

Tổng hợp và tính chất xúc tác quang của composite từ tính Fe₃O₄-ZnO

Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄-ZnO composite

Abstract

Magnetic Fe₃O₄-ZnO composite was synthesized by combining green chemistry method and hydrothermally technique, in which ZnO was hydrothermally grown in the presence of Fe₃O₄ formerly prepared using green tea extract as a reducing agent and Fe(NO₃)₃. For comparison, Fe₃O₄ and ZnO were prepared. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy. The results show that the Fe₃O₄-ZnO composite contains two components ZnO and Fe₃O₄, and can absorb more visible light than ZnO. The photocatalytic activity of Fe₃O₄-ZnO composite was assessed by degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light, shows that the composite exhibits the higher activity compared to the single component, ZnO and Fe₃O₄. This result can be believed enhancement of electron transfer on the surface of photocatalyst via Fe(II)-Fe(III) pair of Fe₃O₄. A mechanism for photocatalytic degradation of RhB on the composite was proposed. Using the magnetic property of composite for removal of photocatalyst in reaction mixtures was demonstrated.

Keywords. Fe₃O₄, composite ZnO-Fe₃O₄, rhodamin B, visible light, photocatalysis.

1. MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển công nghiệp và gia tăng dân số, ô nhiễm môi trường ngày càng trở nên trầm trọng. Vì thế, xử lý ô nhiễm môi trường một cách hiệu quả là một vấn đề thách thức ở mức độ toàn cầu. Các phương pháp xử lý môi trường được nghiên cứu rộng rãi và đạt được nhiều kết quả tốt, trong đó có các phương pháp phổ biến như sinh học, vật lý và hóa học. Gần đây, một phương pháp hấp dẫn các nhà khoa học trong xử lý các chất hữu cơ bền là xúc tác quang với chất xúc tác là các chất bán dẫn. Trong số các chất bán dẫn được công bố đến nay, oxit kim loại được nghiên cứu nhiều nhất do tính bền hóa học, quang hóa, ít độc hại và giá thành rẻ [1]. Trong số các oxit, TiO₂ và ZnO được quan tâm nhiều nhất [2]. Riêng ZnO được biết đến như một ứng viên tiềm năng cho phản ứng quang xúc tác do nó hoạt động quang xúc tác cao, tính năng tương thích môi trường, chi phí tương đối thấp và do đó được sử dụng nhiều trong xử lý nước thải [3, 4].

Xúc tác dị thể có ưu điểm là khả năng thu hồi và tái sử dụng chất xúc tác. Phương pháp thu hồi luôn được quan tâm, do liên quan đến tính kinh tế và tiện ích trong thí nghiệm cũng như triển khai thực tiễn. Với các chất xúc tác dạng bột phân tán trong chất lỏng có ưu điểm là hoạt tính cao nhưng khó tách chất xúc tác. Phương pháp tách truyền thống có giá thành cao, bất tiện và có thể dẫn đến ô nhiễm thứ

cấp do mất chất xúc tác [5]. Gần đây, các nghiên cứu chỉ ra rằng, vật liệu xúc tác quang từ tính cung cấp một phương pháp mới để tách và tái chế các chất xúc tác nhờ sử dụng từ trường bên ngoài [6]. Cho đến nay, hầu hết các chất quang xúc tác từ tính có hai phần: một phần từ tính (γ -Fe₂O₃ hoặc Fe₃O₄) với chức năng tách thông qua từ trường ngoài; phần thứ hai là chất hoạt động với chức năng xúc tác quang phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm, chẳng hạn như SnO₂ [7], ZnO [8] hoặc TiO₂ hạt nano [9]. Những chất xúc tác dị thể này đã được chứng minh là có khả năng thu hồi và tái chế rất đơn giản, hiệu quả [9]. Ví dụ, các hạt cấu trúc lõi Fe₃O₄/Ag/SnO₂ có thể được thu hồi bằng cách sử dụng một từ trường ngoài và hiệu quả quang xúc tác của chúng vẫn có thể duy trì ở mức 95,74%, thậm chí sau tám chu kỳ sử dụng [7]. Do đó, phát triển các xúc tác quang từ tính với khả năng thu hồi và tái sử dụng hiệu quả là vấn đề đang được đặt ra trong lĩnh vực quang xúc tác [10].

Trong bài báo này, một vật liệu composite từ tính ZnO-Fe₃O₄ được tổng hợp, trong đó Fe₃O₄ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học xanh và sau đó ZnO được tổng hợp thủy nhiệt trong sự có mặt của Fe₃O₄. Composite được đánh giá hoạt tính xúc tác quang và khả năng thu hồi chất xúc tác bằng từ trường ngoài cũng được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu này là NaOH 99,0% (Merck, Germany); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98,5% (Xilong Chemical Co.,Ltd, Trung Quốc); $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99,0% Xilong Chemical Co.,Ltd, Trung Quốc; **etanol** 99,5% (Công ty Cổ phần hóa chất Việt Nam); rhodamin B $\geq 95,0\%$ (Merck, Germany).

2.2. Phương pháp tổng hợp mẫu

2.2.1. Tổng hợp vật liệu Fe_3O_4

Chọn 18g lá chè xanh, non, rửa sạch, cắt nhỏ và cho vào 150 mL nước, đun ở nhiệt độ 90 °C khoảng 20 phút, sau đó lọc, thu được dung dịch A. Cho 25 mL dung dịch A vào 50 mL dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,03M được dung dịch B. Gia nhiệt dung dịch B ở 60 °C trong 20 phút. Để nguội, điều chỉnh pH của dung dịch B bằng dung dịch NaOH 1M đến 6. Ly tâm và rửa mẫu thu được bằng ethanol, cô cạn mẫu ở 80 °C trên bếp điện gia nhiệt trong 1 giờ. Mẫu thu được ký hiệu là Fe_3O_4 .

2.2.1. Tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ và ZnO

Cân 0,5g kẽm axetat cho vào cốc 100 mL, thêm 25 mL **etanol**, siêu âm hỗn hợp khoảng 5 phút. Thêm 0,05g Fe_3O_4 vào hỗn hợp trên, tiếp tục siêu âm khoảng 10 phút. Sử dụng dung dịch NaOH 0,25 M trong **etanol** để điều chỉnh hỗn hợp trên đến pH = 8. Chuyển hỗn hợp vừa điều chỉnh pH vào bình teflon tiến hành thủy nhiệt ở 90 °C trong 12 giờ. Sau đó, ly tâm để tách phần rắn, rửa vật liệu thu được bằng ethanol 3 lần, sấy ở 80 °C đến khô. Mẫu tổng hợp được ký hiệu là $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$.

Một mẫu ZnO cũng được tổng hợp để so sánh với phương pháp tổng hợp hoàn toàn tương tự vật liệu composite nhưng không có mặt Fe_3O_4 .

2.3. Phương pháp đặc trưng

Nhiều xạ tia X (XRD) của các mẫu được đo trên máy Bruker D8 Advance, ống phát tia X bằng Cu có bước sóng $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$, điện áp 30kV, cường độ dòng ống phát 0,01A. Phổ hồng ngoại được ghi trên phổ kế IRAffinity-1S (Shimadzu) trong khoảng 400 đến 4000 cm^{-1} . Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được đo trên máy Nova Nano SEM 450. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis-DRS) trạng thái rắn của mẫu được đo trên máy GC Instrument-2885. Nồng độ rhodamin B (RhB) của các mẫu dung dịch sau phản ứng được xác định bằng phương

pháp đo quang trên máy UV-Vis Jenway 6800 của Anh.

2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

2.4.1. Hấp phụ

Cân 0,01g vật liệu cho vào 80 mL dd RhB (10 mg/L), khuấy trong bóng tối, sau mỗi 30 phút lấy ra 8 mL dung dịch mẫu li tâm. Tiến hành trong 4 giờ, đo quang xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ. Thời điểm đạt cân bằng hấp phụ – giải hấp phụ (1 giờ đối với Fe_3O_4 và ZnO; 2 giờ đối với composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$).

2.4.2. Xúc tác

Cho 0,01g vật liệu vào 80 mL dung dịch RhB (10 mg/L), tiến hành khuấy trong bóng tối đến thời điểm đạt cân bằng hấp phụ – giải hấp phụ (1 giờ với Fe_3O_4 và ZnO, 2 giờ với các composite), sau đó lấy 8 mL mẫu đem ly tâm, đo quang xác định nồng độ (kí hiệu là C_0). Chiếu sáng dung dịch phản ứng với đèn dây tóc 60W – 220V, sau mỗi giờ. Lấy 8 mL hỗn hợp phản ứng, ly tâm, kí hiệu C_i với $i = 1$ đến 7. Đo quang để xác định nồng độ C_i . Nồng độ RhB trong các mẫu dung dịch sau phản ứng ở các thời điểm khác nhau được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis Jenway 6800.

Để xác định nồng độ RhB, đường chuẩn được thiết lập bởi mối quan hệ độ hấp thụ theo nồng độ trên máy UV-vis Jenway 6800 tại bước sóng khoảng 553 nm. Hiệu suất xúc tác của vật liệu được xác định theo công thức:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

trong đó, C_0 là nồng độ đầu tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ và C là nồng độ tại thời điểm khảo sát.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

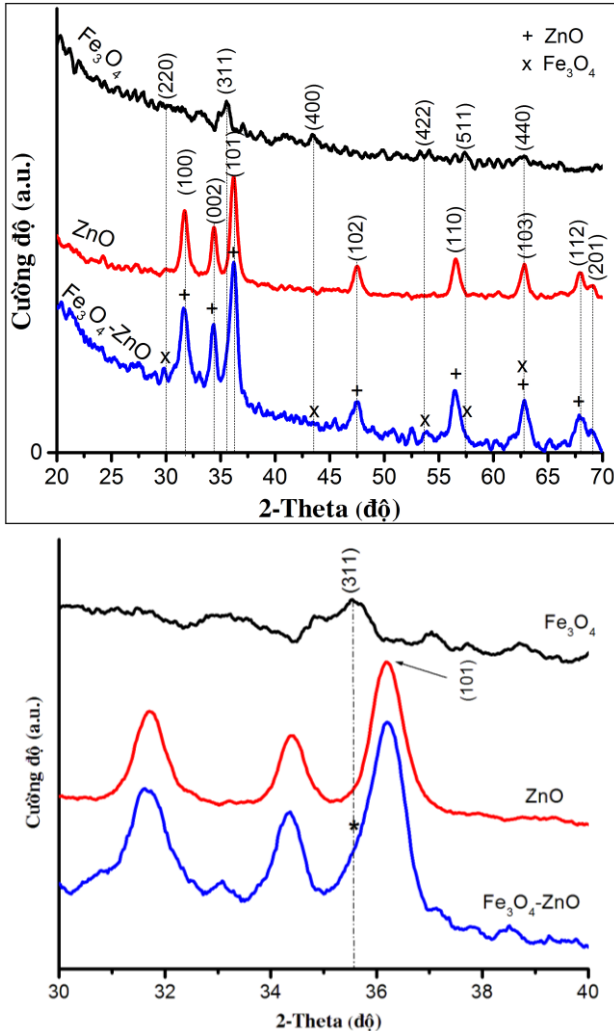
3.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1. XRD

Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu được trình bày ở Hình 1. Có thể nhận thấy, nhiễu xạ của Fe_3O_4 có các pic tại các giá trị $2\theta = 30,11; 35,57; 43,22; 53,68; 57,47$ và $62,90^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt nhiễu xạ (220), (311), (400), (422), (511) và (440) [11, 12]. Tuy nhiên, cường độ nhiễu xạ của các pic là không mạnh. Đây có thể là đặc điểm thường thấy đối với các vật liệu có kích thước Fe_3O_4 nano. Dựa vào công thức Scherrer:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

trong đó, D là kích thước trung bình của tinh thể Fe_3O_4 , $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$; β là độ rộng bán phổ (FWHM), θ (tính theo độ) là góc nhiễu xạ ứng với mặt (311), có thể tính được kích thước tinh thể trung bình của Fe_3O_4 khoảng 50 nm.



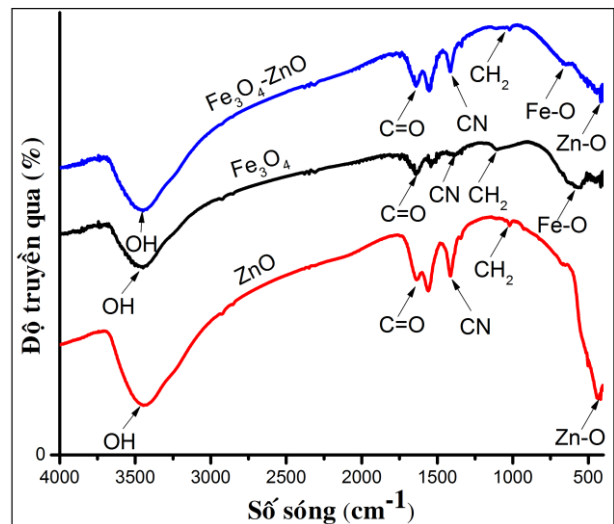
Hình 1. Giải đồ XRD của các mẫu vật liệu: hình trên (từ 20-70°), dưới (từ 30-40°)

Đối với mẫu ZnO, xuất hiện các pic rất đặc trưng tại các giá trị $2\theta = 31,67^\circ; 34,31^\circ; 36,17^\circ; 47,57^\circ; 56,54^\circ; 62,81^\circ; 67,94^\circ$ và $69,11^\circ$ ứng với mặt nhiễu xạ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) và (201). Kết quả này phù hợp với các công trình đã được công bố [13, 14]. Điều đáng lưu ý, hình này còn cho thấy giải đồ của mẫu composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ có đầy đủ hệ thống của các pic nhiễu xạ tương ứng với ZnO. Riêng sự có mặt của Fe_3O_4 có thể đóng góp tạo thành một vai nhỏ của pic ở $35,57^\circ$ tương ứng với mặt (101) của ZnO trong composite. Để thấy rõ hơn nhận xét này, giải đồ XRD trong khoảng 2 theta từ 30 đến 40° cũng được trình bày

trong hình hình 1 (phần dưới). Vai được đánh dấu (*) trong hình dưới của hình 1. Hiện tượng này có thể do Fe_3O_4 có cường độ XRD bé. Mặc dù vậy, kết quả này chứng tỏ composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ bao gồm hai cấu tử Fe_3O_4 và ZnO.

3.1.3. Phổ IR

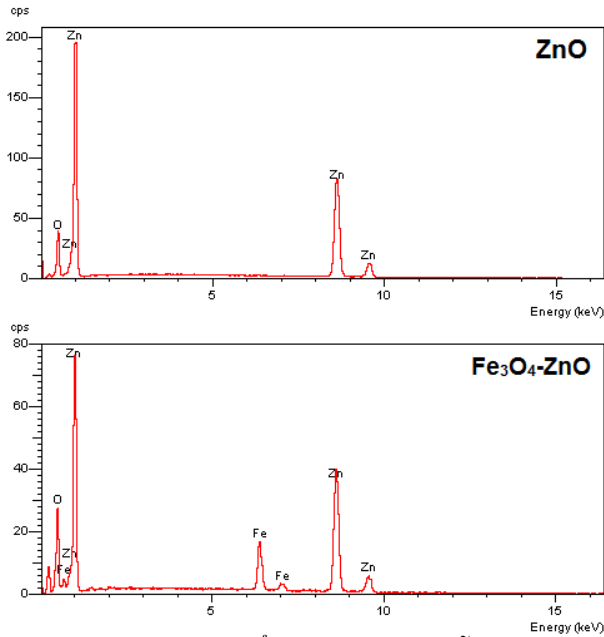
Liên kết hóa học trong các mẫu vật liệu ZnO, Fe_3O_4 và composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ được đặc trưng bởi phổ IR, kết quả được trình bày ở Hình 2. Trong mẫu composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ đều xuất hiện dao động của các chất thành phần, cụ thể pic ở số sóng 436 cm^{-1} là dao động của liên kết Zn-O [15], ở số sóng 572 cm^{-1} dao động của liên kết Fe-O [16]. Ngoài ra, còn có một số dao động của các nhóm chức có trong thành phần của lá chè xanh ứng với pic ở số sóng 1051 cm^{-1} là dao động của liên kết C-H trong nhóm $-\text{CH}_2-$ [17], pic ở số sóng ở 1410 cm^{-1} là dao động của liên kết C-N [17, 18], pic ở số sóng 1651 cm^{-1} là dao động của liên kết C=O [17].



Hình 2. Phổ IR của các mẫu vật liệu

3.1.2. Ảnh SEM và EDS

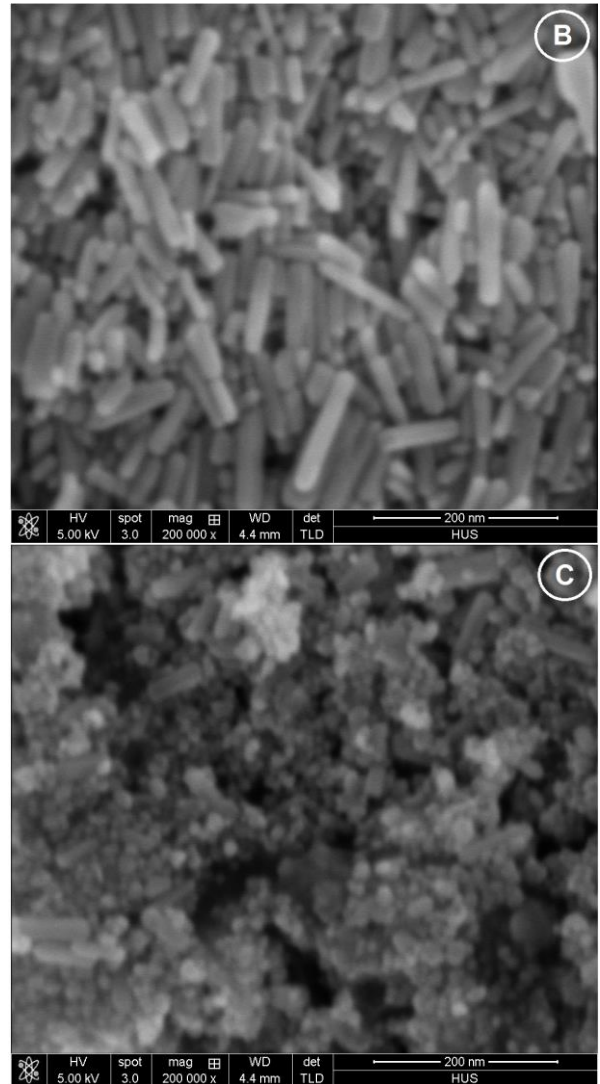
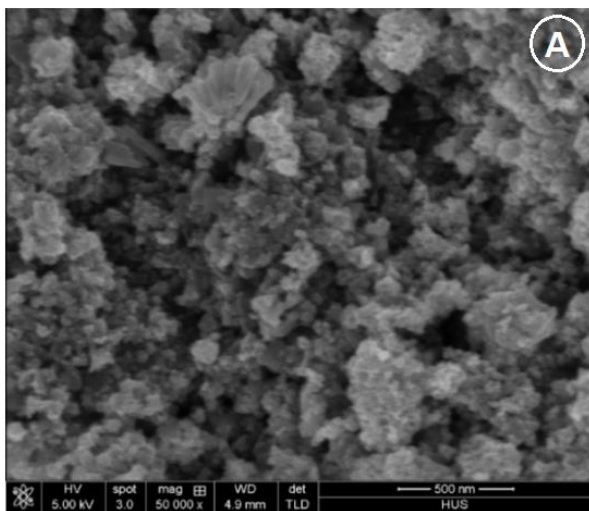
Phổ EDS của các mẫu được trình bày ở Hình 3.



Hình 3. Phổ EDS của các mẫu

Trên Hình 3, mẫu ZnO có sự hiện diện đầy đủ các nguyên tố thành phần Zn và O, trong đó, nguyên tố Zn ứng với mức năng lượng khoảng 1,1; 8,7 và 9,6 keV; nguyên tố O ở vùng năng lượng khoảng 0,5 keV [19, 20]. Cũng theo phương pháp này, thành phần nguyên tố của ZnO cũng được xác định, dữ liệu này là khá phù hợp với thành phần nguyên tố ứng với công thức hóa học của ZnO (tương ứng với tỉ lệ nguyên tử Zn:O = 1:1). Khác với mẫu ZnO, trong composite Fe₃O₄-ZnO đã có sự xuất hiện của nguyên tố Fe khá đặc trưng, tương ứng với các mức năng lượng 0,7; 6,4 và 7,1 KeV [21].

Ảnh SEM của các mẫu vật liệu được trình bày ở Hình 4.



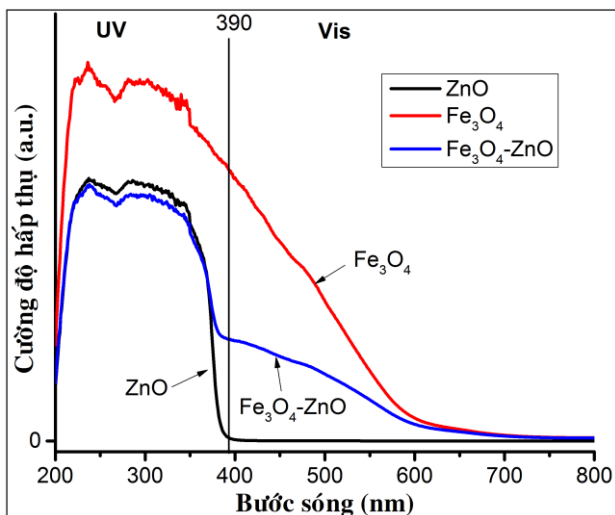
Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu Fe₃O₄ (A), ZnO (B) và Fe₃O₄-ZnO (C)

Kết quả cho thấy vật liệu Fe₃O₄ (Hình 4A) có dạng hạt hình cầu với kích thước khoảng 50 nm. Ảnh SEM của mẫu ZnO (Hình 4B) là các tinh thể hình que kích thước nano (nanorod), có đường kính khoảng 20 – 25 nm, chiều dài khác nhau, ước tính từ 40 – 150 nm. Hình ảnh SEM của composite (Hình 4C) là sự phủ trên hoặc xen kẽ giữa các tinh thể hình que nano (ZnO) là các tinh thể hình cầu (Fe₃O₄).

Như vậy, đặc trưng EDS và SEM là những minh chứng thêm cho sự tổng hợp thành công vật liệu composite Fe₃O₄-ZnO.

3.1.5. UV-Vis-DRS

Sự hấp thụ ánh sáng của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis-DRS. Kết quả được trình bày ở Hình 5.



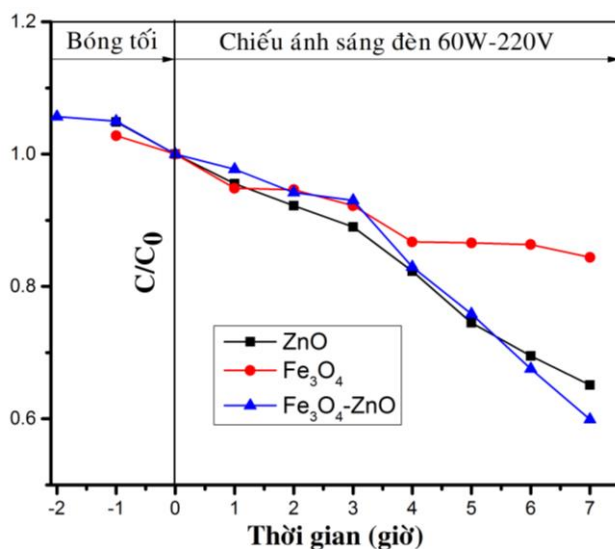
Hình 5. Phổ UV-Vis-DRS của các mẫu vật liệu

Hình này cho thấy, bờ hấp thụ ánh sáng của vật liệu ZnO nằm hoàn toàn trong vùng tử ngoại (vùng có bước sóng < 390 nm), vật liệu Fe₃O₄ có bước sóng trải dài từ vùng tử ngoại kéo dài đến vùng khả kiến ứng với bước sóng 600 nm. Vật liệu composite có bước nhảy từ vùng tử ngoại giống với ZnO sang vùng khả kiến đến bước sóng gần bằng 600 nm tương ứng với Fe₃O₄. Kết quả này cho thấy vùng hấp thụ ánh sáng của vật liệu composite đã có sự cải thiện đáng kể so với ZnO nano.

Tóm lại, tất cả các đặc trưng trên đều chứng minh vật liệu composite Fe₃O₄-ZnO đã được tổng hợp thành công.

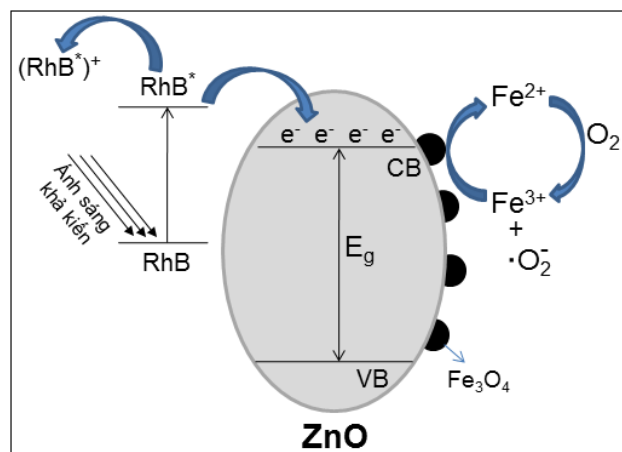
3.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Kết quả đánh khả năng hấp thụ và hoạt tính xúc tác của các vật liệu được trình bày ở Hình 6. Kết quả cho thấy, vật liệu composite Fe₃O₄-ZnO có khả năng xúc tác tốt hơn so với hai cấu tử riêng lẻ, ZnO và Fe₃O₄, mặc dù sự khác nhau so với ZnO không nhiều.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc C/C_0 của RhB (nồng độ 10 mg/L) theo thời đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ, và thời gian chạy xúc tác

Trên cơ sở một số tài liệu đã công bố [22, 23, 24], cơ chế phản ứng xúc tác quang của composite Fe₃O₄-ZnO được trình bày ở Hình 7.

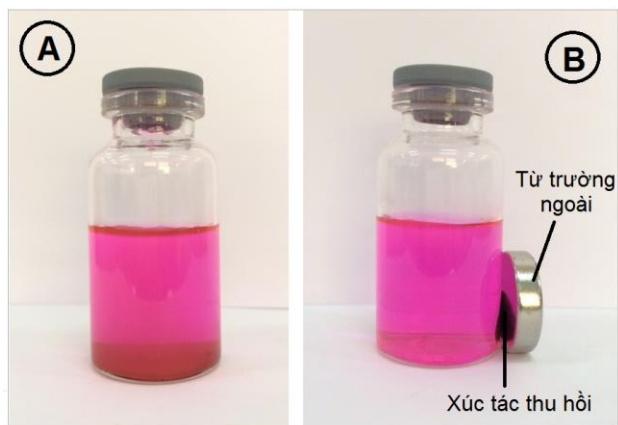


Hình 7. Cơ chế đề nghị sự phân hủy RhB trên composite Fe₃O₄-ZnO

Trong cơ chế này, Fe₃O₄ đóng vai trò làm tăng hoạt tính bề mặt của pha quang xúc tác (ZnO) trong vật liệu xúc tác quang từ tính Fe₃O₄-ZnO, do đó làm tăng khả năng tạo gốc anion $\cdot O_2^-$, đây là tác nhân có tính oxi hóa mạnh, không chọn lọc, phân hủy mạnh các chất hữu cơ. Vì thế, hiệu suất phân hủy RhB của vật liệu Fe₃O₄-ZnO tăng so với các vật liệu thành phần.

Như đã trình bày trong phần Mở đầu, ưu điểm của vật liệu từ làm xúc tác quang là khả năng tách bằng từ trường ngoài. Để minh chứng cho nhận định này, việc tách Fe₃O₄-ZnO ra khỏi dung dịch RhB sau khi chạy xúc tác bằng từ trường ngoài được trình bày ở Hình 8. Kết quả cho thấy, xúc tác từ tính Fe₃O₄-ZnO bị hút hoàn toàn về phía nam châm vĩnh

cửu. Đây là sự khác biệt giữa vật liệu xúc tác quang từ tính ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$) với các loại vật liệu xúc tác quang thông thường khác. Nhờ tính chất từ này mà việc thu hồi xúc tác trở nên dễ dàng và đơn giản hơn.



Hình 8. Dung dịch RhB trước (A) và sau thu hồi xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ bằng từ trường ngoài

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được vật liệu từ tính composit $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$, trong đó, Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp hóa học xanh với chất khử là thành phần được chiết xuất từ lá chè xanh. Các đặc trưng XRD, IR, SEM, EDS đã minh chứng cho sự tạo thành composit $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$.

2. Vật liệu từ tính gồm 2 phần, một phần có tính từ là Fe_3O_4 , phần thứ hai có vai trò quang xúc tác là ZnO. Với tính năng từ tính, vật liệu composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ có thể dễ dàng được thu hồi từ hỗn hợp phản ứng bằng từ trường ngoài. Về tính năng quang xúc tác, vật liệu composite có hoạt tính xúc tác cao hơn hai chất hợp phần Fe_3O_4 và ZnO tuy không nhiều.

3. Cơ chế xúc tác quang phân hủy rhodamin B dưới điều kiện ánh sáng khả kiến cũng được đề nghị. Theo đó, Fe_3O_4 đóng vai trò như một chất tăng hoạt tính bề mặt giúp quá trình chuyển electron hiệu quả hơn.

Lời cảm ơn. Các tác giả chân thành cảm ơn tổ chức The World Academy of Sciences đã tài trợ kinh phí để thực hiện công trình này qua dự án (Grant 16-496 RG/CHE/AS_G – FR3240293298).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, M. A. Hashi, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, Journal of Environmental Management, 2011, 92, 311–330.

[2] M. Azarang, A. Shuhaimi, R. Yousefi, S. P. Jahromi, One-pot sol-gel synthesis of reduced graphene oxide uniformly decorated zinc oxide nanoparticles in starch environment for highly efficient photodegradation of Methylene Blue, RSC Adv., 2015, 5, 21888–21896.

[3] S. M. Jilani, P. Banerji, Graphene oxide-zinc oxide nanocomposite as channel layer for field effect transistors: effect of ZnO loading on field effect transport, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 16941–16948.

[4] M. Azarang, A. Shuhaimi, R. Yousefi, A. M. Golsheikh, M. Sookhikian, Synthesis and characterization of ZnO NPs/reduced graphene oxide nanocomposite prepared in gelatin medium as highly efficient photo-degradation of MB, Ceram. Int., 2014, 40, 10217–10221.

[5] J.F. Guo, B.W. Ma, A.Y. Yin, K.N. Fan, W.L. Dai, Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of Ag-AgI/ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ magnetic nanoparticle under visible light irradiation, Appl. Catal. B, 2011, 101, 580–586.

[6] M. Cano, K. Sbagoud, E. Allard, C. Larpent, Magnetic separation of fatty acids with iron oxide nanoparticles and application to extractive deacidification of vegetable oils, Green Chem., 2012, 14, 1786–1795.

[7] L.L. Sun, W. Wu, S.L. Yang, J. Zhou, M.Q. Hong, X.H. Xiao, F. Ren, C.Z. Jiang, Template and silica interlayer tailorable synthesis of spindle-like multilayer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{/Ag/SnO}_2$ ternary hybrid architectures and their enhanced photocatalytic activity, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 1113–1124.

[8] X.H. Feng, H.J. Guo, K. Patel, H. Zhou, X. Lou, High performance, recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol, Chem. Eng. J., 2014, 244, 327–334.

[9] R. Chalasani, S. Vasudevan, Cyclodextrin-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TiO}_2$: reusable, magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals in water supplies, ACS Nano, 2013, 7, 4093–4104.

[10] W. Wu, C.Z. Jiang, V.A.L. Roy, Recent progress in magnetic iron oxide semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts, Nanoscale, 2015, 7, 38–58.

[11] L. Zhuang, W. Zhang, Y. Zhao, H. Shen, H. Lin, J. Liang, Preparation and Characterization of Fe_3O_4 Particles with Novel Nanosheets Morphology and Magnetochromatic Property by a Modified Solvothermal Method, Scientific reports, 2015, 5, 1–6.

[12] J. Wang, B. Chen, N. Jin, G. Xia, Y. Chen, Y. Zhou, X. Cai, J. Ding, X. Li, and X. Wang, The changes of T lymphocytes and cytokines in ICR mice fed with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, Int J Nanomedicine. 2011; 6: 605–610.

[13] M.J. Akhtar, M. Ahamed, S. Kumar, M.M. Khan, J. Ahmad, S.A. Alrokayan, Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species, Int J Nanomedicine. 2012, 7, 845–857.

[14] A. Khorsand Zak, R. Razali, W.H. Abd Majid, Majid Darroudi, Synthesis and characterization of a narrow size

- distribution of zinc oxide nanoparticles, *International Journal of Nanomedicine*, 2011, 6, 1399–1403.
- [15] S. P. Prakoso, R. Saleh, Synthesis and Spectroscopic Characterization of Undoped Nanocrystalline ZnO Particles Prepared by Co-Precipitation, *Materials Sciences and Applications*, 2012, 8 (3), 530–537.
- [16] H. Veisia, A. Sedrpoushan, B. Maleki, M. Hekmati, M. Heidari, and S. Hemmati, Palladium immobilized on amidoximefunctionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: a highly stable and efficient magnetically recoverable nanocatalyst for sonogashira coupling reaction, *Appl. Organometal. Chem.* 2015, 29, 834–839.
- [17] Z. Xu, L. Ding, Y. Long, L. G. Xu, L. Wang, C. Xu, Preparation and evaluation of superparamagnetic surface molecularly imprinted polymer nanoparticles for selective extraction of bisphenol A in packed food, *Anal. Methods*, 2011, 3, 1737.
- [18] M. Kim, S. Hwang, J.-S. Yu, Novel ordered nanoporous graphitic C₃N₄ as a support for Pt–Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 1656–1659.
- [19] P. Wang, H. Du, S. Shen, M. Zhang, B. Liu, Preparation and characterization of ZnO microcantilever for nanoactuation, *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7, 176–180.
- [20] S. S. Kumar, P. Venkateswarlu, V. R. Rao, G. N. Rao, Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles, *International Nano Letters*, 2013, 3, 30 - 36.
- [21] M. B. Gawande, A. Velhinho, I. D. Nogueira, C. A. A. Ghumman, O. M. N. D. Teodoro, P. S. Branco, A facile synthesis of cysteine–ferrite magnetic nanoparticles for application in multicomponent reactions—a sustainable protocol, *RSC Adv.*, 2012, 2, 6144–6149.
- [22] S. Kuriakose, V. Choudhary, B. Satpati, S. Mohapatra, Enhanced photocatalytic activity of Ag–ZnO hybrid plasmonic nanostructures prepared by a facile wet chemical method, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2014, 5, 639–650.
- [23] X. Feng, H. Guo, K. Patel, H. Zhou, X. Lou, High performance, recoverable Fe₃O₄– ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol, *Chemical Engineering Journal*, 2014 244, 327–334.
- [24] S. Feizpoor, A. Habibi-Yangjeh, Ternary TiO₂/Fe₃O₄/CoWO₄ nanocomposites: Novel magnetic visible-lightdriven photocatalysts with substantially enhanced activity through p-n heterojunction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 524, 325–336.