

# بررسی روش‌های مغناطیسی سازی نانو فوتوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید به منظور بهبود عملکرد آن

یوسف نظری<sup>۱</sup>، شیوا سالم<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۰۷

پایان‌نگار: s. salem@che.uut.ac.ir

## چکیده

یکی از مشکلات فوتوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید ( $TiO_2$ )، بازیافت و جداسازی آن از محیط آبی بعد از انجام واکنش است. این مسئله استفاده از  $TiO_2$  را در کاربردهایی چون تصفیه فاضلاب محدود کرده است. مغناطیسی‌سازی فوتوکاتالیست  $TiO_2$  و جمع‌آوری آن با استفاده از میدان مغناطیسی، یکی از موثرترین روش‌هایی است که در حل این چالش به کار گرفته شده است. در این تحقیق مروری، مغناطیسی‌سازی فوتوکاتالیست  $TiO_2$  و روش‌های بهبود عملکرد آن بررسی شده است. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که ترکیب درصد ماده مغناطیس در فعالیت فوتوکاتالیست  $TiO_2$  موثر است و با کاهش آن، فعالیت افزایش می‌یابد و استفاده از لایه میانی  $SiO_2$  باعث افزایش پایداری خاصیت مغناطیسی و فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. ماده مغناطیسی  $CoFe_2O_4$  در مقایسه با  $NiFe_2O_4$  و  $Fe_3O_4$  عملکرد بهتری داشته است اما  $Fe_3O_4$  به علت برخورداری از خواصی چون غیر سمی بودن، قیمت مناسب، پایداری بالا و نیز خواص فرومغناطیسی عالی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که گرافن به دلیل برخورداری از خواص منحصر به فرد خود تأثیر بسزایی در بهبود عملکرد فوتوکاتالیست مغناطیسی  $TiO_2$  داشته است.

کلیدواژه‌ها: تیتانیم دی‌اکسید، فوتوکاتالیست، نانو ذرات مغناطیسی، جداسازی، گرافن.

## ۱. مقدمه

با توجه به افزایش جمعیت و نیز افزایش آلودگی و آسیب‌های ناشی از آن روش‌های مختلفی در حذف و کاهش آلودگی‌ها به کار گرفته شده است. امروزه فوتوکاتالیست‌ها به عنوان یکی از موثرترین روش‌های کاهش آلودگی‌های محیطی مورد توجه زیادی

قرار گرفته‌اند. فوتوکاتالیست‌ها از طریق برقراری واکنش با آلاینده‌های آلی آنها را تخریب و به مواد بی‌ضرر تبدیل کرده‌اند. این روش برای تصفیه فاضلاب‌ها، آب آشامیدنی، از بین بردن باکتری‌ها و ویروس‌ها به کار می‌رود [۱]. فوتوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید ( $TiO_2$ ) با توجه به خواص منحصر به فرد از جمله پایداری بالا، بهای کم، غیر سمی بودن و عملکرد فوتوکاتالیستی عالی در بین

\* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی

است. از این‌رو، ضمن معرفی و مقایسه عملکرد مواد مختلف مغناطیسی و روش‌های به کار گرفته شده، نتایج جدیدترین تحقیقات انجام شده در این زمینه به صورت خلاصه ارائه می‌شود.

## ۲. بررسی مغناطیسی‌سازی نانو فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر پایه $TiO_2$

افزودن خاصیت مغناطیسی به نانو ذرات  $TiO_2$  با بهره‌گیری از مواد مغناطیسی مانند  $Fe_3O_4$ ،  $ZnFe_2O_4$ ،  $CoFe_2O_4$ ،  $NiFe_2O_4$  و  $SrFe_{12}O_{19}$  صورت گرفته است. نانو ترکیب‌های مغناطیسی  $TiO_2$  به دو شکل هسته-پوسته و مخلوط سنتز شده اند که در نوع هسته-پوسته، لایه  $TiO_2$  به شکل پوسته بر روی هسته (ماده مغناطیسی) نشانده شده است. این لایه علاوه بر خاصیت فوتوکاتالیستی باعث حفظ ماده مغناطیس در برابر محیط‌های مختلف می‌شود و بهره‌گیری از نانو ذرات مغناطیسی به شکل هسته نیز، باعث افزایش سرعت جداسازی شده است [۱۳]. برخی از مطالعاتی که در مغناطیسی‌سازی نانو فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر پایه تیتانیم دی‌اکسید و بررسی خواص آن انجام گرفته در جدول (۱) درج شده است.

مشخصه‌یابی و ارزیابی فعالیت برخی از فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی بر پایه تیتانیم دی‌اکسید که با روش‌های مختلف سنتز و به صورت اجمالی در جدول (۱) درج شده‌اند، در ادامه ارائه خواهند شد.

## ۲-۱ تولید نانو ترکیب مغناطیسی با ساختار اسفنجی $ZnFe_2O_4/TiO_2$

زو<sup>۲</sup> و همکارانش فوتوکاتالیست مغناطیسی  $ZnFe_2O_4/TiO_2$  را با استفاده از روش سل-ژل احتراقی سنتز کردند. در این تحقیق فعالیت و قابلیت بازیافت این فوتوکاتالیست مورد ارزیابی شده است. بنابر نتایج به دست آمده این ترکیب علاوه بر خواص مغناطیسی عالی، فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری در مقایسه با  $TiO_2$  و  $ZnFe_2O_4$  خالص بروز می‌دهد. سرعت تجزیه متیلن بلو در حضور فوتوکاتالیست  $TiO_2$ ،  $ZnFe_2O_4$  و  $ZnFe_2O_4/TiO_2$  در شکل (۱) مشاهده می‌شود.

فوتوکاتالیست‌های مختلف، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۵-۲]. اما وجود برخی چالش‌ها بهره‌گیری از این فوتوکاتالیست را در برخی کاربردها، چون تصفیه فاضلاب محدود کرده است. شکاف انرژی<sup>۱</sup>  $TiO_2$  در فاز آناز ۳/۲ev است؛ از این‌رو تنها قادر به جذب نور فرابنفش ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) است که این مقدار انرژی فقط شامل جزء کوچکی (۴٪) از کل انرژی خورشیدی فرودی به سطح زمین است. همچنین، آهنگ بالای بازترکیب جفت الکترون-حفره، از جمله مهمترین مشکلات این فوتوکاتالیست است [۶]. افزودن ناخالصی‌های کاتیونی یا آنیونی، بهره‌گیری از کامپوزیت‌ها و آلیاژهای نیم‌رسانا و نیز گرافن از جمله روش‌هایی است که به طور گسترده در رفع این چالش‌ها به کار گرفته شده است. روش‌های یادشده در مقاله آقای رضایی و همکاران بررسی شده است [۷]. یکی دیگر از چالش‌های مهم این فوتوکاتالیست، نحوه استفاده از آن در کاربردهایی چون تصفیه فاضلاب است که اجرایی کردن این فناوری را دشوار کرده است. جداسازی فوتوکاتالیست‌ها در مقیاس نانو پس از انجام واکنش، از محلول‌های آبی بسیار دشوار و زمان بر است؛ حضور آن بعد از واکنش نیز می‌تواند آلاینده ثانویه تلقی شود [۸ و ۹]. برای رفع این محدودیت تلاش‌های فراوانی صورت گرفته که از جمله آنها می‌توان به استفاده از عملیات صافش، سانتریفیوژ و تثبیت نانو ذرات روی سطوح و بهره‌گیری از مواد پشتیبان مانند کربن فعال، سیلیکا ژل و  $Al_2O_3$  اشاره کرد [۱۰]. با این حال، راه حل‌های یادشده نیازمند انجام یک مرحله جداسازی اضافی و صرف هزینه بیشتر است. اخیراً بهره‌گیری از میدان مغناطیسی به عنوان یک روش موثر در جداسازی نانو ذرات از محیط، مورد توجه قرار گرفته است [۱۱]. فرآیند جداسازی مغناطیسی یکی از روش‌های آسان و کم هزینه است که توانایی تصفیه فاضلاب‌های مختلف با بازده بالا را در مدت زمانی محدود میسر می‌کند. با سودجستن از این فرآیند می‌توان با برقراری خاصیت مغناطیسی، جداسازی نانو ذرات از محیط را به راحتی انجام داد و از پخش آلودگی و وارد آمدن خسارت به محیط‌زیست جلوگیری کرد. با جمع‌آوری نانو ذرات می‌توان چند بار متوالی نیز از آن‌ها استفاده کرد و بازده عملیاتی را افزایش داد [۱۲]. هدف از این مقاله مروری، بررسی انواع مواد مورد استفاده و روش‌های مختلف مغناطیسی‌سازی فوتوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید

2. Zhu

1. Band Gap

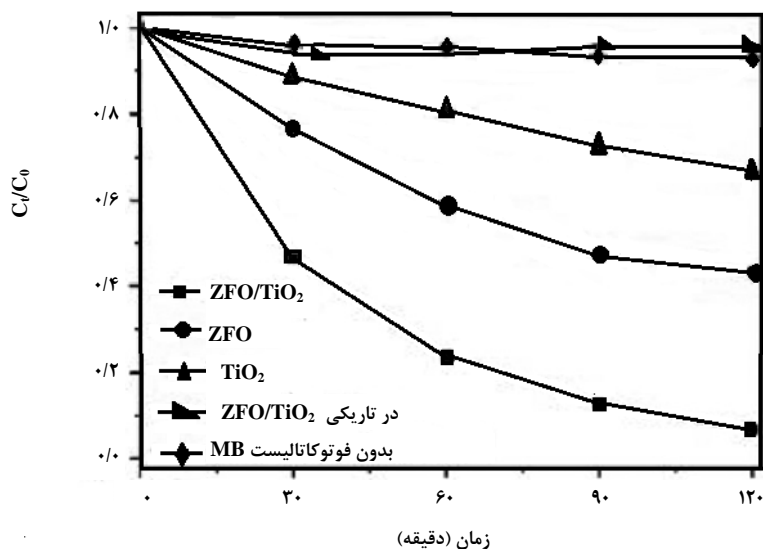
جدول ۱. مروری بر روش‌های ساخت و خواص فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی بر پایه تیتانیم دی‌اکسید.

محقق	محصول	روش سنتز	ویژگی‌های محصول	مرجع
جینگ و همکاران	$Fe_3O_4/TiO_2$	سل-ژل بهیود یافته	بازدهی این ترکیب در تجزیه باکتری استرپتوکوک <sup>۱</sup> تحت تابش نور مرئی پس از گذشت ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه، به ترتیب، به ۳۵٪ و ۷۰٪ رسیده است و با یک میدان مغناطیسی معمولی به راحتی قابل جدا سازی است.	[۱۴]
یو و همکاران	$\gamma-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$ (هسته/ پوسته) علامت @ نمایانگر ساختار هسته-پوسته است.	سولوترمال <sup>۲</sup>	استفاده از لایه میانه $SiO_2$ باعث پایداری در خواص مغناطیسی می‌شود و از باز ترکیب الکترون-حفره‌ها جلوگیری کرده است. همچنین، جاذب خوبی برای مولکول‌های رنگ است.	[۱۵]
پانگ و همکاران	$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (هسته / پوسته)	سل-ژل	ترکیب ساخته شده با این روش نسبت به روش یو و همکارانش ساختار متخلخل ندارد. لایه میانی $SiO_2$ طول عمر الکترون حفره‌ها را افزایش داده و باعث حفظ خواص مغناطیسی نیز شده است.	[۱۶]
عبد العزیز و همکاران	$N-TiO_2/SrFe_{12}O_{19}$	سل-ژل	این ترکیب دارای خواص فرومغناطیسی قوی است و برهم‌کنش نیز بین $N$ و $SrFe_{12}O_{19}$ باعث کاهش گاف انرژی و بهبود جذب نور مرئی بین ۴۰۰ و ۸۰۰ نانومتر شده است.	[۱۷]
زین و همکاران	$Fe_3O_4@TiO_2$ (هسته / پوسته)	ترکیبی از روش مخلوط حلال و سولوترمال	در این روش تر با استفاده از آمونیاک به عنوان کاتالیزور ضخامت‌های مختلفی از $TiO_2$ بر روی هسته $Fe_3O_4$ تشکیل شده است و با افزایش مقدار $TiO_2$ فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش یافته است.	[۱۳]
ژانگ و همکاران	$ATT-TiO_2-Fe_xO_y-r$ $r = n_{Ti}/(n_{Ti}+n_{Fe})$ ATT=Attapulgite	سل-ژل	حضور $Fe_2O_3$ باعث کاهش گاف انرژی $TiO_2$ شده است. این امر موجب بهبود فعالیت این ترکیب و در $r=0.5$ بالاترین سرعت تجزیه و حذف $CO_2$ از متیل اورنج حاصل شده است	[۱۸]
تینا حربی و همکاران	$Fe_3O_4@TiO_2$ (هسته-پوسته)	رسوبی بهیود یافته	با بهره‌گیری از این روش که در دمای پایین عمل شده است و نیز استفاده از مقدار بهینه نسبت مولی $Fe^{2+}/TiO_2$ که معادل ۰/۴۱ در نظر گرفته شده است، فعالیت این ترکیب به ۱/۶ برابر $TiO_2$ تجاری P25 رسیده است.	[۱۹]
زو و همکاران	$ZnFe_2O_4/TiO_2$	سل-ژل احتراقی	$ZnFe_2O_4$ باعث کاهش گاف انرژی $TiO_2$ شده است. درصد تجزیه متیلن بلو با استفاده از این ترکیب تحت تابش نور UV به بالای ۹۳/۴٪ در دو ساعت رسیده و پایداری این ترکیب بعد از پنج بار استفاده متوالی حفظ شده و به راحتی می‌تواند بازیافت شود.	[۲۰]
سوکیم و همکاران	$NiFe_2O_4@TiO_2$ (هسته/ پوسته)	سل ژل/ رسوبی	در این ترکیب به دلیل برهم‌کنش بین $TiO_2$ و $NiFe_2O_4$ باز ترکیب الکترون/حفره کاهش یافته است. این امر باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیست و ایجاد خواص مغناطیسی خوبی شده است.	[۲۱]
یو و همکاران	$MFe_2O_4/TiO_2$ (M=CO, Ni, Fe)	رسوبی	در بین ترکیبات ساخته شده، $CoFe_2O_4/TiO_2$ دارای خواص مغناطیسی قوی تری است و بازده فوتوکاتالیستی این ترکیبات در حذف رنگ متیلن بلو به صورت $CoFe_2O_4/TiO_2 > NiFe_2O_4/TiO_2 > Fe_3O_4/TiO_2$ است.	[۲۲]

1. Streptococcus
2. Solvothermal
3. Chemical Oxygen Demand

(ادامه) جدول ۱. مروری بر روش‌های ساخت و خواص فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی بر پایه تیتانیم دی اکسید.

مرجع	ویژگی‌های محصول	روش سنتز	محصول	محقق
[۲۳]	استفاده از این روش که در دمای پایین انجام می‌شود، باعث افزایش فاز آناتاز و نیز حفظ خواص مغناطیسی ترکیب شده و حضور Au باعث کاهش بازترکیب الکترون حفره شده است. این ترکیب نسبت به $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ فعالیت بیشتری دارد و به راحتی قابل بازیافت است.	سولوترمال و جانشانی فاز- مایع (LPD) <sup>۱</sup>	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-Au}$ (هسته- پوسته)	می و همکاران
[۲۴]	حضور اکسید گرافن باعث کاهش بازترکیب الکترون- حفره‌ها شده است.	استفاده از امواج فراصوت <sup>۲</sup>	MGO/TiO <sub>2</sub>	چنگ و همکاران
[۲۵]	حضور $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ گاف انرژی تیتانیم دی اکسید را کاهش داده است. همچنین، وجود اکسید گرافن باعث افزایش سطح ویژه و کاهش بازترکیبی الکترون- حفره‌ها شده است.	هیدروترمال	$\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	عبدالعزیز و همکاران



شکل ۱. سرعت تجزیه متیلن بلو در حضور فوتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  [۲۰].

مشاهده می‌شود. این فوتوکاتالیست با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی پس از هر بار استفاده از محلول جدا شده و دوباره به کار گرفته شده است. مشاهده می‌شود که سرعت تجزیه متیلن بلو در حضور این فوتوکاتالیست برای بار اول  $93/2\%$  است و بعد از پنج بار استفاده متوالی، این مقدار به  $85\%$  رسیده است. این امر نمایانگر پایداری بالای این فوتوکاتالیست است.

سرعت تجزیه متیلن بلو در حضور نور و بدون کاتالیست بعد از دو ساعت حدود  $4/5\%$  است و در حضور فوتوکاتالیست  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  در تاریکی به  $4/2\%$  رسیده است که تأثیر آن‌ها قابل چشم‌پوشی است. در صورتی که سرعت تجزیه تحت تابش نور و در حضور فوتوکاتالیست  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  پس از دو ساعت به  $93/2\%$  رسیده که در مقایسه با  $\text{TiO}_2$  خالص فعالیت بیشتری را دارد. پایداری نانو فوتوکاتالیست  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  پس از هر بار بازیافت در شکل (۲)

1. Liquid-Phase Deposition  
2. Sonication

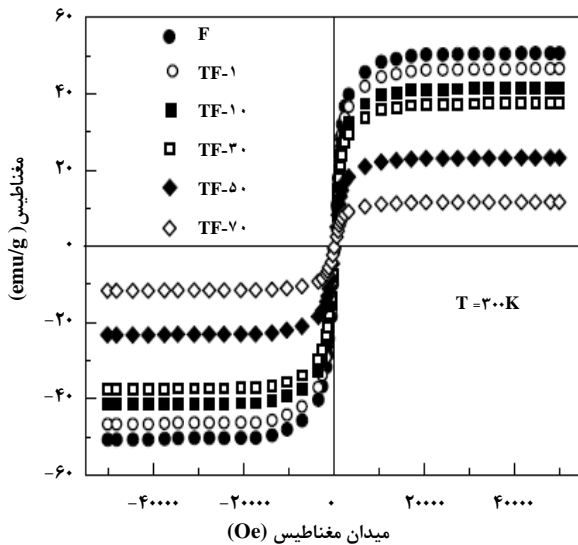


## ۲. عوامل موثر در مغناطیسی سازی $TiO_2$

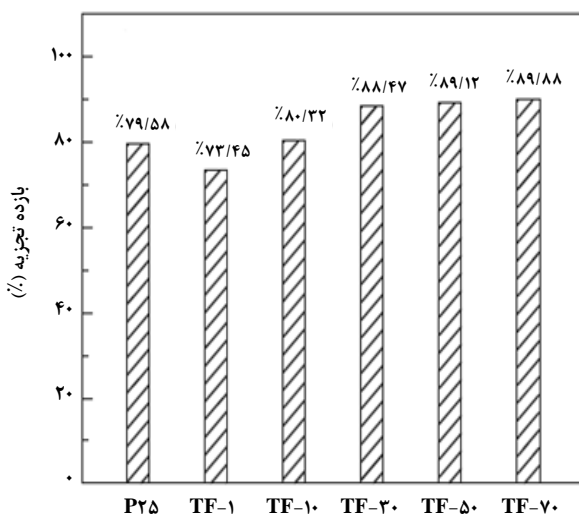
### ۳-۱ درصد ترکیب ماده مغناطیسی و $TiO_2$

درصد ترکیب ماده مغناطیسی و  $TiO_2$  در فعالیت و نیز خاصیت مغناطیسی بسیار مؤثر است و بهینه کردن این دو باعث بهبود عملکرد کاتالیست می‌شود. جانگ و همکارانش در پژوهشی نانوترکیب  $Fe_3O_4/TiO_2$  را با استفاده از روش سل-ژل بهبود یافته در دمای ۸۰ درجه سلسیوس سنتز کردند، در این تحقیق تأثیر نسبت مولی  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  بر فعالیت فوتوکاتالیستی بررسی شده است [۲۷]. نسبت مولی  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  استفاده شده ۱:۱، ۱:۱۰، ۱:۳۰، ۱:۵۰، ۱:۷۰ در نظر گرفته شده است و، به ترتیب، نمونه‌ها TF-1، TF-10، TF-30، TF-50، TF-70 نامگذاری شده اند. منظور از T هم،  $TiO_2$  خالص است. بنابر نتایج به دست آمده، نسبت مولی  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  معادل ۱:۳۰ مقدار بهینه برای فعالیت فوتوکاتالیستی و نیز خواص مغناطیسی است. واکنش نانو ترکیب ساخته شده با نسبت مولی مختلف در برابر میدان مغناطیسی را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید. همه ترکیبات  $Fe_3O_4/TiO_2$  با نسبت‌های مولی مختلف سنتز شده در دمای اتاق فرا مغناطیسی‌اند. مغناطیس اشباع نمونه‌های TF-1، TF-10، TF-30، TF-50، به ترتیب، ۴۶/۶، ۱۱/۶۱، ۳۷/۴۱، ۶/۵، ۲۳/۲ و ۱۱/۶۱  $emu/g$  اندازه‌گیری شده است که نشان می‌دهد با کاهش نسبت مولی  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  مغناطیس اشباع کاهش یافته است. این امر نمایانگر وابستگی زیاد رفتار مغناطیسی فوتوکاتالیست به مقدار  $Fe_3O_4$  است. در شکل (۶) بازده تجزیه کینولین در حضور نانو ترکیب  $Fe_3O_4/TiO_2$  با نسبت‌های مولی مختلف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که وقتی نسبت مولی این دو ۱:۱ است، ترکیب  $Fe_3O_4/TiO_2$  سنتز شده بازده کمی را در تجزیه کینولین نسبت به P25 تجاری دارد و وقتی نسبت مولی  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  کاهش یافته، بازده تجزیه این ترکیب به تدریج نسبت به P25 تجاری افزایش داشته است که وقتی نسبت مولی  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  از ۱:۱ به ۱:۷۰ کاهش پیدا کرده، بازده تجزیه کینولین از ۳۲/۸۰٪ به ۸۹/۸۸٪ رسیده است. با کاهش نسبت  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  فعالیت فوتوکاتالیستی ترکیب افزایش و هم زمان مقدار مغناطیس اشباع نیز کاهش یافته است. در نتیجه، یافتن مقداری بهینه ضروری است. طبق نتایج آزمایش‌های انجام شده، نسبت مولی  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  معادل ۱:۳۰، مقدار بهینه‌ای برای این ترکیب در

فعالیت فوتوکاتالیستی و نیز خواص مغناطیسی است، زیرا در نسبت مولی کمتر از ۱:۳۰ افزایش کمی در بازده تجزیه مشاهده شده و خواص مغناطیسی به تدریج کاهش یافته است. بازده تجزیه کینولین تحت نانو ترکیب  $Fe_3O_4/TiO_2$  با نسبت مولی بهینه ۱:۳۰ در هر بار بازیافت در شکل (۷) نشان داده شده است. بعد از سه بار بازیافت، بازده تجزیه آن از ۸۸/۴۷٪ به ۸۴/۶٪ رسیده است.



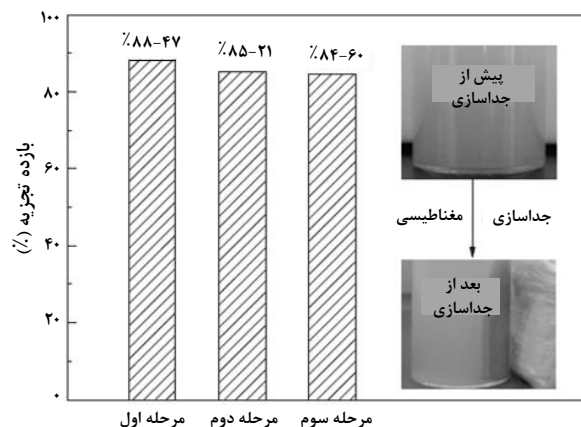
شکل ۵. منحنی مغناطیسی از نانو ترکیب  $Fe_3O_4/TiO_2$  در نسبت‌های مختلف مولی  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  [۲۷].



شکل ۶. بازده تجزیه کینولین در حضور نانو ترکیب  $Fe_3O_4/TiO_2$  با نسبت‌های مولی مختلف  $Fe_3O_4$  به  $TiO_2$  [۲۷].

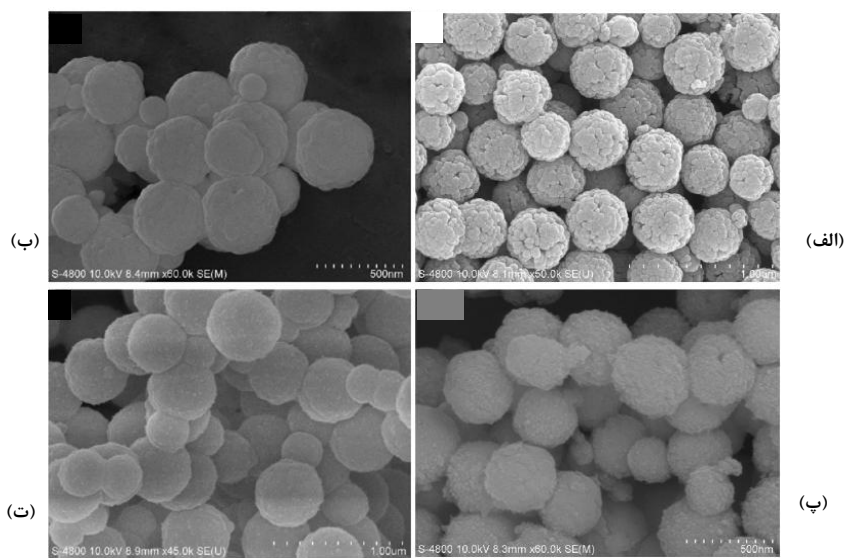
آسان  $\text{TiO}_2$  بر روی آن منجر شده است [۳۱].

یو<sup>۱</sup> و همکارانش در پژوهشی نانو ترکیب هسته- پوسته مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  (FST) را در دو مرحله و با استفاده از دو روش سل-ژل و بخار-حرارت سنتز کردند که در این تحقیق فعالیت فوتوکاتالیستی و نیز خواص مغناطیسی این نانو ترکیب با نمونه‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، P25،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  (FS) و  $\text{TiO}_2$  و  $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$  (FT) مقایسه شده است. تصویر SEM از نمونه‌های سنتز را در شکل (۸) مشاهده می‌کنید. لایه میانی  $\text{SiO}_2$  به خوبی بر روی سطح ناهموار نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  قرار گرفته و یک لایه نازک و صاف تشکیل داده است. همچنین نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  بر روی سطح دارای گروه‌های Si-OH به خوبی تثبیت شده اند. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده در تجزیه رنگ قرمز طبیعی در شکل (۹) - الف) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، نمونه FST در مقایسه با نمونه‌های FS،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2$  و FT در حذف رنگ قرمز طبیعی فعالیت بالاتری داشته است. این موضوع نمایانگر عملکرد بالای لایه میانی  $\text{SiO}_2$  است. مقدار مغناطیسی اشباع ( $M_s$ )  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، FS و FST در دمای محیط با استفاده از آنالیز VSM اندازه‌گیری شده و، به ترتیب، ۶۷، ۷۴/۷ و ۴۲/۵  $\text{emu/g}^{-1}$  به دست آمده است. کاهش مغناطیسی اشباع به علت کاهش درصد وزنی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در نمونه‌ها اتفاق می‌افتد (شکل (۹) - ب).



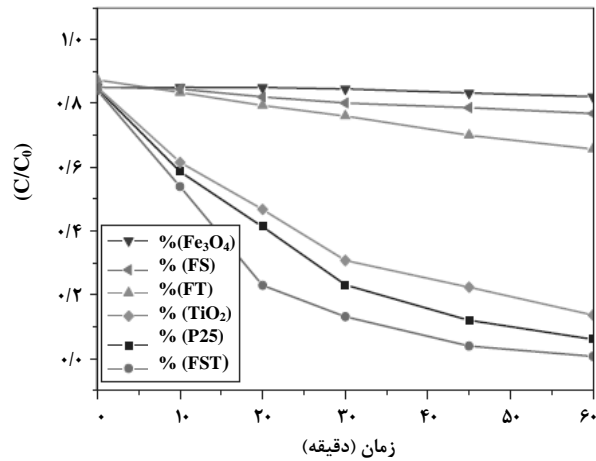
شکل ۷. بازده تجزیه کینولین با نمونه TF-30 پس از چند بار استفاده متوالی و بازیافت ترکیب با استفاده از مغناطیس (تصویر داخل شکل) [۲۷].

۲-۳ استفاده از لایه میانی  $\text{SiO}_2$  بین ماده مغناطیسی و  $\text{TiO}_2$  تماس مستقیم ماده مغناطیس و فوتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  باعث ایجاد ناسازگاری الکترونی شده و این ناسازگاری به افزایش باز ترکیب الکترون حفره می‌انجامد [۳۰-۲۸]. امروزه  $\text{SiO}_2$  با توجه به خواصی چون پایداری حرارتی بالا، سطح ویژه زیاد و خنثی بودن شیمیایی، به عنوان پشتیبان مورد توجه زیادی قرار گرفته است. استفاده از لایه میانی  $\text{SiO}_2$  بین ماده مغناطیسی و  $\text{TiO}_2$  نه تنها باعث پایداری ماده مغناطیسی، بخصوص در محیط‌های اسیدی شده بلکه به بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی و نیز بهبود سطح ماده مغناطیس و تثبیت

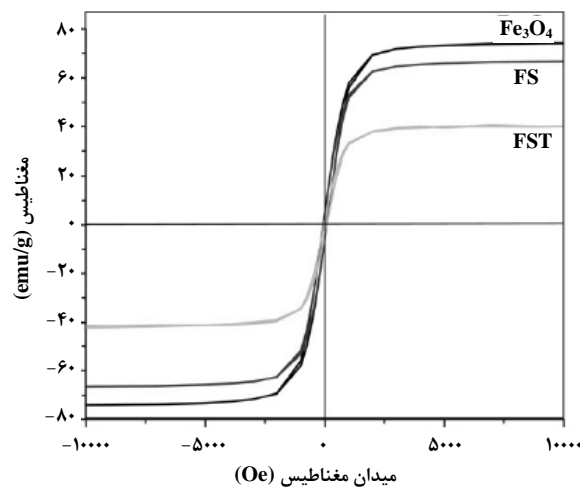


شکل ۸. تصویر SEM از نمونه‌های الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، ب) FS، پ) FST، و ت) FT [۱۵].

عمل کرده و به افزایش فعالیت این فوتوکاتالیست می‌شود [۳۲]. شی<sup>۱</sup> و همکارانش در پژوهشی سه نوع نانو ترکیب مغناطیسی  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  را با استفاده از روش هم رسوبی سنتز کردند. در این تحقیق فعالیت فوتوکاتالیستی و خاصیت مغناطیسی این سه نمونه مورد مقایسه قرار گرفته است. درصد  $\text{TiO}_2$  در هر سه نمونه ۶۵٪ در نظر گرفته شده است. بنابر نتایج به دست آمده، نمونه  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  فعالیت فوتوکاتالیستی و خاصیت مغناطیسی بهتری در مقایسه با نمونه‌های دیگر دارد. مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها را می‌توان به صورت  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  نشان داد. در شکل (۱۰) فعالیت فوتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  در تجزیه متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش را مشاهده می‌کنید. کاهش غلظت رنگ متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش بدون حضور فوتوکاتالیست و نیز در حضور  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  بسیار کم بوده و چشم‌پوشیدنی است. سرعت تجزیه رنگ متیلن بلو پس از یک ساعت و در حضور  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$   $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  تحت تابش نور فرابنفش، به ترتیب، به ۶۴٪، ۴۴٪ و ۳۲٪ اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهد که عملکرد فوتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  در مقایسه با دیگر نمونه‌ها بهتر است. خاصیت مغناطیسی نمونه‌های  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  با استفاده از آنالیز VSM اندازه‌گیری شده که در شکل (۱۱) مشاهده می‌کنید. همان‌طور که مشاهده می‌شود  $\text{TiO}_2$  خاصیت مغناطیسی ندارد و عملکرد مغناطیسی  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  از  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  قوی‌تر است که نمایانگر تأثیر لایه  $\text{TiO}_2$  بر کاهش خاصیت مغناطیسی  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  است. قابلیت مغناطیس‌زدایی<sup>۲</sup> (Hc) و پسماند مغناطیسی<sup>۳</sup> (Mr) ترکیب  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  از  $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  بیشتر است. مغناطیس اشباع و مغناطیس باقی مانده  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  کمتر از  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  است. این امر به سبب خاصیت فرومغناطیسی ضعیف  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در ترکیب  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  است.



(الف)



(ب)

شکل ۹. (الف) فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، FS، FT،  $\text{TiO}_2$  و P25 در حذف رنگ قرمز طبیعی و (ب) منحنی مغناطیس، نمونه‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، FS و FST [۱۵].

### ۳-۳ تأثیر نوع ماده به‌کار رفته در مغناطیسی‌سازی فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2$

در مواردی، افزودن مواد مغناطیسی به فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید علاوه بر خاصیت مغناطیسی باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. مواد مغناطیس  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  با داشتن گاف انرژی پایین در ترکیب با تیتانیوم دی‌اکسید، باعث کاهش گاف انرژی  $\text{TiO}_2$  می‌شود. همچنین در استفاده از ماده مغناطیس  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  یون‌های آهن با قرار گرفتن در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید همچون نردبانی برای انتقال الکترون

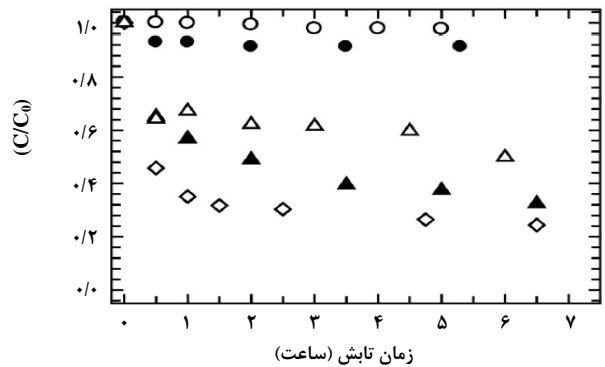
1. Shih  
2. Coercivity (Hc)  
3. Remnant Magnetization (Mr)

مغناطیسی شده  $TiO_2$ ، از افزودن ناخالصی‌های کاتیونی و آنیونی همچون  $N$ ،  $Fe$ ،  $Au$  و  $C$  استفاده شده است. بنابر مطالعات انجام شده، که گرافن با توجه به خواص منحصر به فرد خود چون مقاومت مکانیکی زیاد، سطح ویژه بالا، هدایت پذیری و تماس سطحی خوب با جذب کننده‌های سطحی در ترکیب شدن با تیتانیم دی‌اکسید، علاوه بر کاهش گاف انرژی باعث کاهش آهنگ بازترکیب الکترون-حفره‌ها و در نتیجه بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  شده است [۳۳-۳۵].

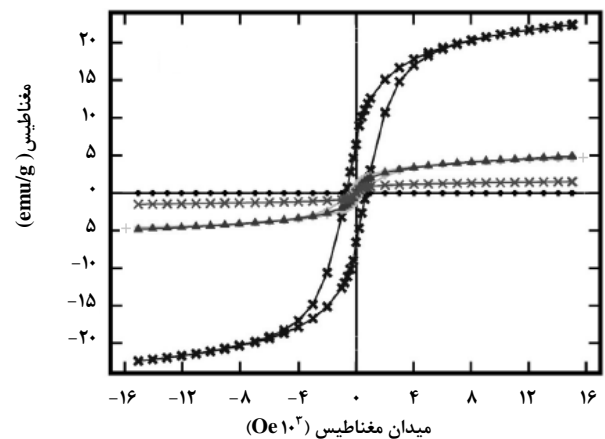
جدول ۲. خواص مغناطیسی نمونه‌های  $TiO_2$ ،  $CoFe_2O_4$ ،  $TiO_2/Fe_3O_4$  و  $TiO_2/NiFe_2O_4$  [۲۲].

کاتالیست	مغناطیس زد (Oe)	مغناطیس اشباع (emu/g)	مغناطیس باقی مانده (emu/g)
$TiO_2$	---	---	---
$CoFe_2O_4$	۶۸۷	۲۲/۳	۶/۴
$TiO_2/CoFe_2O_4$	۴۰۱	۴/۶	۱/۲
$TiO_2/NiFe_2O_4$	۱۵	۸،۴	-۱/۰۶
$TiO_2/Fe_3O_4$	۲۵	۱/۵	-۱/۰۵

چنگ<sup>۱</sup> و همکارانش طی پژوهشی، نانو ترکیب مغناطیسی  $MGO-TiO_2$  ( $M=Fe_3O_4$ ) را با بهره‌گیری از امواج فراصوت<sup>۲</sup> سنتز کردند. در این تحقیق تأثیر مقادیر مختلف تیتانیم دی‌اکسید بر فعالیت فوتوکاتالیستی  $MGO-TiO_2$  در حذف باکتری اکولای<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، خواص مغناطیسی این نانو ترکیب نیز بررسی شده است. مقدار تیتانیم دی‌اکسید به کار رفته ۰/۵، ۱ و ۱/۲ گرم در نظر گرفته شده و نمونه‌ها، به ترتیب،  $MGO-TiO_2-1$ ،  $MGO-TiO_2-2$  و  $MGO-TiO_2-3$  نامگذاری شده‌اند. بنابر نتایج به دست آمده، وقتی مقدار تیتانیم دی‌اکسید در این ترکیب ۱ گرم است، این ترکیب فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری را نسبت به مقادیر دیگر دارد و با افزایش این مقدار خواص مغناطیسی کاهش می‌یابد. حضور گرافن در این ترکیب نیز باعث کاهش به هم چسبیدن ذرات و کاهش بازترکیب



شکل ۱۰. سرعت تجزیه رنگ متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش در حضور  $\circ$  متیلن بلو،  $\bullet$   $TiO_2/Fe_3O_4$ ،  $\Delta$   $TiO_2/NiFe_2O_4$  و  $\diamond$   $TiO_2/CoFe_2O_4$  [۲۲].



شکل ۱۱. منحنی مغناطیسی نمونه‌های  $TiO_2$   $\bullet$ ،  $CoFe_2O_4$   $*$ ،  $TiO_2/NiFe_2O_4$   $\Delta$  و  $TiO_2/Fe_3O_4$   $*$  [۲۲].

در جدول (۲)، خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها درج شده است. در پژوهشی که شی و همکارانش انجام داده‌اند ماده مغناطیسی  $CoFe_2O_4$  در بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی و خواص مغناطیسی عملکرد بهتری بروز داده است؛ اما ماده مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به علت ویژگی‌هایی چون غیر سمی بودن، قیمت مناسب، پایداری بالا و نیز خواص فرومغناطیسی عالی در مقایسه با دیگر مواد مغناطیسی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.

#### ۴. عملکرد گرافن اکسید در بهبود فعالیت $TiO_2$ مغناطیسی شده

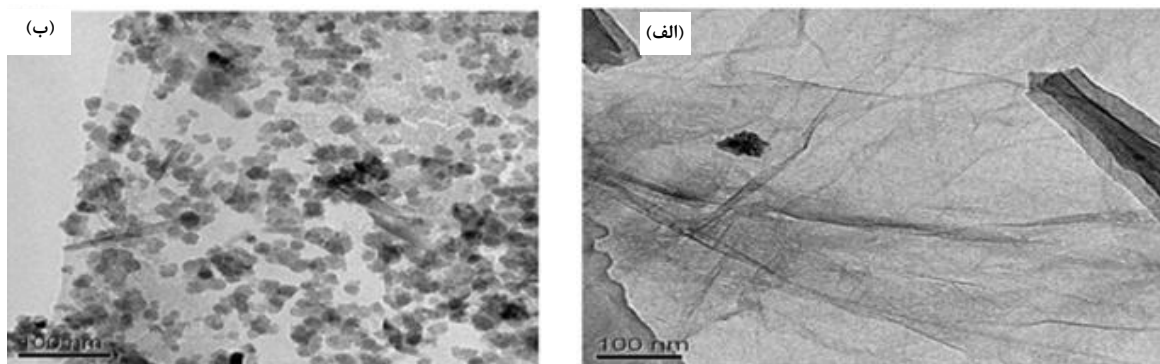
در پژوهش‌های انجام شده برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیست

1. Chang  
2. Ultra-Sonication  
3. E. Coli

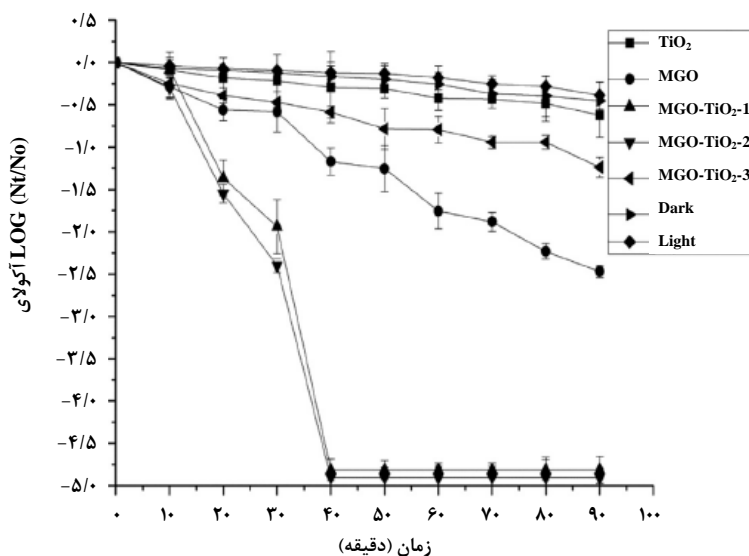
ترتیب، به ۳۹/۲۷٪، ۶۶/۰۹، ۷۳/۸۲٪، ۹۸/۸۵٪ و ۹۹/۶۰٪ رسیده است. فعالیت ضد باکتری موثر نانو ترکیب‌های 1-MGO-TiO<sub>2</sub> و 2-MGO-TiO<sub>2</sub> را می‌توان به جداسازی موثر الکترون حفره‌های تولید شده به علت وجود گرافن اکسید مرتبط دانست. خواص مغناطیسی نمونه‌های MGO، 1-MGO-TiO<sub>2</sub>، 2-MGO-TiO<sub>2</sub> و 3-MGO-TiO<sub>2</sub> با استفاده از آنالیز VSM در دمای اتاق اندازه‌گیری شده است. منحنی مغناطیسی بدست آمده را در شکل (۱۴) مشاهده می‌کنید. مقدار مغناطیس اشباع نانو ذرات MGO، 1-MGO-TiO<sub>2</sub>، 2-MGO-TiO<sub>2</sub> و 3-MGO-TiO<sub>2</sub> به ترتیب، ۰.۳۰/۰۰۳، ۰.۳۲/۵۶، ۳۳/۸۵، ۲۸/۶۸ emu/g و اندازه‌گیری شده است.

الکترون - حفره‌ها شده است. در شکل (۱۲) تصویر TEM از GO و 2-MGO-TiO<sub>2</sub> مشاهده می‌شود. صفحات با سطح چین و چروک‌دار به وضوح در GO، MGO، و 2-MGO-TiO<sub>2</sub> دیده می‌شوند. مشاهده می‌شود که ناهمواری سطح و موج‌های پرده‌ای شکل نیز GO، برای تثبیت ذرات TiO<sub>2</sub> مناسب بوده و از آگلومره شدن آن جلوگیری می‌کند.

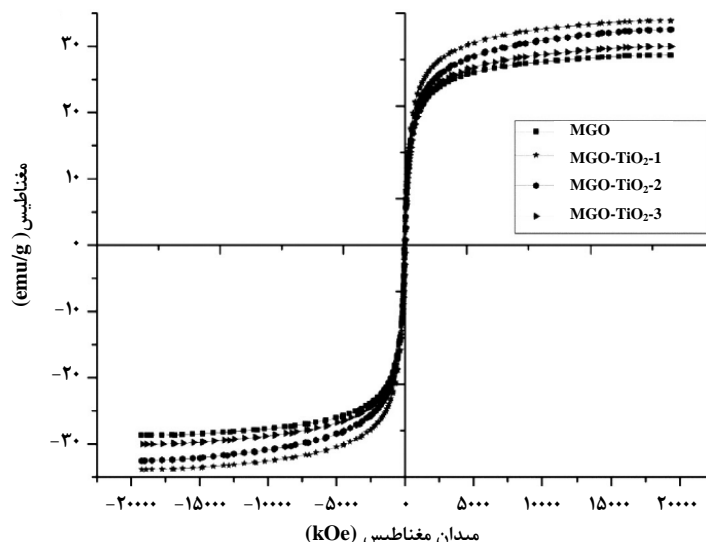
در شکل (۱۳) فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده تحت تابش نور خورشید در نافع‌سازی باکتری اکولای نشان داده شده است. بنابر آنچه مشاهده می‌شود پس از گذشت ۳۰ دقیقه سرعت تجزیه باکتری اکولای در حضور نمونه‌های TiO<sub>2</sub>، 3-MGO-TiO<sub>2</sub>، MGO، 1-MGO-TiO<sub>2</sub> و 2-MGO-TiO<sub>2</sub> به



شکل ۱۲. (الف) تصاویر TEM از نانو ذرات GO و (ب) 2-MGO-TiO<sub>2</sub> [۲۴].



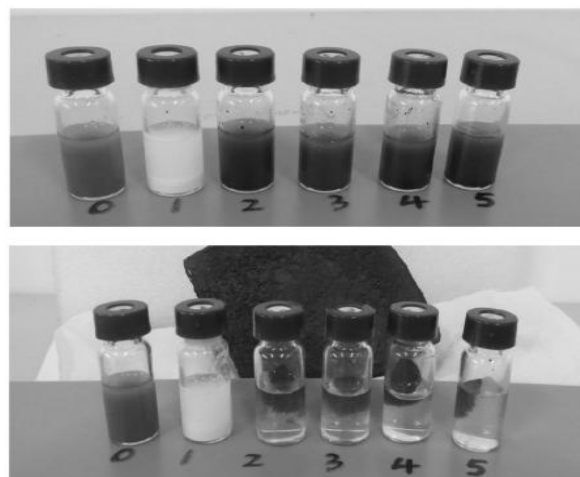
شکل ۱۳. خواص ضد باکتری فوتوکاتالیست‌های TiO<sub>2</sub>، MGO، 1-MGO-TiO<sub>2</sub>، 2-MGO-TiO<sub>2</sub> و 3-MGO-TiO<sub>2</sub> در برابر باکتری اکولای [۲۴].



شکل ۱۴. نتایج اندازه‌گیری VSM از نمونه‌های MGO، MGO-TiO<sub>2</sub>-1، MGO-TiO<sub>2</sub>-2، MGO-TiO<sub>2</sub>-3 و MGO-TiO<sub>2</sub>-3 [۲۴].

الکترون-حفره و افزایش آن در تماس مستقیم ماده مغناطیسی و فوتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> فعالیت چشمگیری ندارد؛ در این پژوهش تأثیر نوع ماده مغناطیسی و نیز عوامل موثر بر خاصیت مغناطیسی و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت. بنابر مطالعات انجام شده ترکیب درصد ماده مغناطیسی در فعالیت و خواص مغناطیسی فوتوکاتالیست بسیار تأثیر گذار است و با کاهش میزان ماده مغناطیسی، فعالیت فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد. استفاده از لایه میانی SiO<sub>2</sub> بین ماده مغناطیسی و TiO<sub>2</sub> با توجه به پایداری حرارتی بالا و سطح ویژه زیاد آن، نه تنها باعث کاهش آهنگ باز ترکیب الکترون-حفره شده بلکه به افزایش پایداری فوتوکاتالیست، به ویژه در محیط‌های اسیدی منجر می‌شود. در بررسی تأثیر نوع ماده مغناطیسی بر فعالیت فوتوکاتالیستی و خاصیت مغناطیسی ترکیب، ماده مغناطیسی CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در مقایسه با NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> عملکرد بهتری دارد. با این حال، ماده Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به علت ویژگی‌هایی چون غیر سمی بودن، قیمت مناسب، پایداری بالا و نیز خواص فرومغناطیسی مرغوب در مقایسه با دیگر مواد مغناطیسی، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. گرافن با توجه به خواص منحصر به فرد خود از جمله سطح ویژه بالا و هدایت پذیری عالی، باعث کاهش آهنگ باز ترکیب الکترون-حفره، جلوگیری از به هم چسبیدن و توزیع بهتر نانو ذرات شده و استفاده از این ماده عملکرد مناسب فعالیت فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> مغناطیسی را موجب شده است.

در شکل (۱۵) جداسازی مغناطیسی نانو ذرات، MGO، TiO<sub>2</sub>، GO، MGO-TiO<sub>2</sub>-1، MGO-TiO<sub>2</sub>-2، MGO-TiO<sub>2</sub>-3 از محلول آبی را مشاهده می‌کنید که ذرات سیاه رنگ به سرعت با استفاده از مغناطیس از محلول جدا شده‌اند.



شکل ۱۵. جداسازی مغناطیسی نمونه‌های 0: GO، 1: TiO<sub>2</sub>، 2: MGO، 3: MGO-TiO<sub>2</sub>-1، 4: MGO-TiO<sub>2</sub>-2 و 5: MGO-TiO<sub>2</sub>-3 با استفاده از مغناطیس [۲۴].

### ۵. نتیجه‌گیری کلی

مغناطیسی سازی فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید یکی از روش‌های موثر در حل مشکل جداسازی و بازیافت آن از محیط‌های آبی است. تیتانیوم دی‌اکسید مغناطیسی به علت آهنگ بالای باز ترکیب

- [1] Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21, (2000).
- [2] You, Y., Zhang, S., Wan, L., Xu, D., "Preparation of continuous TiO<sub>2</sub> fibers by sol-gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde", *Applied Surface Science*, 258, 3469-3474, (2012).
- [3] Szabó-Bárdos, E., Baja, B., Horváth, E., Horváth, A., "Photocatalytic decomposition of l-serine and l-aspartic acid over bare and silver-deposited TiO<sub>2</sub>", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 213, 37-45, (2010).
- [4] Lin, C. L., Yeh, M. Y., Chen, C. H., Sudhakar, S., Luo, S. J., Hsu, Y. C., Huang, C. Y., Ho, K. C., Luh, T. Y., "Silicitanania-based organic-inorganic hybrid materials for photovoltaic applications", *Chemistry of materials*, 18, 4157-4162, (2006).
- [5] Irie, H., Watanabe, Hashimoto, Y. K., "Carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub> powders as a visible-light sensitive photocatalyst", *Chemistry Letters*, 3, 772-773, (2003).
- [6] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects", *Japanese journal of applied physics*, 44, 8269, (2005).
- [7] رضایی، م.، سالم، ش.، بررسی روش‌های نوین بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۱۴(۸۳)، ۷۰-۸۱، (۱۳۹۴).
- [8] Cao, M., Wang, P., Aoa, Y., Wang, C., Houa, J., Qiana, J., " Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by a magnetically separable graphene-TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst: Mechanism and intermediates analysis", *Chemical Engineering Journal*, 264, 113-124, (2015).
- [9] Kalan, R. E., Yaparadne, S., Amirbahman, A., Tripp, C. P., " P25 titanium dioxide coated magnetic particles: Preparation, characterization and photocatalytic activity ", *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 249-258, (2016).
- [10] Montazer, M., Hashemikia, S., "Textile with immobilised nano titanium dioxide for repeated discoloration of CI Reactive Black 5 under UV-A", *Coloration Technology*, 128, 403-409, (2012).
- [11] Lan, S., Wu, X., Li, L., Li, M., Guo, F., Gan, S., "Synthesis and characterization of hyaluronic acid-supported magnetic microspheres for copper ions removal", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 425, 42-50, (2013).
- [12] Jacinto, J. M., Kiyohara, K. P., Masunaga, H. S., Jardim, F. R., Rossi, M. L., "Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions", *Applied Catalysis*, 388, 52-57, (2008).
- [13] Xin, T., Ma, M., Zhang, H., Gu, J., Wang, S., Liu, M., Zhang, Q., " A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts", *Applied Surface Science*, 288, 51-59, (2013).
- [14] Cheng, T. C., Yao, K. S., Yeh, N., Chang, C. I., Hsu, H. C., Chien, Y. T., Chang, C. Y., " Visible light activated bactericidal effect of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic particles on fish pathogens", *Surface and Coating Technology*, 204, 1141-1144, (2009).
- [15] Xiaoxiao, Y., Shengwei, L., Jianguo, Y., "Superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> composite microspheres superior with photocatalytic properties", *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 12-20, (2011).
- [16] Pang, S. C., Kho, S. Y., Chin, S. F., "Fabrication of Magnetite/Silica/ Titania Core-Shell Nanoparticles", *Journal of Nanomaterials*, (2012).
- [17] Azrina, A. A., Yong, K. S., Shaliza, I., Saravanan, P., " Enhanced magnetic separation and photocatalytic activity of nitrogen doped titania photocatalyst supported on strontium ferrite", *Journal of Hazardous Materials*, 200, 143-150, (2011).
- [18] Zhang, J., Zhang, L., Zhou, S., Chen, H., Zhong, H., Zhao, Y., Wang, X., "Magnetically separable attapulgite TiO<sub>2</sub> Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> composites with superior activity towards photodegradation of methyl orange under visible light radiation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2014).
- [19] Harifi, T., Montazer, M., "A novel magnetic reusable nanocomposite with enhanced photocatalytic activities for dye degradation", *Separation and Purification Technology*, (2014).
- [20] Zhu, X., Zhang, F., Wang, M., Ding, J., Sun, S., Bao, J., Gao, C., " Facile synthesis, structure and visible light photocatalytic activity of recyclable ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>", *Applied Surface Science*, (2014).
- [21] Soo, Kim, H., Kim, D., Kwak, B. S., Han, G. B., Um, M. H., Kang, M., "Synthesis of magnetically separable core@shell structured NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanomaterial and its use for photocatalytic hydrogen production by methanol/ water splitting", *Chemical Engineering Journal*, (2013).
- [22] Shih, Y. J., Su, C. C., Chen, C. W., Dong, C. D., "Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, M = Co, Ni and Fe)- supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts for decolorization of methylene blue", *Catalysis Communications*, 72, 127-132, (2015).
- [23] Ma, J., Guo, S., Guo, X., Ge, H., "A mild synthetic route to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>-Au composites: preparation, characterization and photocatalytic activity", *Applied Surface Science*, 353, 1117-1125, (2015).

- [24] Chang, Y. N., Ou, X. M., Zeng, G. M., Gong, J. L., Deng, C. H., Jiang, Y., Liang, J., Yuan, G. Q., Liu, H. Y., He, X., "Synthesis of magnetic grapheme oxide-TiO<sub>2</sub> and their antibacterial properties under solar irradiation", *Applied Surface Science*, 343, 1-10, (2015).
- [25] Azrina, A. A., Yau, Y. H., Puma, G. L., Fischer, C., Shaliza, I., Saravanan, P., "Highly efficient magnetically separable TiO<sub>2</sub>-graphene oxide supported SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> for direct sunlight-driven photoactivity", *Chemical Engineering Journal*, 235, 264-274, (2013).
- [26] Niu, H., Wang, Q., Liang, H., Chen, M., Mao, C., Song, J., Zhang, S., Gao, Y., Chen, C., "Visible-Light Active and Magnetically Recyclable Nanocomposites for the Degradation of Organic Dye", *Materials journal*, 7, 4034-4044, (2014).
- [27] Jing, J., Li, J., Feng, J., Li, W., Yu, W. W., "Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts", *Chemical Engineering Journal*, 219, 355-360, (2012).
- [28] Beydoun, D., Amal, R., "Novel photocatalyst: titania-coated magnetite: activity and photodissolution", *Journal of Physical Chemistry*, 104, 4387-4396, (2000).
- [29] Beydoun, D., Amal, R., Low, G., McEvoy, S., "Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180, 193-200, (2002).
- [30] Watson, S., Beydoun, D., Amal, R., "Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO<sub>2</sub> crystals onto a magnetic core", *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 148, 303-313, (2002).
- [31] Song, X. F., Gao, L., "Fabrication of hollow hybrid microspheres coated with silica/titania via sol-gel", *Journal of Physical Chemistry C*, 111(23), 8180-8187, (2007).
- [32] Tung, W. S., Daoud, W. A., "New approach toward nanosized ferrous ferric oxide and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-doped titanium dioxide photocatalysts", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1, 2453-2461, (2009).
- [33] Heyrovská, R., "Atomic structures of graphene, benzene and methane with bond lengths as sums of the single, double and resonance bond radii of carbon", (2008).
- [34] Zhang, D., Pu, X., Ding, G., Shao, X., Gao, Y., Liu, J., Gao, M., Li, Y., "Two-phase hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-graphene hybrids with improved photocatalytic activity", *Journal of Alloys and Compounds*, 572, 199-204, (2013).
- [35] Kandiah, K., Muthusamy, P., Mohan, S., Venkatachalam, R., "TiO<sub>2</sub>-grapheme nanocomposites for enhanced osteocalcin induction", *Materials Science and Engineering: C*, 38, 252-262, (2014).