

## ساخت میکروساختار هسته/پوسته/پوسته $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ و بررسی خواص ساختاری آن

فردین قاسمی پیرانلو<sup>۱</sup>، فاطمه باورسی‌ها<sup>۲\*</sup>، سعیده داداشیان<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، مدیر و ریاست بخش پژوهش آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

۲- کارشناس ارشد، کارشناس تحقیق آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

۳- کارشناس ارشد، کارشناس آموزش آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

\*Info@btlab.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۹/۱۲)

### چکیده

در این تحقیق کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  با ساختار هسته-پوسته-پوسته با استفاده از روش شیمیایی تر تهیه شد. ابتدا کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2$  با استفاده از پیش ماده تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) سنتز شد. سپس یک پوسته از  $TiO_2$  به طور مستقیم بر روی آن پوشش داده شد. نانو ساختارهای  $Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2$  تهیه شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مشخصه یابی شدند. نتایج نشان داد که پوشش دهی لایه های  $SiO_2$  و  $TiO_2$  با موفقیت انجام شده است. نتایج نشان داد که اندازه ذرات  $Fe_3O_4$  در حدود ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر و ضخامت پوشش های  $TiO_2$  و  $SiO_2$  به ترتیب ۴ و ۳۰ نانومتر می باشد. خواص مغناطیسی کامپوزیت سنتز شده با استفاده از مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. مغناطیس اشباع ( $M_s$ ) پودر  $Fe_3O_4$  و کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  به ترتیب ۸۰ emu/g و ۳۷ emu/g و هم چنین میزان پسماند مغناطیسی ( $M_r$ ) پودر  $Fe_3O_4$  و کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  به ترتیب ۸ emu/g و ۶/۴۳ emu/g به دست آمد.

### واژه های کلیدی:

ساختار هسته/پوسته، تیتانیا، سیلیکا، فوتوکاتالیست مغناطیسی.

### ۱- مقدمه

در مصارف آرایشی و بهداشتی، سطوح خود تمیز شونده، تصفیه ی آب و هوا، پساب های شیمیایی و صنایع نساجی و... کاربردهای فراوانی پیدا کرده است [۱-۲]. تیتانیا یکی از نیمه هادی های پر کاربرد است که جاذب نور فرابنفش و دارای

در میان فوتوکاتالیست های نیمه هادی، تیتانیا به دلیل خاصیت فوتوکاتالیستی بالا، پایداری بالا و قیمت کم، توجه ی زیادی را به خود جلب کرده است. گاف انرژی نوع آناتاز آن حدود ۳/۲ الکترون ولت و جاذب نور UV می باشد. بنابراین تیتانیوم اکسید

فراصوت سنتز نمایند. بررسی ها نشان داد که خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات سنتز شده افزایش یافته است [۱۶]. در این پژوهش بر آن شدیم تا چگونگی پوشش دهی لایه های  $\text{SiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  را بر روی ذرات چند ضلعی منظم  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بررسی کرده و کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  را تهیه نموده و برخی ویژگی - های آن را مورد مطالعه قرار گیرد.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

### ۲-۱- مواد شیمیایی

آهن کلرید (III) شش آبه ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%)، تترا اتیل اورتوسیلیکات ( $\text{TEOS} > 99\%$ )، کتان چربی زدایی شده، تترا بوتیل اورتوسیلیکات ( $\text{TBOT} > 99\%$ )، اتانول ( $99.9\%$ )،  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، محلول آمونیاک ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 25%)، هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC)، تمامی مواد اولیه استفاده شده تهیه شده از شرکت مرک بوده است.

### ۲-۲- سنتز ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4$

ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به روش احیای کربن تهیه شد. ابتدا محلولی شامل ۸۰ گرم  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به شدت به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۷ گرم کتان چربی - زدایی شده داخل محلول قرار داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت حمام آلتراسونیک قرار گرفت تا یون های  $\text{Fe}^{3+}$  به خوبی بر روی سطح کتان چربی زدایی شده قرار بگیرد. سپس جمع آوری شده و در کوره تیوبی تحت دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. ذرات به دست آمده رنگ مشکی داشتند و به وسیله مگنت جذب می شدند.

### ۲-۳- سنتز ذرات با ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

ذرات با ساختار  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  به روش شیمیایی تر سنتز شدند. ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تهیه شده در بخش قبلی (۰/۰۵ گرم)، اتانول (۱۲۰ میلی لیتر) و آب مقطر (۳۰ میلی لیتر) به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک، پراکنده شدند. سپس آمونیا (۲۵٪ وزنی، ۴/۰۵ میلی لیتر) و تترا اتیل اورتوسیلیکات (۰/۵ میلی لیتر) به آن افزوده

خاصیت فوتوکاتالیستی است. تیتانیا در کاربردهای تصفیه آب - های آلوده، به دلیل به دلیل پایداری شیمیایی، زیست سازگاری، قیمت ارزان، سمی نبودن، مساحت سطح ویژه بالا، قدرت جذب بالا و پراکنندگی خوب آن، به صورت دوغابی استفاده می شد. اما جدایش ذرات  $\text{TiO}_2$  از آب تصفیه شده، مخصوصاً از حجم زیادی از آب، فرآیندی زمان بر و پرهزینه ای است [۳-۶]. نانو کریستال های تیتانیا با موادی مانند شیشه، ماسه یا زئولیت ثابت نگه داشته شدند تا بازده جداسازی بهبود یابد. اما فعالیت فوتوکاتالیستی به دلیل کاهش مساحت سطح ویژه کاهش یافت [۷-۹].

اخیراً گزارش شده است که ذرات اکسید آهن با ذرات  $\text{TiO}_2$  پوشش داده شده اند. بنابراین کامپوزیت مغناطیسی می تواند به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی از آب جمع - آوری شود. مطالعات بسیاری در زمینه ی آماده سازی و استفاده از کامپوزیت های مغناطیسی نرم و سخت/تیتانیا با ساختار هسته/ پوسته انجام شده است [۱۰-۱۱]. اما فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیا در صورت تماس مستقیم آن با هسته های مغناطیسی کاهش خواهد یافت که این ناشی از پدیده ی تجزیه و انحلال هسته مغناطیسی با نور UV می باشد. امل و همکارانش یک روش اصلاح شده ی سل - ژل را به همراه تیتانیوم ایزوپروپوکسید به عنوان پیش ماده ی تیتانیا اتخاذ کردند تا به طور مستقیم تیتانیای آناتاز بر روی هسته های مغناطیسی رسوب کند و زمان عملیات حرارتی حداقل شود. اما لایه ی فوتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  به صورت یک پوشش یکنواخت روی هسته های مغناطیسی شکل نگرفت و ذرات نسبتاً به صورت ناپیوسته (تکه تکه) روی سطح شکل گرفتند. در راستای حل این مشکلات، تیتانیای آمورف بر روی کامپوزیت اکسید آهن / سیلیس (سیلیس پوشش داده شده بر روی اکسید آهن) پوشش داده شد [۱۵-۱۲].

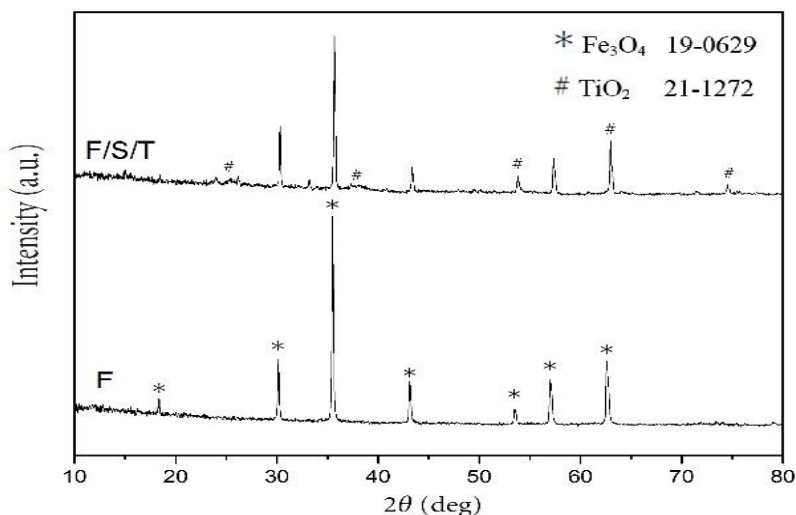
پنگ و همکارانش به ساخت فوتوکاتالیست های نانو کامپوزیت مغناطیسی نرم با ساختار هسته - پوسته پرداختند. آن ها از ذرات کروی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  استفاده کردند تا نانو ذرات هسته - پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  را با استفاده از روش سل ژل و با کمک

همراه آب مقطر (۲/۴ میلی لیتر)، HPC (۰/۱ گرم)، اتانول خالص (۶۰ میلی لیتر) تحت استیرر شدید قرار گرفت. پس از پراکنده شدن، محلولی از TBOT (۰/۲ میلی لیتر) و اتانول (۱۰ میلی لیتر) به سیستم اضافه شد و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد نگاه داری شد. محصول نهایی چند بار با اتانول و آب مقطر شسته شده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در نهایت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

و به مدت ۸ ساعت و با استفاده از هم‌زن مکانیکی به شدت هم‌زده شد. ذرات تهیه شده به روش سل-ژل با استفاده از جدایش مغناطیسی از محلول جدا شد. سپس با استفاده از آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در آون خلأ خشک شد.

#### ۴-۲- سنتز ذرات با ساختار Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> تهیه شده در مرحله قبل، از طریق هیدرولیز و چگالش تترابوتیل اورتو تیتانات (TBOT) در محلول اتانول، با TiO<sub>2</sub> پوشش داده شدند. ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (۰/۰۳ گرم) به



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (F) و (F/S/T) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

UV- مرئی، با استفاده طیف مادون قرمز ( FTIR, Bruker, )  
Tensor 27) بررسی شد.

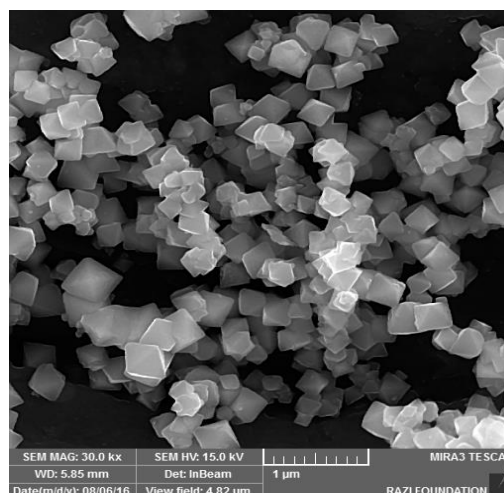
#### ۴-۵- مشخصه یابی

ریخت‌شناسی کامپوزیت‌های تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (شرکت TE-SCAN مدل FESEM, MIRA3) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM و leo 906, zeiss, 100 kv) مشاهده شد. ساختار و مرفولوژی نانو ساختار تهیه شده با استفاده از الگوی پراش ایکس (XRD، شرکت PRO MPD PANalytical و ساخت کشور هلند) مورد بررسی قرار گرفت. مغناطیس پذیری آن‌ها با استفاده از آنالیز خواص مغناطیسی (VSM) انجام شد. طیف جذب

مرفولوژی و اندازه ذرات تهیه شده با استفاده از تصاویر FESEM و TEM بررسی و مشخصه‌یابی شد. تصویر FESEM ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تهیه شده در شکل (۲) نشان می‌دهد که ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  غیر کروی با میانگین اندازه ذرات تقریباً بین ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر هستند و توزیع اندازه آن‌ها وسیع نیست.

شکل (۳) تصاویر FESEM نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  را نشان می‌دهد. شکل ۳ (الف) نشان می‌دهد که نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  سطحی هموار و صاف دارند که کاملاً با ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  متفاوت است [۱۱]. پوششی نسبتاً شفاف در اطراف ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  دیده می‌شود با ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اولیه متفاوت است که می‌توان آن را به پوشش دهی پوسته  $\text{SiO}_2$  بر روی ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نسبت داد. این تصویر نشان می‌دهد که پوشش  $\text{SiO}_2$  تقریباً بر روی تمامی ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تشکیل شده است و از این جهت مقدار پیش ماده TEOS مناسب بوده است. ضخامت پوسته‌ی  $\text{SiO}_2$  در این نوع کامپوزیت اهمیت دارد، افزایش ضخامت این پوسته سبب کاهش خواص مغناطیسی و کاهش بازیابی این نانوساختارها از پساب می‌گردد.

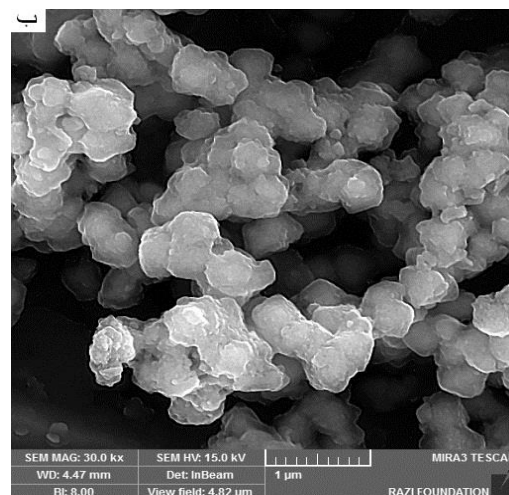
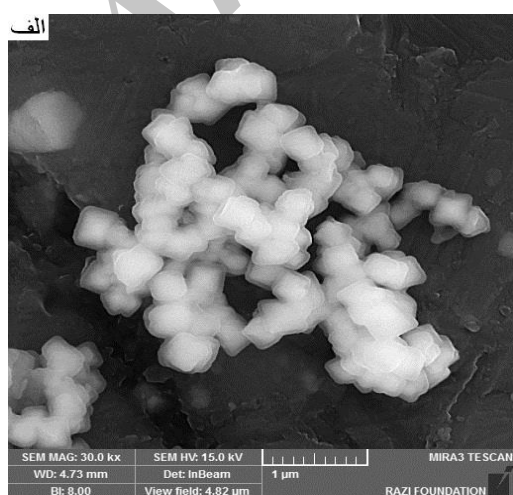
از طرفی کاهش ضخامت پوسته‌ی  $\text{SiO}_2$  موجب افزایش پدیده‌ی انحلال هسته و هم‌چنین افزایش آگلومراسیون ذرات می‌گردد که خاصیت فوتوکاتالیستی این کامپوزیت‌ها را کاهش می‌دهد [۱۶-۱۹].



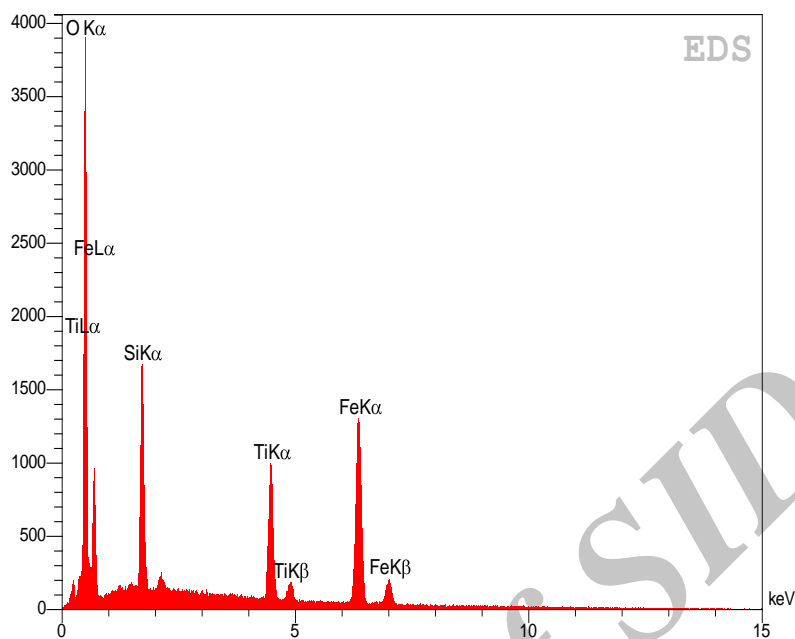
شکل (۲): تصویر FESEM ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده به روش احیای کربن

### ۳- نتایج و بحث

جهت شناسایی فاز و ترکیب نمونه‌های تهیه شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) آن‌ها به دست آمد. شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  را نشان می‌دهد. عدم حضور پهنای پیک در  $2\theta=15-25$  معمولاً به عنوان پیک سیلیکای آمورف مطرح می‌شود. پیک‌های پراش مشخص شده با (\*) فاز  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (شماره کارت ۱۹-۰۶۲۹) را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش مشخص شده با (#) فاز  $\text{TiO}_2$  آناتاز (شماره کارت ۱۲۷۲-۲۱) را نشان می‌دهد [۱۷].



شکل (۳): تصاویر FESEM نانوساختارهای: (الف):  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و (ب):  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$



شکل (۴): طیف EDX نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$

آگلومرسیون گردد. ضخامت پوسته‌ی  $TiO_2$  آناناز در حدود چند نانومتر است.

جدول (۱): پارامترهای مغناطیسی برای ذرات  $Fe_3O_4$  و نانوکامپوزیت‌های

$Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  و  $Fe_3O_4/SiO_2$

نمونه	$H_c$ ( $O_e$ )	$M_r$ (emu/g)	$M_s$ (emu/g)
$Fe_3O_4$	۸۸	۸	۸۰
$Fe_3O_4/SiO_2$	۱۱۶	۶/۶	۶۶
$Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$	۱۱۸	۶/۴۳	۳۷

جهت شناسایی دقیق‌تر نانوساختارهای تهیه شده از روش اسپکتروسکوپی مادون قرمز استفاده شد. شکل ۶ طیف FTIR  $Fe_3O_4$  و نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2$  و

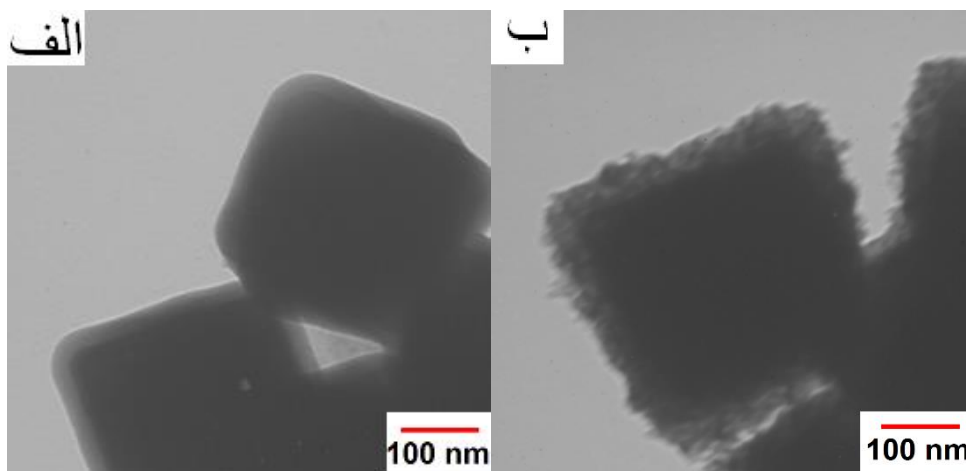
$Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  را نشان می‌دهد. در این طیف باندهای  $cm^{-1}$   $1630$  و  $3430$  به ترتیب مدهای ارتعاشی خمشی و کششی H-O-H است و حضور آب را تایید می‌کند. طیف باند  $cm^{-1}$   $580$  مدهای کششی Fe-O را نشان می‌دهد. مدهای ارتعاشی کششی نامتقارن و کششی متقارن Si-O-Si در  $cm^{-1}$   $1120$  و

شکل (۳-ب) تصاویر FESEM نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  را نشان می‌دهد. نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  با میانگین اندازه ذرات  $450-480$  نانومتر مشاهده می‌شود. سطح ناهموار این ذرات نشان دهنده‌ی تشکیل پوشش  $TiO_2$  بر روی نانوساختار  $Fe_3O_4/SiO_2$  است [۱۱]. شکل (۴) طیف EDX نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  را نشان می‌دهد که نانوساختار تهیه شده شامل سه عنصر اصلی (Fe, Si, Ti) هستند که تشکیل کامپوزیت  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  تایید می‌کند.

شکل (۵-الف) تصویر TEM نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2$  را نشان می‌دهد. ضخامت پوسته‌ی  $SiO_2$  در حدود  $25-30$  میلی‌متر است. تصویر TEM نانوساختارهای  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  در شکل (۵-ب) مشاهده می‌شود.

از آنجا که میزان آگلومراسیون این نانوساختارها به مدت زمان اولتراسونیک و حضور هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) ارتباط دارد. در این پژوهش از هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) استفاده شد تا با ایجاد نیروی دفعه‌ی استریک سبب کاهش

$800^1$  و مد ارتعاشی خمشی Si-O-Si در  $470\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند.



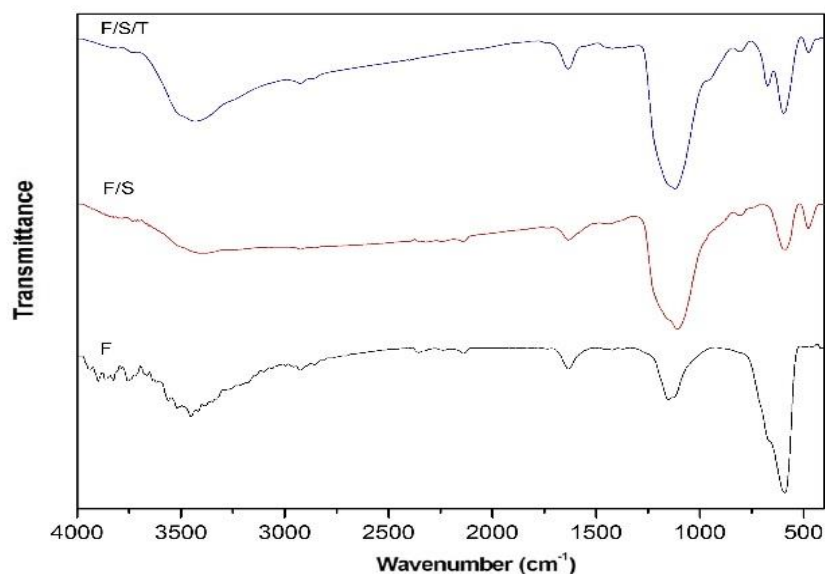
شکل (۵): تصاویر TEM نانوساختارهای: (الف):  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و (ب):  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  با ساختار هسته / پوسته / پوسته

نانوساختارهای چندضلعی فوتوکاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  از طریق روش شیمیایی تر با موفقیت تهیه شد. پوسته  $\text{SiO}_2$  بدون استفاده از سورفکتانت و پوسته  $\text{TiO}_2$  با استفاده از سورفکتانت HPC بر روی ذرات مغناطیسی چندضلعی منظم لایه‌نشانی شدند. نتایج VSM نشان داد که پوشش دهی پوسته‌ها خواص مغناطیسی این کامپوزیت‌ها کاهش یافته است. مغناطیس اشباع ( $M_s$ ) کامپوزیت تهیه شده از  $80\text{ emu/g}$  به  $37\text{ emu/g}$  و میزان پسماند مغناطیسی ( $M_r$ ) از  $8\text{ emu/g}$  به  $6/43\text{ emu/g}$  کاهش یافته است. اما هسته مغناطیسی نانوساختارهای غیرکروی این امکان را فراهم می‌کند که با استفاده از نیروی مغناطیسی خارجی به راحتی از محلول جدا شوند. از طرفی این نانوساختارها به دلیل وجود تیتانیای بر روی سطح می‌توانند در تصفیه رنگ‌های آلی استفاده شوند.

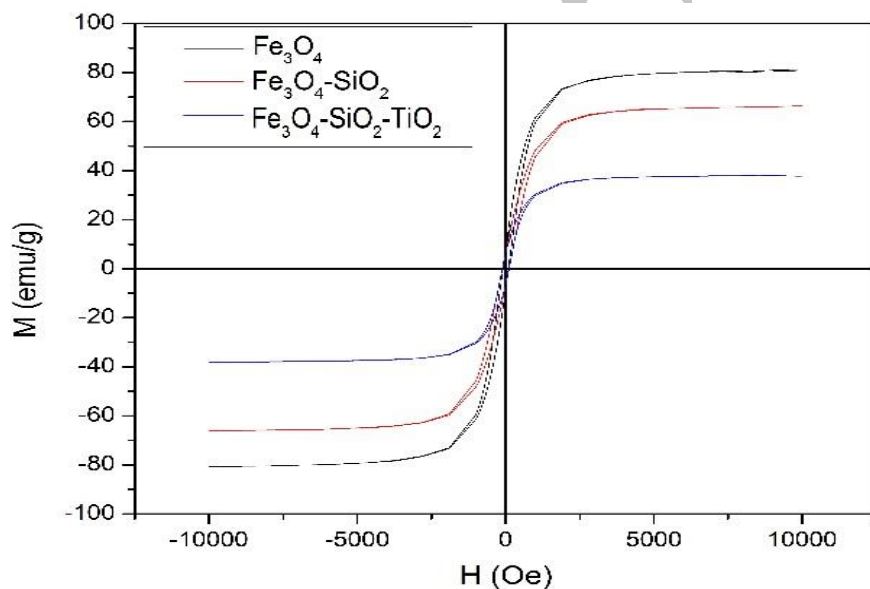
هم چنین مدهای ارتعاشی کششی Ti-O-Si در  $960\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که نشان می‌دهد  $\text{TiO}_2$  به خوبی با سطح سیلیکا پیوند برقرار کرده است. باندهای  $500-900\text{ cm}^{-1}$  نیز مرتبط به پیوند Ti-O-Ti است.

تغییرات خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده در شکل (۷) آورده شده است. خاصیت مغناطیسی اشباع ( $M_s$ )، میزان پسماند مغناطیسی ( $M_r$ ) و نیروی خنثی‌کننده یا برگشت‌دهنده قهری ( $H_c$ ) یک نمونه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  در جدول (۱) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که خواص مغناطیسی برای نانوساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  کاهش یافته است. به طوری که میزان خاصیت مغناطیسی اشباع پودر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده از  $80\text{ emu/g}$  به  $66\text{ emu/g}$  رسیده است که به دلیل پوشش دهی پوسته‌های غیر مغناطیسی  $\text{SiO}_2$  است. هم چنین در اثر پوشش دهی  $\text{TiO}_2$  بر روی ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، مغناطیس اشباع به  $37\text{ emu/g}$  کاهش یافته است.

#### ۴- نتیجه گیری



شکل (۶): طیف‌های FTIR پودر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (F)، نانو ساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (F/S) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (F/S/T)



شکل (۷): منحنی ویژگی‌های مغناطیسی برای ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانو ساختارهای  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  در دمای اتاق

## ۵- مراجع

- [1] S. Rana, J. Rawat & R. D. K. Misra, "Anti-microbial active composite nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell:  $\text{TiO}_2$ - $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  biomaterial system", *Acta Biomaterialia*, Vol. 1, pp. 691-703, 2005.
- [2] J. Shi & X. Wang, "Growth of Rutile Titanium Dioxide Nanowires by Pulsed Chemical Vapor Deposition", *J. Cryst. Growth*, Vol. 11, pp. 949-954, 2011.
- [3] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid & T. Sehili, "Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of  $\text{TiO}_2$  as photocatalysts", *Desalination*, Vol. 275, pp. 224-230, 2011.
- [4] K. W. Kima, S. H. Youb, S. S. Parkb, G. H. Kangb, W. T. Baeb & D. W. Shinb, "Effect of

- Journal of Photoenergy, Vol. 10.1155/2012/202519, 2012.
- [12] H. Liu, Z. Jia, S. Ji, Y. Zheng, M. Li & H. Yang, "Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff", *Catalysis Today*, Vol. 175, pp. 293–298, 2011.
- [13] Q. Yu, C. Zhou & X. Wang, "Influence of plasma spraying parameter on microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coating", *Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 283, pp. 23–28, 2008.
- [14] D. Beydoun & R. Amal, "Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution", *J. Phys. Chem*, Vol. 104B, pp. 4387-4396, 2000.
- [15] S. Watson, D. Beydoun & R. Amal, "Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO<sub>2</sub> crystals onto a magnetic core", *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 148, pp. 303–313, 2002.
- [16] S. Pang, et al, "Fabrication of Magnetite/Silica/Titania Core-Shell Nanoparticles", *Nanomaterials* Vol. 10.1155:4273 10, 2012.
- [17] J. Li, L. Gao, Q. Zhang, R. Feng, H. Xu, J. Wang, D. Sun & C. Xue, "Photocatalytic Property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticle with Different Functional Layer Thicknesses", Vol. 10.1155/986809, 2014.
- [18] Y. H. Deng, C. C. Wang, J. H. Hu, W. L. Yang & S. K. Fu, "Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach", *Colloids and Surfaces*, Vol. 262A, No. 1–3, pp. 87–93, 2005.
- [19] V. Belessi, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, R. Zboril, J. Tucek, D. Jancik, T. Albanis & D. Petridis, "Structure and photocatalytic performance of magnetically separable titania photocatalysts for the degradation of propachlor", *Appl. Catal. B: Environ*, Vol. 87, pp. 181-189, 2009.
- experimental conditions on photocatalytic efficiency in TiO<sub>2</sub> powder slurry Systems", *Ceramic Processing Research*, pp. 530-537, 2008.
- [۵] س. نقیعی، ا. جمشیدی، م. برزگر و س. رضائی، "بررسی ریزساختاری لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد ۳۱۶ به روش سل ژل (بهینه سازی متغیرهای فرآیند با روش آماری تاگوچی)", فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، صفحه ۷۹–۸۹، زمستان ۱۳۹۱.
- [۶] ع. خراسانی فردوانی، م. نصر اصفهانی و س. ع. حسن زاده، "تاثیر تابش نور فرابنفش بر زیست فعالی پوشش های هیبریدی نانوساختار پلی سیلوکسان- تیتانیوم دی اکسید- شیشه زیستی به روش سل-ژل"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، صفحه ۱۲۹–۱۳۷، زمستان ۱۳۹۴.
- [7] J. A. Byrne, B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McKinney & M. Rouse, "Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water", *Environmental*, Vol. 17, pp. 25-36, 1998.
- [8] X. Chen, C. Li, J. Wang, J. Li, X. Luan, Y. Li, R. Xu & B. Wang, "Investigation on solar photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> loaded composite: TiO<sub>2</sub>/Eggshell, TiO<sub>2</sub>/Clamshell and TiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>", *Materials Letters*, Vol. 64, pp. 1437–1440, 2010.
- [9] Haarstrick, O. M. Kut & E. Heinzle, "TiO<sub>2</sub>-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", *Environ. Sci. Technol*, Vol. 30, pp. 817-824, 1996.
- [10] X. Shihong, S. Wenfeng, Y. Jian, C. Mingxia & S. Jianwei, "Preparation and Photocatalytic Properties of Magnetically Separable TiO<sub>2</sub> Supported on Nickel Ferrite", *Chin. J. Chem. Eng.*, Vol. 15, No. 2, pp. 190–195, 2007.
- [11] Z. Wang, L. Shen & S. Zhu, "Synthesis of Core-Shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Microspheres and Their Application as Recyclable Photocatalysts", *Hindawi Publishing Corporation International*