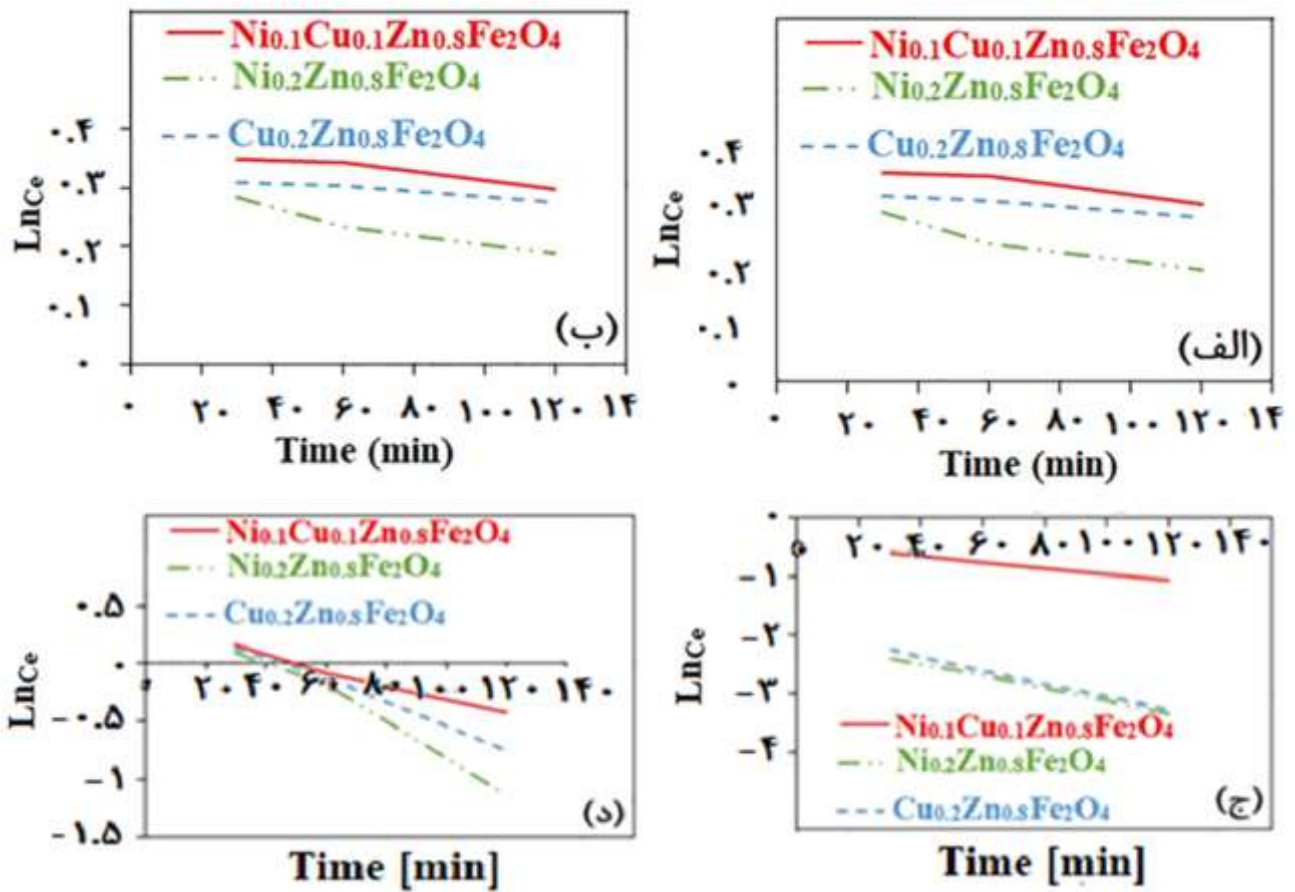


شکل (۱۰) تابش نور مرئی برای بررسی جذب و تخریب رنگ متیلن آبی در غلظت‌های مختلف و زمان‌های از پیش تعیین شده در حضور نانوذره‌های مغناطیسی با نسبت‌های مختلف از یون‌های Ni^{2+} و Cu^{2+} (الف) جذب رنگ از محلول با غلظت ۵ mg/L، (ب) جذب رنگ از محلول با غلظت ۱۵ mg/L، (ج) تخریب رنگ از محلول با غلظت ۵ mg/L و (د) تخریب رنگ از محلول با غلظت ۱۵ mg/L برای هر سه نمونه

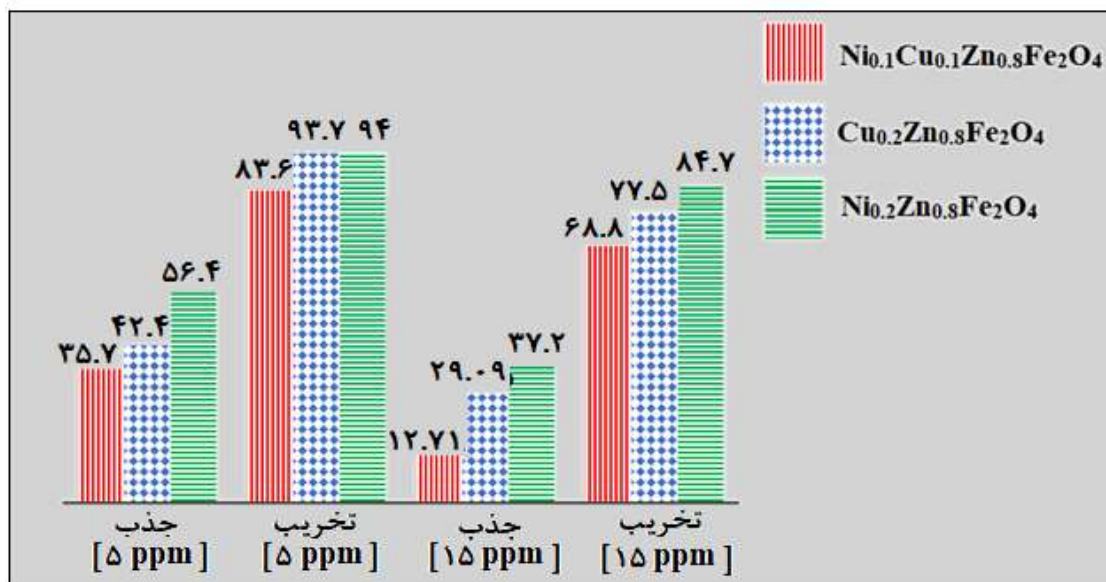


شکل ۱۱. نمودار غلظت در برابر زمان برای جذب رنگ از محلول با غلظت ۵ mg/L (الف) جذب رنگ از محلول با غلظت ۱۵ mg/L، (ج) تخریب رنگ از محلول با غلظت ۵ mg/L و (د) تخریب رنگ از محلول با غلظت ۱۵ mg/L بعد از ۲ ساعت برای هر سه نمونه

سنتز نانوذره‌های فریت نیکل-مس-روی با روش سل-ژل خود احتراقی با کمک امواج مایکرو برای حذف رنگ متیلن آبی



شکل (۱۲) نمودار Ln غلظت‌ها در برابر زمان برای (الف) جذب رنگ از محلول با غلظت ۵ mg/L، (ب) جذب رنگ از محلول با غلظت ۱۵ mg/L، (ج) تخریب رنگ از محلول با غلظت ۵ mg/L و (د) تخریب رنگ از محلول با غلظت ۱۵ mg/L برای هر سه نمونه



شکل (۱۳) درصد جذب و تخریب متیلن آبی به وسیله نمونه‌های فریت به عنوان جاذب: جذب آلاینده‌ها با فریت $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (خطوط عمودی)، فریت $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (طرح لوزی)، فریت $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (خطوط افقی)

طیف های UV-Vis متیلن آبی با غلظت‌ها

ی اولیه متفاوت پس از جذب و تخریب در حضور فریت‌های سنتز شده در شکل ۹ نمایش داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، ارتفاع پیک در حضور فریت نسبت به محلول‌های شاهد کاهش یافته است. تغییرات قابل توجه در میزان جذب و تخریب با تغییر نسبت کاتیون‌های نیکل و مس (Ni^{2+} , Cu^{2+}) مشاهده شد، که به نحوه جایگزینی این کاتیون‌ها در حفره‌ها، اندازه نانوذره‌های سنتز شده و پارامترهای دیگر نسبت داده می‌شود [۴۰]. در میان هر سه نمونه جاذب، فریت با نسبت $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ که فقط حاوی نیکل است عملکرد بهتری نسبت به دو فریت دیگر داشته است. هنگامی که نور به محلول فریت (به عنوان جاذب) اعمال شد، پدیده تجزیه رنگ با گذشت زمان رخ داد. همان طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، این پدیده نشان می‌دهد که رنگ متیلن آبی در حضور فریت و نور به خوبی از بین می‌رود. براساس داده‌ها، اندازه نانوذره‌ها نقش مهمی را برای یک جاذب فتوکاتالیزور ایفا می‌کنند، ژانگ و همکارانش [۴۱] این خاصیت را مطالعه کرده‌اند. آن‌ها دریافتند که اندازه ذره‌ها یک پارامتر مهم در پویایی فرآیند نوترکیب الکترونی/حفره می‌باشد. هرچه اندازه ذره‌ها کوچک‌تر باشد مساحت سطح آن‌ها افزایش می‌یابد و مساحت سطح بزرگتر به معنای جذب و تخریب بیشتر می‌باشد [۴۱]. طبق آنالیزهای XRD و SEM انجام شده اندازه نانوذره‌های فریت نیکل-روی از همه کوچکتر و اندازه بلورک‌ها در حدود 54 \AA محاسبه گردید و اندازه کوچکتر ذره‌های این فریت به معنای جذب بهتر آلاینده می‌باشد که در همه نمودارها نیز قابل مشاهده است. نکته مهم دیگر که در نمودارها مشهود است، نرخ تجزیه (سینتیک تخریب) برای گونه‌های یکسان فریت در غلظت ۵ و 15 mg/L متیلن آبی متفاوت است، به این معنا که با مقایسه نمودارهای (الف) و (ب) که هر دو مربوط به جذب رنگ (در غیاب نور) به وسیله جاذب‌های فریت می‌باشد یا نمودارهای (ج) و (د) مربوط به تخریب رنگ (در حضور نور)، می‌توان به این نتیجه رسید که جذب و تخریب در غلظت‌های پایین (5 mg/L) بهتر انجام شده است. علت این پدیده این است که در غلظت‌های کم‌تر آلاینده موقعیت‌های الکترون-حفره بیشتری در دسترس مولکول‌های متیلن آبی هستند که موجب بالاتر رفتن راندمان جذب و تخریب می‌شود.

در این نمودارها، نانوذره‌های مغناطیسی $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ بهترین عملکرد را در جذب و تخریب رنگ متیلن آبی داشته و همچنین زمان تأثیر زیادی بر فعالیت نوری آن‌ها داشته است.

نمودار مهم دیگر، غلظت در مقابل زمان است. همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، غلظت با گذشت زمان کاهش می‌یابد، بدین معنی که کمترین میزان رنگ در محیط باقی می‌ماند. این نشان می‌دهد که فریت‌ها قادر به جذب رنگ هستند، همچنین مشخص شد غلظت آلاینده‌ها در حضور نور کمتر از تاریکی است. قابل توجه است که زمان تأثیر خوبی در جذب و تخریب متیلن آبی داشته و این اتفاق به آرامی رخ داده است. فریت تنها حاوی نیکل، بهترین عملکرد را نسبت به سایر فریت‌ها برای جذب و تخریب آلاینده داشته است. مشخص گردید تخریب نمونه‌ها بهتر از درصد جذب آن‌ها بوده که علت آن حضور نور می‌باشد.

شکل ۱۲ نمودارهای Ln غلظت‌های تعادلی نسبت به زمان رسم شده است، که نشان می‌دهد که فرایند تخریب از معادله سرعت شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند.

شکل ۱۳ جذب و تخریب نمونه‌ها در حضور و درغیاب نور مرئی را نشان می‌دهد. همان طور که انتظار می‌رفت، تخریب در حضور نور مرئی بهتر از جذب در تاریکی بود. در نتیجه، نور موجب بالا رفتن حذف آلاینده رنگی از محیط آبی در حضور نمونه‌های سنتز شده شده است.

برخی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه جذب و تخریب رنگ متیلن آبی در جدول ۴ جمع آوری گردیده است. مطالعه پژوهش‌های انجام شده قبلی نشان می‌دهد که فریت‌ها به تنهایی توانایی جذب آلاینده‌های رنگی را دارند، هرچند زمانی که از کربن فعال استفاده شده به دلیل حجم و مساحت سطح زیاد و تخلخل بالا، مقدار تخریب رنگ در غلظت‌های بسیار بالا و زمان‌های کم بسیار بالا بوده است. بنابراین محققان زیادی از کربن فعال در جذب آلاینده‌ها از محیط‌های آبی استفاده نموده‌اند اما متأسفانه مشکل اصلی در زمینه استفاده از کربن فعال پودری یا جاذب‌هایی با اندازه نانو جداسازی آن‌ها از محلول، به دلیل کوچک بودن اندازه ذره‌ها است، بنابراین پراکندگی و تولید آلودگی ثانویه از مشکل‌های اساسی این سیستم‌ها می‌باشد. به همین دلیل، مغناطیسی نمودن این جاذب‌ها می‌تواند راهکاری مناسب در جهت رفع این مشکل‌ها باشد. همچنین، روش جداسازی مغناطیسی با فریت‌ها به تنهایی و بدون استفاده از کربن فعال به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت مطلوب و همچنین راندمان بالا به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود.

جدول (۴) پژوهش‌های انجام شده در زمینه حذف رنگ متیلن آبی

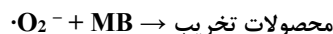
مرجع	زمان (دقیقه)	تخریب (در حضور نور) (%)	جذب (در غیاب نور) (%)	غلظت رنگ متیلن آبی (mg/L)	نمونه
[۲۳]	۸۰	۲۵/۶	-	۵	NiFe ₂ O ₄
[۲۳]	۸۰	۶۹	-	۵	Boron-doped C ₃ N ₄ (BCN)
[۲۳]	۸۰	۹۸	-	۵	BCN/ NiFe ₂ O ₄
[۳۲]	۶۰	۹۶/۴	-	۳۰	CuFe ₂ O ₄
[۳۳]	۹۰	۴۳	۳۹	۱۰	TiO ₂
[۳۳]	۹۰	۶۷	۵۶	۱۰	TiO ₂ / rGO
[۳۳]	۹۰	۵۰	۴۰	۱۰	TiO ₂ / NiFe ₂ O ₄
[۳۳]	۹۰	۶۰	۴۶	۱۰	TiO ₂ / NiFe ₂ O ₄ /rGO (0.015 g graphene)
[۳۳]	۹۰	۶۱	۴۷	۱۰	TiO ₂ / NiFe ₂ O ₄ /rGO (0.03 g graphene)
[۳۳]	۹۰	۶۹	۴۸	۱۰	TiO ₂ / NiFe ₂ O ₄ /rGO (0.06 g graphene)
[۳۳]	۹۰	۷۱	۵۲	۱۰	TiO ₂ / NiFe ₂ O ₄ /rGO (0.12 g graphene)
[۳۴]	۶۰	۹۹/۵	۱۳/۳	۲۰	CoFe ₂ O ₄ (7.5%)/ZIF-8
[۳۵]	۳۰۰	۰/۸۵	-	۵۰	H ₂ O ₂
[۳۵]	۳۰۰	۱/۶۵	-	۵۰	CoFe ₂ O ₄
[۳۵]	۳۰۰	۹۹/۹۹	۴/۸۴	۵۰	CoFe ₂ O ₄ / H ₂ O ₂
[۳۵]	۳۰۰	۲/۱۸	-	۵۰	Fe ₂ O ₄ / H ₂ O ₂
[۳۶]	۱۰	۸۹/۲	-	۱۰۰	Activated Carbon- polyurethane Foam (AC/PUF)
[۳۶]	۱۰	۹۶/۵	-	۷۵	AC/PUF
[۳۶]	۱۰	۹۷/۵	-	۵۰	AC/PUF
[۳۷]	۱۲۰	۷۱/۹۲	-	۵۰	SnO ₂
[۳۷]	۱۲۰	۹۰/۸۶	-	۵۰	SnO ₂ /Corn Cob Activated Carbon (SnO ₂ /CCAC)
[۳۸]	۱۲۰	۳/۲	-	۰/۱۰	Activated Carbon Fibers (ACFs)
[۳۸]	۱۲۰	۴/۴	-	۰/۴۷	Activated Carbon Fibers (ACFs)
[۳۹]	۱۲۰	۷۱/۶	-	۲/۳۶	ZnO (0.101 g)/ ACFs
[۳۹]	۱۲۰	۵۳/۱	-	۱/۹۰	ZnO (0.058 g)/ ACFs
[۳۹]	۱۲۰	۷۷/۵	-	۲/۰۱	ZnO (0.055 g)/ ACFs
[۴۰]	۶۰	-	۷۰	۱۰۰	20TiO ₂ -AC
[۴۰]	۴۰	۴/۸۱	-	۱۰۰	TiO ₂
[۴۰]	۴۰	۸۳/۵۶	-	۱۰۰	10TiO ₂ -AC
[۴۰]	۴۰	۹۱/۴۴	-	۱۰۰	20TiO ₂ -AC
[۴۰]	۴۰	۸۸	-	۱۰۰	50TiO ₂ -AC
[۴۰]	۴۰	۶۴/۳۸	-	۱۰۰	70TiO ₂ -AC
[۴۰]	۱۸۰	۴/۳۲	-	۱۰۰	TiO ₂
[۴۰]	۱۸۰	۹۲/۶۰	-	۱۰۰	10TiO ₂ -AC
[۴۰]	۱۸۰	۹۵/۶۴	-	۱۰۰	20TiO ₂ -AC
[۴۰]	۱۸۰	۶۸/۱۶	-	۱۰۰	50TiO ₂ -AC
[۴۰]	۱۸۰	۷۴/۶۸	-	۱۰۰	70TiO ₂ -AC

۸-۳- مکانیسم تخریب متیلن آبی

آزمایش به دام انداختن گونه‌های فعال برای بررسی مکانیسم در طی فرایند تجزیه نوری متیلن آبی با استفاده از نانوذره‌های فریت به عنوان فتوکاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت. می‌توان حدس زد $\cdot O_2^-$ و h^+ عمده‌ترین گونه‌های فعال در واکنش باشند. براساس نتیجه‌های به دست آمده در کارهای قبلی، سازوکار ممکن را می‌توان به شرح زیر توضیح داد [۴۲]: جفت‌های حفره / الکترون بر اثر جذب نور به وسیله فریت‌ها از یکدیگر جدا می‌شوند. فوتون‌ها می‌توانند به طور موثری به وسیله فریت‌ها جذب شوند. بعد از جذب فوتون‌ها به وسیله فریت‌ها، الکترون‌های موجود در باند ظرفیت (VB^1) برانگیخته شده و به باند رسانایی (CB^2)، مربوط به h^+ در باند ظرفیت انتقال می‌یابند.



در ادامه، جفت الکترون / حفره جدا شده از فوتون نوری به سطح فریت مهاجرت می‌کند که منجر به انجام واکنش‌های اکسایش- کاهش با گونه‌های اکسیژن موجود در محیط می‌گردد. تولید گونه‌های فعال در طی فرایند واکنش تخریب صورت می‌گیرد. بنابراین، با واکنش مولکول اکسیژن با الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت، گونه‌های رادیکالی فعال $\cdot O_2^-$ تولید می‌گردند.



آلاینده متیلن آبی به طور مستقیم به وسیله گونه‌های فعال تخریب می‌شوند. دو نمونه از ترکیب‌های حاصل از تخریب رنگ



۴- نتیجه‌گیری

در کار حاضر به بررسی ویژگی‌های مغناطیسی، جذب، فعالیت‌های فتوکاتالیزوری، شکل و اندازه‌های فریت نیکل-مس-روی با نسبت‌های مختلف که با استفاده از روش سل-ژل خود احتراقی به کمک امواج مایکرو سنتز شده بودند، پرداخته شد. هر سه ترکیب ساختار اسپینل فریت را تایید کردند. با این حال، به دلیل اندازه ذره‌های کمتر و مساحت سطح بزرگتر فریت نیکل-روی ($Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$) بیشترین میزان جذب و تخریب آلاینده را داشت. همچنین، بیشترین اشباع پذیری مغناطیسی برای این فریت حاصل شد ($68/51 \text{ emu/g}$). باند گپ فریت

$Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ $1/6 \text{ eV}$ محاسبه شد که از دو فریت دیگر کوچکتر بود که منجر به تخریب آلاینده بالاتر در حضور آن شد. میزان جذب رنگ متیلن آبی به وسیله $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ بعد از ۱۲۰ دقیقه در غلظت‌های ۵ و 15 mg/L به ترتیب $56/4$ و $37/2$ ٪ بود، در حالیکه درصد تخریب آلاینده به وسیله همین فریت بعد از ۱۲۰ دقیقه در دو غلظت ۵ و 15 mg/L به ترتیب ۹۴ و $84/7$ ٪ بوده است.

مراجع

- [1] Vu-Quang, H., Vinding, M.S., Nielsen, T., Ullisch, M.G., Nielsen, N.C., Nguyen, D.T. and Kjems, J., 2019. "Pluronic F127-Folate Coated Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Contrast Agent for Cancer Diagnosis in Magnetic Resonance Imaging." *Journal of Polymers*, 11(4), p.743.
- [2] Thi, H., Thanh, T., Nguyen Tran, D.H., Bach, L.G., Vu-Quang, H., Nguyen, D.C., Park, K.D. and Nguyen, D.H., 2019. "Functional Magnetic Core-Shell System-Based Iron Oxide Nanoparticle Coated with Biocompatible Copolymer for Anticancer Drug Delivery." *Journal of Pharmaceutics*, 11(3), p.120.
- [3] Mai, B.T., Balakrishnan, P.B., Barthel, M.J., Piccardi, F., Niculaes, D., Marinaro, F., Fernandes, S., Curcio, A., Kakwere, H., Autret, G. and Cingolani, R., 2019. "Thermoresponsive Iron Oxide Nanocubes for an Effective Clinical Translation of Magnetic Hyperthermia and Heat-Mediated Chemotherapy." *ACS applied materials & interfaces*, 11(6), pp.5727-5739.
- [4] He, J., Zhang, Y., Yuan, Q. and Liang, H., 2019. "Catalytic activity and application of immobilized chloroperoxidase by biometric magnetic nanoparticles." *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(8), pp.3555-3560.
- [5] Khan, N.S., Gul, T., Kumam, P., Shah, Z., Islam, S., Khan, W., Zuhra, S. and Sohail, A., 2019. "Influence of Inclined Magnetic Field on Carreau Nanoliquid Thin Film Flow and Heat Transfer with Graphene Nanoparticles." *Journal of Energies*, 12(8), p.1459.
- [6] Kalia, S., Kango, S., Kumar, A., Haldorai, Y., Kumari, B. and Kumar, R., 2014. "Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications." *Journal of Colloid and Polymer Science*, 292(9), pp.2025-2052.
- [7] Nabyouni, G., Ghanbari, D., Ghasemi, J. and Yousofnejad, A., 2015. "Microwave-assisted synthesis of $MgFe_2O_4$ -ZnO nanocomposite and its photo-catalyst investigation in methyl orange degradation." *Journal of Nanostructures*, 5(3), pp.289-295.
- [8] Mapukata, S., Osifeko, O.L. and Nyokong, T., 2019. "Dual phototransformation of the pollutants methyl orange and Cr (VI) using phthalocyanine-cobalt ferrite based magnetic nanocomposites." *Journal of Heliyon*, 5(4), p. e01509.

microwave irradiation.” Journal of Research on Chemical Intermediates, 45(2), pp.379-400.

[21] Wang, G., Zhou, F., Du, T., Lu, Z., Ma, Y., Mu, J., Wang, Y., Zhang, Z., Che, H., Zhang, X. and Yu, R., 2019. “Controlled assembly of MnFe_2O_4 nanoparticles on MoS_2 nanosheets by a facile sonochemical method.” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 476, pp.453-458.

[22] Omelyanchik, A., Singh, G., Volochaev, M., Sokolov, A., Rodionova, V. and Peddis, D., 2019. “Tunable magnetic properties of Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel citrate self-combustion method.” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 476, pp.387-391.

[23] Kamal, S., Balu, S., Palanisamy, S., Uma, K., Velusamy, V. and Yang, T.C., 2019. “Synthesis of boron doped $\text{C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite: An enhanced visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue.” Results in Physics, 12, pp.1238-1244.

[24] Humbe, A.V., Kounsalye, J.S., Shisode, M.V. and Jadhav, K.M., 2018. “Rietveld refinement, morphology and superparamagnetism of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.70-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite.” Journal of Ceramics International, 44(5), pp.5466-5472.

[25] Dimri, M.C., Verma, A., Kashyap, S.C., Dube, D.C., Thakur, O.P. and Prakash, C., 2006. “Structural, dielectric and magnetic properties of NiCuZn ferrite grown by citrate precursor method.” Journal of Materials Science and Engineering: B, 133(1-3), pp.42-48.

[26] Kounsalye, J.S., Kharat, P.B., Bhojar, D.N. and Jadhav, K.M., 2018. “Radiation-induced modifications in structural, electrical and dielectric properties of Ti^{4+} ions substituted $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nanoparticles.” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29(10), pp.8601-8609.

[27] Shrotri, J.J., Kulkarni, S.D., Deshpande, C.E., Mitra, A., Sainkar, S.R., Kumar, P.A. and Date, S.K., 1999. “Effect of Cu substitution on the magnetic and electrical properties of Ni-Zn ferrite synthesised by soft chemical method.” Journal of Materials chemistry and physics, 59(1), pp.1-5.

[28] Atakar, K.M., Fazaali, R., Manteghi, F., Ghahari, M., 2017. “Synthesis of copper ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method and investigation of absorption isotherms in photocatalytic degradation of direct red dye 264.” Journal of Color Science and Technology, pp. 297-304.

[29] Manikandan, A., Vijaya, J.J., Kennedy, L.J. and Bououdina, M., 2013. “Structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method.” Journal of Molecular Structure, 1035, pp.332-340.

[30] Tehrani, F.S., Daadmehr, V., Rezakhani, A.T., Akbarnejad, R.H. and Gholipour, S., 2012. “Structural, magnetic, and optical properties of zinc-and copper-substituted nickel ferrite nanocrystals.” Journal of superconductivity and novel magnetism, 25(7), pp.2443-2455.

[31] Awati, V.V., Rathod, S.M., Shirsath, S.E. and Mane, M.L., 2013. “Fabrication of Cu^{2+} substituted nanocrystalline Ni-Zn ferrite by solution combustion route: Investigations on

[9] Wang, X., Liu, Z., Ye, X., Hu, K., Zhong, H., Yu, J., Jin, M. and Guo, Z., 2014. “A facile one-step approach to functionalized graphene oxide-based hydrogels used as effective adsorbents toward anionic dyes.” Journal of Applied Surface Science, 308, pp.82-90.

[10] Yu, L. and Luo, Y.M., 2014. “The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon.” Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(1), pp.220-229.

[11] Ribeiro, R.S., Fathy, N.A., Attia, A.A., Silva, A.M., Faria, J.L. and Gomes, H.T., 2012. “Activated carbon xerogels for the removal of the anionic azo dyes Orange II and Chromotrope 2R by adsorption and catalytic wet peroxide oxidation.” Chemical Engineering Journal, 195, pp.112-121.

[12] Khosravi, I. and Eftekhari, M., 2013. “Characterization and evaluation catalytic efficiency of NiFe_2O_4 nano spinel in removal of reactive dye from aqueous solution.” Journal of Powder technology, 250, pp.147-153.

[13] Nie, L.H., Bai, F.H., Liu, M.F., Ning, J., Chen, B.T. and Wu, Z.Y., 2016. “Synthesis of monodispersed pH-sensitive $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles and the potential medical application of adsorption for bovine serum albumin.” Journal of Integrated Ferroelectrics, 168(1), pp.183-194.

[14] Ahmadian-Fard-Fini, S., Ghanbari, D. and Salavati-Niasari, M., 2019. “Photoluminescence carbon dot as a sensor for detecting of *Pseudomonas aeruginosa* bacteria: Hydrothermal synthesis of magnetic hollow NiFe_2O_4 -carbon dots nanocomposite material.” Journal of Composites Part B: Engineering, 161, pp.564-577.

[15] Sagayaraj, R., Aravazhi, S. and Chandrasekaran, G., 2019. “Tuning of ferrites ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) nanoparticles by co-precipitation technique.” Journal of SN Applied Sciences, 1(3), p.271.

[16] Kharat, P.B., Chavan, A.R., Humbe, A.V. and Jadhav, K.M., 2019. “Evaluation of thermoacoustics parameters of CoFe_2O_4 -ethylene glycol nanofluid using ultrasonic velocity technique.” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(2), pp.1175-1186.

[17] Goudarzi, M., Salavati-Niasari, M., Yazdian, F. and Amiri, M., 2019. “Sonochemical assisted thermal decomposition method for green synthesis of $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ ceramic nanocomposite using *Dactylopius Coccus* for anti-tumor investigations.” Journal of Alloys and Compounds, 788, pp.944-953.

[18] Omelyanchik, A., Singh, G., Volochaev, M., Sokolov, A., Rodionova, V. and Peddis, D., 2019. “Tunable magnetic properties of Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel citrate self-combustion method.” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 476, pp.387-391.

[19] Kombaiah, K., Vijaya, J.J., Kennedy, L.J. and Kaviyarasu, K., 2019. “Catalytic studies of NiFe_2O_4 nanoparticles prepared by conventional and microwave combustion method.” Journal of Materials Chemistry and Physics, 221, pp.11-28.

[20] Ghobadifard, M., Farhadi, S. and Mohebbi, S., 2019. “Catalytic performance of ZnFe_2O_4 nanoparticles prepared from the $[\text{ZnFe}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex under

- methylene blue under sunlight irradiation.” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), pp.104331.
- [38] Luo, S., Liu, C., Zhou, S., Li, W., Ma, C., Liu, S., Yin, W., Heeres, H.J., Zheng, W., Seshan, K. and He, S., 2020. “ZnO nanorod arrays assembled on activated carbon fibers for photocatalytic degradation: Characteristics and synergistic effects.” *Journal of Chemosphere*, 261, pp.127731.
- [39] El-Salamony, R.A., Amdeha, E., Ghoneim, S.A., Badawy, N.A., Salem, K.M. and Al-Sabagh, A.M., 2017. “Titania modified activated carbon prepared from sugarcane bagasse: adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation.” *Journal of Environmental technology*, 38(24), pp.3122-3136.
- [40] Wang, X.H., Li, J.G., Kamiyama, H., Moriyoshi, Y. and Ishigaki, T., 2006. “Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron (III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation.” *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(13), pp.6804-6809.
- [41] Zhang, Z., Wang, C.C., Zakaria, R. and Ying, J.Y., 1998. “Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts.” *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), pp.10871-10878.
- [42] Chen, H., Chen, N., Gao, Y. and Feng, C., 2018. “Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetically recoverable Fe₃O₄/Ag₆Si₂O₇ under simulated visible light.” *Journal of Powder Technology*, 326, pp.247-254.
- structure, cation occupancy and magnetic behavior.” *Journal of Alloys and Compounds*, 553, pp.157-162.
- [32] Guo, X., Xu, Y., Wang, K., Zha, F., Tang, X. and Tian, H., 2020. “Synthesis of magnetic CuFe₂O₄ self-assembled hollow nanospheres and its application for degrading methylene blue.” *Journal of Research on Chemical Intermediates*, 46(1), pp.853-869.
- [33] Saravani, A.Z., Nadimi, M., Aroon, M.A. and Pirbazari, A.E., 2019. “Magnetic TiO₂/NiFe₂O₄/reduced graphene oxide nanocomposite as a recyclable photocatalyst for photocatalytic removal of methylene blue under visible light.” *Journal of Alloys and Compounds*, 803, pp.291-306.
- [34] Zhang, K., Sun, D., Ma, C., Wang, G., Dong, X. and Zhang, X., 2020. “Activation of peroxymonosulfate by CoFe₂O₄ loaded on metal-organic framework for the degradation of organic dye.” *Journal of Chemosphere*, 241, p p.125021.
- [35] Uzunoglu, D., Ergut, M., Karacabey, P. and Ozer, A., 2019. “Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via chemical precipitation as no effective photocatalyst for photo Fenton-like degradation of methylene blue.” *Journal of Desalination and Water Treatment*, 172, pp.96.
- [36] Wu, L., Xie, Q., Lv, Y., Zhang, Z., Wu, Z., Liang, X., Lu, M. and Nie, Y., 2019. “Degradation of methylene blue by dielectric barrier discharge plasma coupled with activated carbon supported on polyurethane foam.: *Journal of RSC advances*, 9(45), pp.25967-25975.
- [37] Ramamoorthy, M., Ragupathy, S., Sakthi, D., Arun, V. and Kannadasan, N., 2020. “Synthesis of SnO₂ loaded on corn cob activated carbon for enhancing the photodegradation of

Synthesis of nickel-copper-zinc ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion microwave-assisted method for remove of methylene blue dye

Fatemeh Masoomi, Mahboubeh Rabbani*

Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

In this study, $\text{Ni}_{0.2-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles with different ratios ($x=0, 0.1, 0.2$) were prepared by sol-gel auto-combustion MW-assisted. The properties of the obtained powders were investigated using XRD, SEM, IR, EDX, DRS and VSM. The XRD results showed that the ferrite nanoparticles have a single-phase cubic spinel structure and have no impurities. SEM images showed that the ferrite nanoparticles were spherical in shape. The formation of a spinel structure was confirmed from the IR peak corresponding to octahedral and tetrahedral vibrations. The presence of nickel, copper and zinc elements in ferrite nanoparticles was confirmed by EDX analysis. The synthesized samples are ferromagnetic materials with high saturation magnetization. Finally, the photocatalytic activity for the removal of pollutants at concentrations of 5 and 15 mg/L showed that the nickel-containing ferrite had better absorption and destruction of methylene blue better than other samples.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: September 14, 2020

Received in revised form: November 8, 2020

Accepted: December 28, 2020

Key words:

Magnetic nanoparticles

Ferrite

Sol-gel auto-combustion

Microwave

Methylene blue pollutant

Photodegradation

All right reserved.

* Corresponding author

m_rabani@iust.ac.ir
