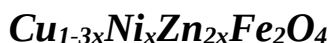


اثر جانشانی‌های هم‌زمان نیکل و روی بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری فریت



فهمیه تکلو، احمد قلی‌زاده*، مهدی اردیانیان

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۸/۱۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۱۰/۱۶)

چکیده: در این کار، ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری فریت‌های $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ تهیه شده به روش سیترا نیترا بررسی شد. نمونه‌ها به روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی UV-Vis در دمای اتاق مشخصه‌یابی شدند. الگوهای XRD گویای یک گذار فاز ساختاری اسپینلی از فاز چارگوشی به مکعبی و یک افزایش تقارن با جانشانی هم‌زمان نیکل و روی در فریت مس هستند. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها یک مقدار کمینه 1.43 eV را با $x = 0.05$ نشان می‌دهد. بیشترین فعالیت کاتالیزوری ۹۵ درصد در تخریب متیلن بلو با نمونه $x = 0.05$ به دلیل کوچکتر بودن گاف انرژی بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: فریت اسپینل مس، روش سیترا-نیترا، اثر جانشانی، ویژگی‌های نوری، فعالیت فوتوکاتالیزوری.

مقدمه

قدیمی‌ترین فریت ساخته شده مگنتیت از نوع فریت اسپینل است که یک ماده مهم و نرم مغناطیسی با دمای کوری بالا بوده و از مهمترین منابع برای فناوری‌های مدرن از جمله فروسیال و سامانه‌های انتقال مغناطیسی داروست. یاخته یک ساختار اسپینلی از هشت واحد فرمولی MFe_2O_4 تشکیل می‌شود و دارای فرمول کلی $M_8Fe_{16}O_{32}$ است [۱]. یون‌های اکسیژن چارچوب اسپینلی را می‌سازند. در این ساختار یون‌های اکسیژن یک شبکه مکعبی رخ مرکزدار (FCC) را تشکیل داده و کاتیون‌های M و Fe به صورت بینابینی با اکسیژن در دو زیر شبکه چارچوبی (جایگاه A) و هشت‌وجهی (جایگاه B) می‌نشینند. اولویت قرارگیری یون‌های مختلف در جایگاه‌های فریت اسپینل در اصل به شعاع یونی یون‌ها، اندازه شکاف‌ها و دمای پخت بستگی دارد. مهم‌ترین عامل برای ترجیح جایگاه، اندازه نسبی یون در مقایسه با اندازه جایگاه شبکه است. به‌طور کلی، یون‌های دو ظرفیتی بزرگ‌تر از یون‌های سه ظرفیتی هستند که به دلیل جرم و جاذبه الکترواستاتی بیشتر، مدار بیرونی را به

سمت داخل می‌کشد. از این‌رو در یک ساختار اسپینل، جایگاه‌های هشت‌وجهی B کوچک‌تر از جایگاه‌های چارچوبی A هستند [۲]. در ساختار اسپینل وارون، یون‌های دوظرفیتی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و نیمی از یون‌های سه‌ظرفیتی در جایگاه‌های چارچوبی قرار می‌گیرند [۳]. عکس این امر در ساختار اسپینل عادی برقرار است. بسیاری از فریت‌ها دارای ساختار اسپینل وارون هستند.

فریت مس ($CuFe_2O_4$) یک ماده فری‌مغناطیس نرم شناخته شده است که توزیع کاتیون‌ها در آن را می‌توان به صورت $[Cu_{\delta}Fe_{1-\delta}]_A[Cu_{1-\delta}Fe_{1+\delta}]_BO_4$ در نظر گرفت [۴]. اسپینل‌های معکوس دارای پارامتر وارونگی δ برابر با صفر و یک فاز چارگوشی و اسپینل‌های عادی دارای δ برابر با یک و یک فاز مکعبی هستند. برای ترکیب $CuFe_2O_4$ ، ساختار چارگوشی درون مرکزدار (گروه فضایی $I4_1/amd$) در بالاتر از K ۶۶۳ پایدار است، ولی ساختار مکعبی رخ مرکزدار (گروه فضایی $Fd\bar{3}m$) در دمای پایین‌تر دیده می‌شود [۵، ۶]. فریت مس به عنوان یک ماده مواد نیم‌رسانای مغناطیسی معمول، امکان

*نویسنده مسئول، تلفن: ۵۲۲۰۰۹۰ (۰۲۳۳)، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir



ممکن می‌سازد [۱۲]. از این رو، پیشنهاد می‌شود که از فریت های مخلوط ترکیب‌های $Ni_xMn_{1-x}Cu_xCo_{0.5-x}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ و Fe_2O_4 نیز برای تخریب کارآمد MBها استفاده شود.

در این کار، پس از سنتز نانوذرات فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ ، به عنوان کاربردی از آنها، اثر دو پارامتر زمان پرتودهی و مقدار فوتوکاتالیزور بر تصفیه و تخریب فوتوکاتالیزوری متیلن بلو که یک ترکیب آلی سنگین آلاینده آب است بررسی شد. از آنجا که دو پارامتر مهم در بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری اندازه بلورک و گاف نواری نمونه-هاست، ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ به روش‌های مختلف چون پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) در دمای اتاق بررسی گردید.

روش‌های تجربی

سنتز نانوذرات $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$

برای تهیه نانوذرات $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)، نخست هر یک از نیترات‌های مس، نیکل، آهن و روی به نسبت تناسب عنصری معین داده‌شده با مقدار x به‌طور جداگانه در کمترین مقدار آب یونزدایی شده در دمای اتاق به کمک همزن مغناطیسی به‌طور کامل حل شدند و پس از آنکه محلول‌های شفاف به دست آمد با هم مخلوط شدند. سپس، اسیدسیتریک به‌عنوان ماده کمپلکس‌ساز به آن محلول اضافه شد، به‌طوری که نسبت اسیدسیتریک به کل یون‌های فلزی ۱:۱ بود. این مخلوط به مدت یک ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس بشر محلول درون حمام آبی با دمای $80^\circ C$ برای دو ساعت گرمادهی شد. در این مرحله، دمای محلول تا $60^\circ C$ پایین آورده و به آن تا اندازه‌ای آمونیم اضافه شد که pH محلول به ۷ برسد و سپس دوباره دمای محلول به $80^\circ C$ رسانده شد تا زمانی که ژل چسبناک به دست آمد. سپس از آن، ژل به مدت ۱۲ ساعت در دمای $200^\circ C$ در کوره خشک شد تا پیش ماده اولیه به دست آمد. سرانجام، پیش ماده نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای $900^\circ C$ در کوره تکلیس شدند. مراحل ساخت در شکل ۱ نشان داده شده است.

کاربردهایی در حافظه‌های مغناطیسی، دستگاه‌های بسامد بالا، حسگرها، تحویل دارو و مواد آند باتری یون لیتیوم داشته [۷-۹] و همچنین یک عملکرد کاتالیزوری مطلوب در تولید هیدروژن و حذف آلاینده‌های آلی دارد. فریت‌های نانوبلوری مس به دلیل کاربردهای ممکن آن‌ها در دستگاه‌های غیرتشدید، مدارهای بسامد رادیویی، آنتن‌های میله‌ای، فیلترهای با کیفیت بالا و سرهای خواندن/نوشتن برای نوارهای دیجیتال با سرعت بالا، به طور گسترده بررسی شده‌اند. پژوهش‌های بسیاری در مورد $CuFe_2O_4$ خالص و آلاینده تهیه شده به روش‌های الکتروشیمیایی و سرامیک انجام شده است. همچنین $CuFe_2O_4$ به دلیل رسانندگی الکترونیکی بالا، پایداری گرمایی خوب و فعالیت کاتالیزوری بالا برای تکامل O_2 از سامانه آلومینا-کریولیت که برای تولید آلومینیوم استفاده می‌شود، اهمیت زیادی دارد. به تازگی مشخص شده است که اهمیت کاربردهای جدید $CuFe_2O_4$ به دلیل عملکرد آن به عنوان یک آند غیرقابل مصرف و سبز برای الکترولیز آلومینیوم است، به طوری که در آند $CuFe_2O_4$ ، فقط گاز اکسیژن به جای CO_2 تکامل می‌یابد و یک گاز گلخانه‌ای در آند کربن که به طور گسترده استفاده می‌شود، تکامل یافته است [۹].

همچنین به علت مغناطش اشباع بالا پایداری بالا این نانوذرات فریت مس و در چند بار استفاده و قابلیت جداسازی آن‌ها پس از هر عمل تخریب ترکیب‌های رنگی، کاربرد فوتوکاتالیزوری این ترکیب‌ها به تنهایی یا به شکل کامپوزیت در سال‌های اخیر بسیار بررسی شده است [۷-۱۲]. زیرا این نانوذرات پس از هر مرحله شستشو به خوبی جذب آهنربا شده و عملیات تصفیه آب را تسهیل می‌کند. با قراردادن یک آهنربا زیر ظرف محلول آب در فرایند فوتوکاتالیزوری، جداسازی فازی به سرعت رخ داده و محلول شفاف آب تهیه می‌شود. به تازگی، گسیل رو به رشد فلزهای سنگین و ترکیب‌های رنگی در فاضلاب‌های شهری از صنایع مختلف چون منسوجات، چاپ، مواد غذایی و لوازم آرایشی و منابع کشاورزی با توجه به سمی بودن و تجزیه زیستی نشدن آنها، به یک تهدید بزرگ برای انسان و محیط زیست تبدیل شده است. مقایسه فریت‌های اسپینل منگنز و کبات نشان داد که تخریب متیلن بلو (MB) آنها به ترتیب $4/49$ و $7/98$ درصد است [۱۲]. استفاده از فریت اسپینل نیکل تخریب MB به مقدار 99% در 90 دقیقه را



شکل ۱ (الف) تصویر ژله‌ای شدن محلول نهایی، (ب) خشک شدن ماده‌ی ژله‌ای در کوره، (پ) مواد ژله‌ای خشک شده.

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های پودری با پراش‌سنج Bruker Axs مدل Advanced D8 با منبع تابش Cu-K α (۳۰ kV، ۳۵ mA) و تک‌فام‌ساز نیکل در گستره زاویه‌ای $2\theta = 20-80^\circ$ با اندازه گام 0.03° و زمان روبش گام ۱۵ در دمای اتاق ثبت شدند. اندازه بلوک‌ها، با روش هالدر - واگنر (H-W) محاسبه شد که براساس آن [۱۳]:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_1 \beta_{hkl} + \beta_G^2 \quad (1)$$

در این رابطه β_L پهن‌شدگی وابسته به توزیع‌های لورنسی و β_G پهن‌شدگی وابسته به توزیع‌های گاوسی است. در این روش اندازه بلورک‌ها (D) و ریزکرنش شبکه (ε) از رابطه زیر بدست می‌آیند [۱۳]:

$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d^*}\right) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (2)$$

که در آن $d_{hkl}^* = 2 \sin \theta / \lambda$ و $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda$ هستند. از برازش خطی نمودار $(\beta_{hkl}^* / d_{hkl}^*)^2$ نسبت به $(\beta_{hkl}^* / d_{hkl}^*)^2$ ، مقادیر اندازه بلورک (D) و ریزکرنش (ε) به ترتیب با استفاده از شیب و عرض از مبدأ منحنی برازش بدست می‌آیند. طیف جذبی UV-Vis نمونه‌ها با طیف‌سنج مدل Double 4802 UNICO Beam در گستره طول‌موجی ۲۰۰-۱۱۰۰ nm ثبت شد.

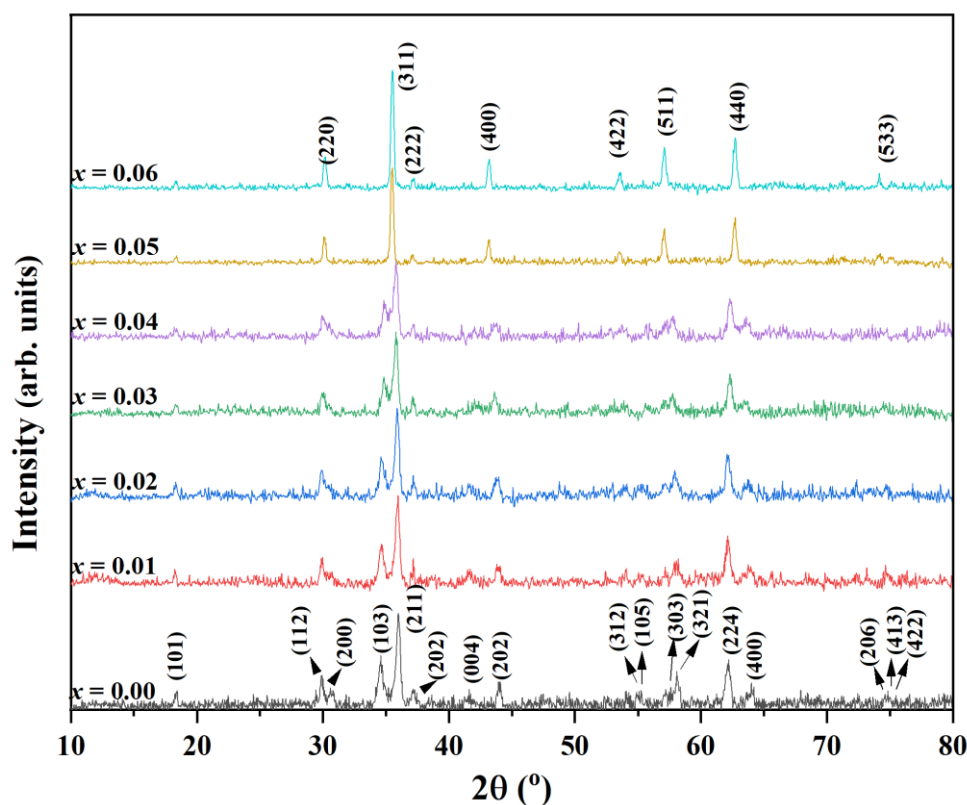
بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات $\text{Cu}_{1-3x}\text{Ni}_x\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.06 - 0.1$) با گام 0.01° ، در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. هر یک از نمونه‌ها فاز خالصی دارند

و ناخالصی در ساختار آن‌ها دیده نمی‌شود. مشخصه‌یابی ساختاری انجام‌شده با بسته تجاری $X'Pert$ تشکیل فاز خالص برای نمونه‌ها را نشان داد. چنان که در شکل ۲ دیده می‌شود، هم‌زمان با افزایش جانشانی Ni و Zn قله‌ی (103) از حدود 35° به سمت زوایای بزرگتر و قله‌ی برجسته (211) از حدود 36° به سمت زوایای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شوند. در ادامه، این دو قله با هم ترکیب و به یک قله تبدیل می‌شوند. این تغییرات نشان می‌دهد که نمونه‌های با $x = 0.05$ و $x = 0.06$ دچار گذار فاز ساختاری از چارگوشی به مکعبی شده‌اند [۱۴]. بر پایه مشخصه‌یابی ساختاری، نمونه‌ی نخست یک ساختار چارگوشی با گروه فضایی $I4_1AMD$ دارد که با کارت استاندارد ICDD با شماره کارت ۰۴۲۵-۰۳۴-۰۰ همخوانی دارد. نمونه‌های دوم تا هفتم نیز دچار گذار فاز چارگوشی به مکعبی شده و دو نمونه‌ی آخر در ساختار فاز اسپینل مکعبی با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ تشکیل شده‌اند که با کارت استاندارد ICDD با شماره‌ی کارت ۰۰۱۰-۰۷۷-۰۱ همخوانی دارند [۱۵].

در شکل ۲ دیده می‌شود که قله‌های مربوط به فاز چارگوشی به تدریج در هم ادغام شده و به قله‌های پراشی فاز اسپینل مکعبی تبدیل می‌شوند. در طیف XRD نمونه‌های با $x = 0.01$ تا $x = 0.04$ ، همچنان به شانه‌ی کوچک در قله (113) دیده می‌شود که نشانگر کامل نشدن گذار فاز چارگوشی به مکعبی و ماندن بخش بسیار کمی از آن هنوز در فاز چارگوشی است. این در حالی است که در دو نمونه $x = 0.05$ و $x = 0.06$ آشکارا گذار فاز به پایان رسیده است.



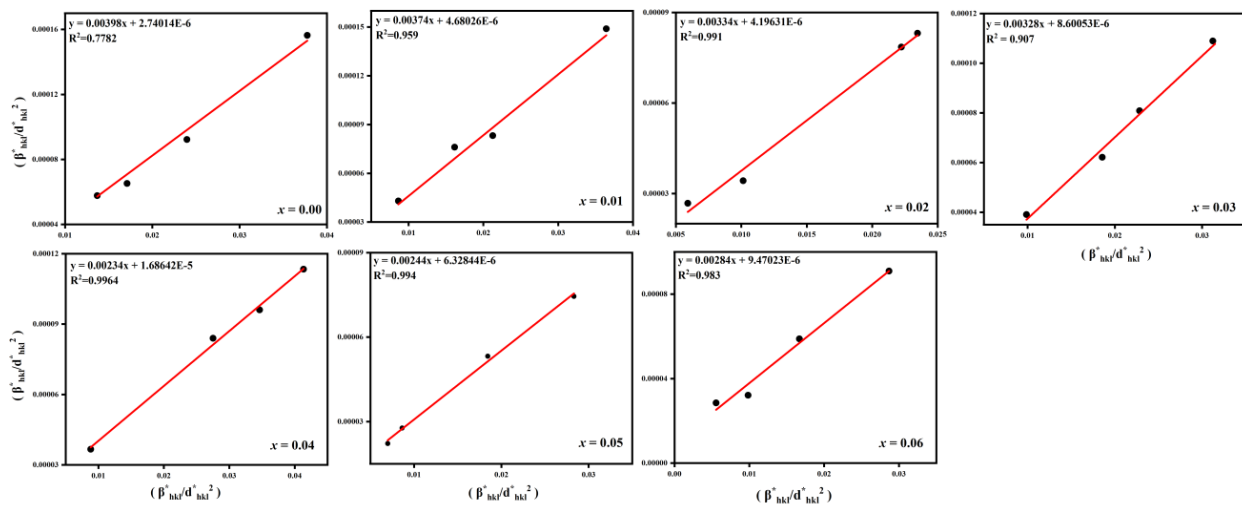
شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های فریت $\text{Cu}_{1-3x}\text{Ni}_x\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

[۱۴]. در اینجا، جانشانی Ni و Zn در نمونه‌ها نیز باعث کاهش پارامتر وارونگی δ و گذار فاز از چارگوشی به مکعبی می‌شود. نمودارهای هالدر-واگنر ($H-W$) همه نمونه‌ها برای محاسبه اندازه بلورک و ریزکرنش در شکل ۳ و مقادیر اندازه بلورک و ریزکرنش ناشی از تغییر شکل شبکه محاسبه شده به روش هالدر-واگنر ($H-W$) در جدول ۱ آورده شده‌اند. دیده می‌شود که اندازه بلورک با افزایش جانشانی ایزرگتر می‌شود. به هر حال، این افزایش می‌تواند ناشی از افزایش سهم ریزکرنش شبکه تولید شده از تنش کششی باشد [۱۴].

ارزیابی توزیع کاتیون‌ها در فریت‌های اسپینل براساس پارامتر وارونگی δ انجام می‌شود که هر جا این پارامتر بزرگ‌تر باشد، کاتیون‌های دوظرفیتی (Cu^{2+}) بیشتری در جایگاه هشت‌وجهی حضور دارند. برای اسپینل‌ها، کاهش پارامتر وارونگی δ مستقیم با بررسی الگوهای XRD دیده می‌شود که این گذار از فاز چارگوشی به فاز مکعبی در اثر مهاجرت تدریجی یون‌های Cu^{2+} از جایگاه هشت‌وجهی به جایگاه چاروجهی با کاهش پارامتر وارونگی δ ، واپیچش یان-تلر که ناشی از حضور کاتیون‌های Cu^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی است، مهار می‌شود.

جدول ۱ اندازه‌ی بلورک، ریزکرنش و گاف انرژی نانوذرات فریت $\text{Cu}_{1-3x}\text{Ni}_x\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

نمونه (x)	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۶
اندازه بلورک (نانومتر)	۲۵/۱۲	۲۶/۷۳	۲۹/۹۴	۳۰/۴۹	۴۲/۷۳	۴۰/۹۸	۳۵/۲۱
میکروکرنش (بدون واحد)	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۴۳	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۸۲	۰/۰۰۵۰	۰/۰۰۶۱
گاف انرژی (eV)	۱/۶۱	۱/۵۶	۱/۵۳	۱/۴۹	۱/۴۵	۱/۴۳	۱/۴۶



شکل ۳ نمودارهای هالدر-واگنر ($H-W$) نمونه‌های فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$

ویژگی‌های نوری

ویژگی‌های نوری نمونه‌ها براساس طیف جذبی آن بررسی شد. عواملی چون نوع و مقدار ماده آلاینش یافته، نظم مغناطیسی، واپیچش یان-تلر، اندازه دانه، چگالی الکترون حفره، الکترون‌کشانی و طول پیوند نمونه‌ها می‌توانند باعث تغییر اندازه گاف انرژی شوند. مقدار گاف نمونه‌ها (E_g) به روش تاوک از رابطه زیر بدست آمد [۱۷، ۱۶]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

که در آن $h\nu = 1240/\lambda$ همان انرژی فوتون و B یک ثابت مستقل از انرژی است. α نیز ضریب جذب است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۸]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (4)$$

در اینجا، t میانگین اندازه ذره است که برابر با ۲۵ نانومتر در نظر گرفته شده و A نیز مقدار جذب است. مقادیر گاف نواری مستقیم از نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به انرژی فوتون ($h\nu$) برای هر نمونه و برازش خطی آن با محور x به دست آمد.

با افزایش جانمایی تا $x = 0.05$ ، گاف انرژی نمونه‌ها کاهش می‌یابد، ولی برای نمونه‌ی $x = 0.06$ که تغییر ساختار آن را در بررسی‌های دیگر دیده شد، این روند افزایشی است. اندازه بلورک‌ها از آنجاکه که به حدی نیست که محدودیت کوانتومی رخ دهد، پس نمی‌تواند باعث تغییرات اندازه گاف انرژی باشد. تغییر در گاف انرژی به تغییر در ساختار الکترونی نمونه $CuFe_2O_4$ ناشی از جانمایی نیکل و روی وابسته است، یعنی با افزایش جانمایی، تغییراتی در جایگاه اتم‌ها، طول و زاویه‌ی پیوند اتم‌ها رخ می‌دهد که موجب تغییرات ساختار

الکترونی و کاهش گاف انرژی می‌شود. مقادیر گاف انرژی بدست آمده در برای نمونه‌های فریت نیکل-مس-روی کمتر از مقادیر بدست آمده برای نمونه‌های منگنز-مس-روی و بزرگتر از نمونه‌های فریت مس-روی هستند که نشان‌دهنده اثر متفاوت جانمایی نیکل و منگنز بر گاف انرژی است [۱۷، ۱۶] (شکل ۴).

ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری

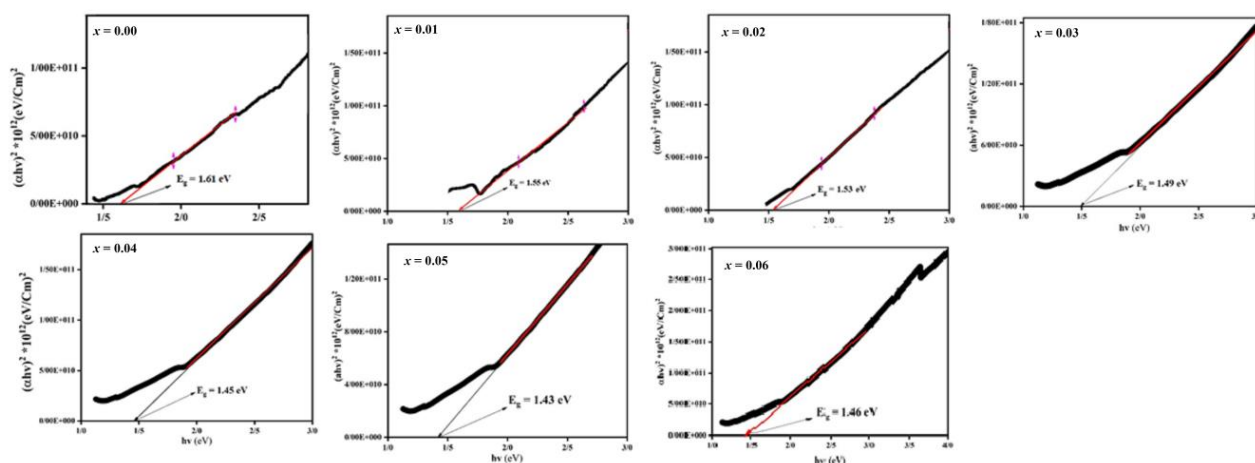
متیلن‌بلو از رنگ‌های آزو پایدار است که به‌سختی تجزیه می‌شود. سازوکار تخریب آن از دو مسیر تخریب ساختار مزدوج و حذف دی‌متیل است؛ این فرایند در صورتی که رادیکال هیدروکسیل به نیتروژن حمله کند، مسیر دی‌متیل زدایی و در صورت حمله به حلقه آروماتیک از مسیر تخریب ساختار مزدوج پیش می‌رود. طی فرایند تخریب، واسطه‌هایی تولید می‌شوند که سرانجام به آب و دی‌اکسیدکربن به‌عنوان فرآورده‌های نهایی تبدیل می‌شوند. اثر جانمایی‌ها و تابش بر فعالیت کاتالیزوری $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ در حذف متیلن‌بلو از محلول آبی بررسی شد. هم‌آزمایش‌ها به مدت ۲۲۰ دقیقه انجام شد و از نمونه‌های اصلی، هر ۲۰ دقیقه برای مشخص کردن روند فرایند تخریب نمونه‌برداری شد. میزان تخریب رنگی متیلن‌بلو از رابطه زیر محاسبه شد [۱۸-۲۰] (شکل ۵).

$$D = (C_0 - C_t)/C_0 \quad (5)$$

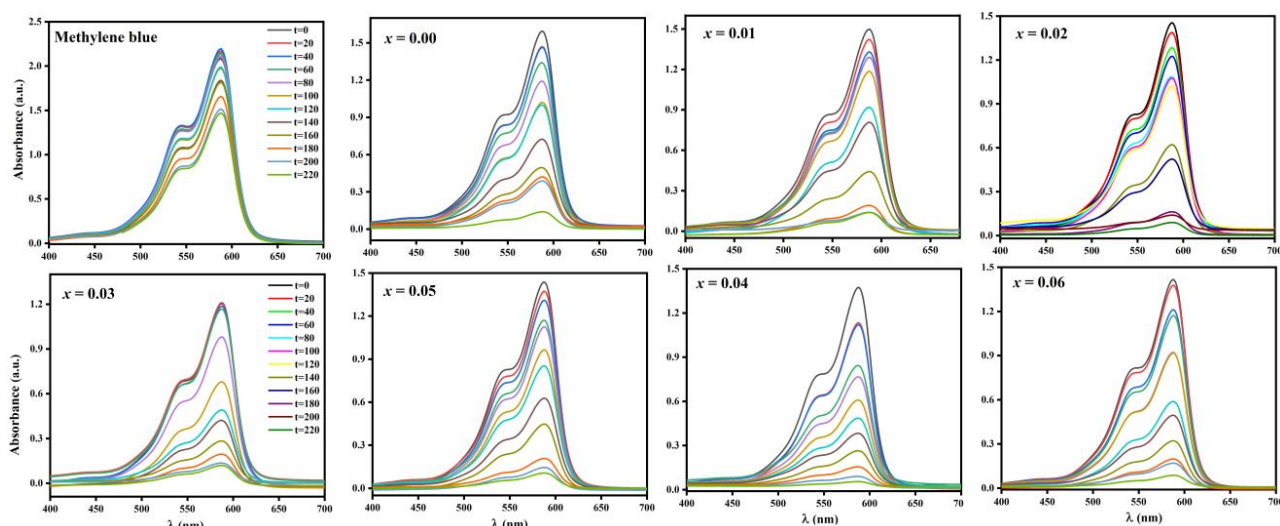
که در آن C_0 غلظت اولیه C_t غلظت در لحظه‌ی t است. در اینجا به جای C از غلظت A استفاده شد و درصد تخریب از رابطه زیر تعیین شد [۱۸-۲۰].

$$D = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100 \quad (6)$$

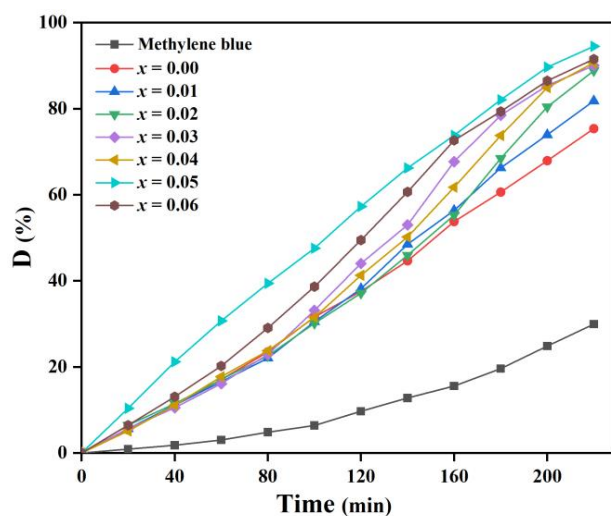
که در آن A_0 جذب اولیه و A_t جذب در لحظه‌ی t است.



شکل ۴ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای نمونه‌های فریت $\text{Cu}_{1-3x}\text{Ni}_x\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$



شکل ۵ طیف جذبی UV-Vis متیلن‌بلو و (MB) نمونه‌های فریت $\text{Cu}_{1-3x}\text{Ni}_x\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ زیر تابش خورشید برای ۲۲۰ دقیقه.



شکل ۶ میزان تخریب متیلن‌بلو نسبت به زمان تابش خورشید در مدت ۲۲۰ دقیقه برای نمونه‌های فریت $\text{Cu}_{1-3x}\text{Ni}_x\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

(گروه فضایی $I4_1amd$) مانند ترکیب $CuFe_2O_4$ هستند، اما با افزایش جانمایی، یک گذار فاز ساختاری به مکعبی رخ‌مرکزدار (گروه فضایی $Fd\bar{3}m$) در نمونه‌های $x = 0.05$ و $x = 0.06$ دیده می‌شود. در اینجا جانمایی Ni و Zn باعث تغییر توزیع کاتیونی یونهای مس از جایگاه هشت‌وجهی به چاروجهی شده که کاهش پارامتر وارونگی δ و گذار فاز از چارگوشی به مکعبی در نمونه‌ها را نتیجه داده است. گاف نواری نمونه‌ها یک مقدار کمینه را در $x = 0.05$ به دلیل تغییر در طول پیوند بین اتم‌ها ناشی از گذار فاز ساختاری نشان داد. بررسی‌های فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها نشان داد که نمونه با $x = 0.05$ منجر به تخریب بهتر متیلن بلو در حضور نور خورشید نسبت به دیگر نمونه‌های جانمایی شده است. بالاتر بودن درصد تخریب این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر به دلیل مقدار گاف نواری کوچکتر آن است.

قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده در دانشگاه دامغان استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از مسئولان پژوهشی دانشگاه به عمل آورند.

مراجع

- [1] Gholizadeh A., "A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods", J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 3577-3588.
- [2] Yadav R. S., Havlica J., Masilko J., Kalina L., Wasserbauer J., Hajduchova M., Enev V., Kuritka I., Kozakova Z., "Cation Migration-Induced Crystal Phase Transformation in Copper Ferrite Nanoparticles and Their Magnetic Property", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 29 (2016) 759-769.
- [3] Gholizadeh A., Jafari E., "Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere", J. Magn. Magn. Mater. 422 (2017) 328-36.
- [4] Arumugam S., "Structural and magnetic properties of $CuFe_2O_4$ as-prepared and thermally treated spinel nanoferrites", Indian Journal of Pure & Applied Physics 52 (2014) 124-130.
- [5] Kalai Selvan R., Augustin C.O., John Berchmans L., Saraswathi Ramiah, "Combustion

برای بررسی اثر تابش نور خورشید بر میزان تخریب آزمایش برای مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور زیر تابش نور خورشید انجام شد که منحنی‌های جذب متیلن بلو در شکل ۵ و همچنین نتایج میزان تخریب آن در شکل ۶ نشان داده شده اند. شواهد نشان می‌دهد که نور خورشید از سویی باعث حرکت سریع‌تر مولکول‌های متیلن بلو به سمت جاذب شده و مکان‌های جذب ماده‌ی رنگزا روی نانوذرات جاذب راحت‌تر در دسترس مولکول‌های ماده‌ی رنگزا (متیلن بلو) قرار می‌گیرند. میزان تخریب بالا زیر نور خورشید ناشی از ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت مس است. در بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری عواملی چون اندازه‌ی بلورک و مقادیر گاف انرژی اثر دارند [۲۱]. به هر حال، نتایج نشان می‌دهد که با کاهش گاف نواری نمونه‌ها با افزایش جانمایی Ni/Zn مقدار تولید زوج الکترون-حفره افزایش یافته و در نتیجه مقدار تخریب افزایش می‌یابد. بیشترین فعالیت کاتالیزوری با ۹۵ درصد تخریب متیلن بلو مربوط به نمونه‌ی با $x = 0.05$ زیر تابش نور خورشید برای ۲۲۰ دقیقه بدست آمد. گاف نواری کوچکتر این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر تأیید کننده‌ی بیشینه میزان تخریب آن نسبت به نمونه‌های دیگر است [۲۲]. براساس گزارش‌های پیشین، حضور نیکل در بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری فریت اسپینل اثر زیادی دارد [۱۲]. برای مثال، نمونه فریت اسپینل نیکل تخریب MB را به میزان ۹۹٪ در ۹۰ دقیقه ممکن می‌سازد، اما تخریب با فریت‌های اسپینل منگنز و کبالت به ترتیب ۴۹٫۴ و ۹۸٫۷ درصد است. این در حالی است که تخریب MB توسط ترکیب $Co_{0.67}Ni_{0.33}Fe_2O_4$ به میزان ۹۹٪ در ۶۰ دقیقه انجام می‌شود [۱۲]. جانمایی عنصر خاکی نادر نئودیمیم در فریت اسپینل نیکل روی نیز تخریب MB را به میزان ۹۹٪ در ۹۰ دقیقه ممکن می‌سازد [۲۳]. با جانمایی منیزیم در فریت اسپینل کبالت روی نیز تخریب MB به میزان ۹۹٪ در ۴۰ دقیقه ممکن می‌شود [۲۴]. بنابراین، نتایج بدست آمده در این پژوهش برای تخریب MB به میزان ۹۵٪ با نمونه $x = 0.05$ به نسبت خوب است.

برداشت

در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات نمونه‌های فریت $Cu_{1-3x}Ni_xZn_{2x}Fe_2O_4$ بررسی شدند. الگوهای XRD نشان داد که با افزایش جانمایی Ni و Zn تا $x = 0.04$ ، نمونه‌ها دارای ساختار چارگوشی درون مرکزدار

- [16] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2016; 24 (2) :297-308.
- [17] Gholizadeh A., Beyranvand M., Zahedi A., "Microstructural, optical, and magnetic properties of $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2022; 30 (2) :28-28.
- [18] Duan Q., Kong F., Han X., Jiang Y., Liu T., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X., "Synthesis and characterization of morphology-controllable $BiFeO_3$ particles with efficient photocatalytic activity." Materials Research Bulletin, 112 (2019): 104-108.
- [19] Naghavi M., Gholizadeh A., "Effect of zinc substitution for manganese on microstructural, optical and photocatalytic properties of $LaMnO_3$ nanoparticles", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2023; 31 (1).
- [20] Li Z., Shen Y., Yang C., Lei Y., Guan Y., Lin Y., Nan C. W., "Significant enhancement in the visible light photocatalytic properties of $BiFeO_3$ -graphene nano hybrids." Journal of Materials Chemistry A, 1, no. 3 (2013): 823-829.
- [21] Esmaili L., Gholizadeh A., "Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26 (2019) 1013-1026.
- [22] Noori F., Gholizadeh A., "Synthesis and investigation of structural, optical, and photocatalytic properties of $BiFeO_3$ /reduced graphene oxide nanocomposites", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2020; 28 (2) :527-538.
- [23] Dhiman P., Rana G., Dawi E.A., Kumar A., Sharma G., Kumar A., Sharma J., "Tuning the Photocatalytic Performance of Ni-Zn Ferrite Catalyst Using Nd Doping for Solar Light-Driven Catalytic Degradation of Methylene Blue", Water. 15 (2023) 187.
- [24] Deepika Chahar, Dinesh Kumar, Preeti Thakur, Atul Thakur, "Visible light induced photocatalytic degradation of methylene blue dye by using Mg doped Co-Zn nanoferrites", Materials Research Bulletin, 162 (2023) 112205.
- synthesis of $CuFe_2O_4$ ", Materials Research Bulletin 38 (2003) 41-54.
- [6] Hou H., Xu H., Tan H., Zhu H., "A facile sol-gel strategy for the scalable synthesis of $CuFe_2O_4$ nanoparticles with enhanced infrared radiation property: Influence of the synthesis conditions", Infrared Physics & Technology 85 (2017) 261-265.
- [7] Chen C.-C., Jaihindh D., Hu S.-H., Fu Y.-P., "Magnetic recyclable photocatalysts of $Ni-Cu-Zn$ ferrite@ SiO_2 @ TiO_2 @ Ag and their photocatalytic activities", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 334 (2017) 74-85.
- [8] Fu Y.-P., Chang W.-K., Wang H.-C., Liu C.-W., Lin C.-H., "Synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanolayer coating on Ni-Cu-Zn ferrite powders for magnetic photocatalyst", Journal of Materials Research 25 (2010) 134-140.
- [9] Pati A. D. I., Pawar R. A., Patange S. M., Jadhav S. S., Gore S. K., Shirsath S. E., Meena S. S., "TiO₂-Doped $Ni_{0.4}Cu_{0.3}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ Nanoparticles for Enhanced Structural and Magnetic Properties", ACS Omega 6 (2021) 17931-17940.
- [10] Abharya A., Gholizadeh A. Synthesis of a Fe_3O_4 -rGO-ZnO-catalyzed photo-Fenton system with enhanced photocatalytic performance. Ceram. Int. 2021;47:12010.
- [11] Abharya A., Gholizadeh A. Structural, optical and magnetic feature of core-shell nanostructured Fe_3O_4 @GO in photocatalytic activity. Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2020;39:49.
- [12] Frolova L., Sukhyy K., The effect of the cation in spinel ferrite $MeFe_2O_4$ (Me = Co, Ni, Mn) on the photocatalytic properties in the degradation of methylene blue, Mater. Today: Proc. 62 (2022) 7726-7730.
- [13] Halder N. C., Wagner N. C. J., "Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements", Acta Crystallogr. 20 (1966) 312.
- [14] Zhu L., Basnet P., Larson S. R., Jones L. P., Howe J. Y., Tripp R. A., Zhao Y., "Visible light-induced photoelectrochemical and antimicrobial properties of hierarchical $CuBi_2O_4$ by facile hydrothermal synthesis", ChemistrySelect, 1(8), (2016) 1518-1524.
- [15] Ruyi Zhang, Qibin Yuan, Rong Ma, Xiaoxing Liu, Cunxu Gao, Ming Liu, Chun-Lin Jia, Hong Wang, "Tuning conductivity and magnetism of $CuFe_2O_4$ via cation redistribution", RSC advances 7.35 (2017): 21926-21932.