



دانشکده علوم

گروه آموزشی شیمی کاربردی

رساله برای دریافت درجه دکتری تخصصی

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

تهیه و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری تعدادی فتوکاتالیزور جدید فعال تحت تابش نور مرئی و
قابل بازیافت مغناطیسی بر پایه $g-C_3N_4$

پژوهشگر:

میترا موسوی

اساتید راهنما:

دکتر عزیز حبیبی ینگجه

دکتر داود سیفزاده

اساتید مشاور:

دکتر امیر ناصر شمخالی

دکتر مرجان عابدی

خرداد 1397

تهیه و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری تعدادی فتوکاتالیزور جدید فعال تحت تابش نور مرئی و قابل
عنوان و نام پدیدآور: بازیافت مغناطیسی بر پایه $g-C_3N_4$ / میترا موسوی

استادان راهنما: دکتر عزیز حبیبی ینگجه، دکتر داود سیف‌زاده

استادان مشاور: دکتر امیرناصر شمخالی، دکتر مرجان عابدی

تاریخ دفاع: 97/3/30

تعداد صفحات: 259 ص.

شماره پایان‌نامه: گروه شیمی کاربردی - 1/121 پ ت

چکیده:

هدف: با توجه به محدودیت منابع آبی و نیاز روزافزون به استفاده بهینه از آب و تصفیه‌ی آب‌های آلوده، اهمیت معرفی و تهیه موادی که ما را به این هدف نزدیک کند بر کسی پوشیده نیست. در این راستا، اهداف این رساله عبارت هستند از تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی $g-C_3N_4$ از طریق ترکیب کردن آن با نیمه‌رساناهای مختلف برای افزایش توانایی جذب نور مرئی و افزایش میزان جدایی حامل‌های بار، همچنین حل مشکل بازیابی این نانوکامپوزیت‌ها از طریق ترکیب آن‌ها با ماده مغناطیسی Fe_3O_4 و در نهایت بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در تخریب آلاینده‌های معدنی و آلاینده‌های آلی بی‌رنگ و نیز رنگی کاتیونی و آنیونی مختلف موجود در آب.

روش‌شناسی پژوهش: ابتدا با مطالعه منابع علمی گوناگون، پیشینه کارها مورد مطالعه قرار گرفت. سپس از طریق مطالعه مقالات متعدد، میزان کارایی احتمالی فتوکاتالیزورها مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس با مطالعه ساختار الکترونی نیمه‌رساناهای مورد نظر، میزان پتانسیل باندهای رسانش و ظرفیت آن‌ها و بدین ترتیب مکانیسم احتمالی افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها بررسی شد.

یافته‌ها: بررسی توانایی فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در تخریب آلاینده‌های آلی رنگی و بدون رنگ و آلاینده‌ی معدنی نشان داد که افزایش جذب نور مرئی به دلیل وجود نیمه‌رساناهای با شکاف انرژی کوچک، توانایی بیشتر در تولید جفت الکترون-حفره، سرعت جدایی بسیار بالای زوج الکترون-حفره در محل اتصال نیمه‌رساناها و افزایش مساحت سطح مؤثر، دلایل افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های بهینه‌ی تهیه شده نسبت به نمونه‌های خالص و اجزای تشکیل دهنده می‌باشد.

نتیجه‌گیری: در این رساله به تهیه‌ی ده نوع نانوکامپوزیت مغناطیسی جدید فعال تحت تابش نور مرئی با استفاده از روش‌های ساده‌ی رفلکس، کلسینه و تابش امواج فراصوت پرداخته شده است. ساختار، خلوص، مورفولوژی، خواص شیمیایی، نوری، حرارتی، مغناطیسی و سطحی نمونه‌های تهیه شده با تکنیک‌های $FTIR$, XPS , $HRTEM$, TEM , SEM , EDX , XRD و شناسایی شدند. فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها با مطالعه‌ی سینتیک تخریب آلاینده‌های آلی کاتیونی و آنیونی مختلف از جمله رودامین‌ب، متیلن بلو، متیل اورانژ، فوشین و فنول و آلاینده‌های معدنی نظیر کاهش کروم (VI) تحت تابش نور مرئی بررسی شدند. ثابت‌های سرعت تخریب آلاینده‌ها بر روی نانوکامپوزیت‌های بهینه بیشتر از نمونه‌های $g-C_3N_4$ و $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ بودند. نتایج نشان داد که عواملی همچون زمان تهیه و دمای کلسینه با تأثیر بر روی مورفولوژی و میزان جدایی حامل‌های بار بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری مؤثرند. برای ارزیابی نقش

گونه‌های فعال تولید شده در تخریب آلاینده‌ها بر روی نانوکامپوزیت‌ها، به دام اندازه‌های مختلفی مانند بنزوکینون، آمونیوم اگزالات و 2-پروپانول به سیستم واکنش اضافه شدند. سرانجام، قابلیت استفاده‌ی فتوکاتالیزورهای تهیه شده و بازیافت آن‌ها بررسی شدند. برای فتوکاتالیزورهای بازیافت شده کاهش چشمگیری در فعالیت فتوکاتالیزوری مشاهده نشد. این نتایج نشانگر پایداری بالای نانوکامپوزیت‌ها در فرآیندهای فتوکاتالیزوری است. در ادامه‌ی این کارها می‌توان توانایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در زمینه‌های دیگر نظیر کاهش CO_2 ، غیر فعال کردن میکروارگانیسم‌ها نظیر باکتری‌ها و قارچ‌ها و تولید هیدروژن مورد بررسی قرار داد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت‌های بر پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، فتوکاتالیزور مغناطیسی قابل بازیافت، آلاینده‌های شیمیایی، فعالیت فتوکاتالیزوری

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه و پیشینه‌ی تحقیق	
1-1- مقدمه	3
2-1- آب و تصفیه‌ی منابع آبی	3
3-1- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته	4
4-1- فرآیندهای فتوکاتالیزوری ناهمگن	7
1-4-1- نیمه‌رساناها	8
2-4-1- مکانیسم فرآیندهای فتوکاتالیزوری ناهمگن	10
3-4-1- مکانیسم تولید گونه‌های اکسید کننده	12
4-4-1- بررسی سینتیک فرآیندهای فتوکاتالیزوری	13
1-4-4-1- مدل سینتیکی لانگمیر- هینشل وود	13
2-4-4-1- سینتیک درجه اول	14
5-4-1- عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های فتوکاتالیزوری	15
1-5-4-1- اثر حضور گروه‌های الکترون گیرنده و الکترون دهنده	16
2-5-4-1- اثر مقدار کاتالیزور	16
3-5-4-1- اثر دما	17
4-5-4-1- اثر غلظت ماده رنگی	17
5-5-4-1- اثر pH محلول	17
6-5-4-1- اثر شدت و طول موج نور	18
7-5-4-1- اثر ترکیب دو نیمه‌رسانا	19
8-5-4-1- اثر مورفولوژی ذرات	19
9-5-4-1- اثر O_2 و H_2O_2	19
10-5-4-1- اثر روش‌های تهیه‌ی فتوکاتالیزورها	20
5-1- آشنایی با کربن نیتريد گرافیت مانند ($g-C_3N_4$) به عنوان یک فتوکاتالیزور	20

- 21 ساختار کربن نیتريد گرافيت مانند..... 1-5-1
- 22 تهيه ي $g-C_3N_4$ خالص از پيش ماده هاي مختلف..... 2-5-1
- 23 ويژگي هاي مختلف فتوکاتاليزور $g-C_3N_4$ 3-5-1
- 23 ويژگي هاي ساختار کريستالي 1-3-5-1
- 24 خواص فيزيکوشيميايي سطح 2-3-5-1
- 25 خواص الکتروني 3-3-5-1
- 27 پایداری 4-3-5-1
- 28 خواص نوري 5-3-5-1
- 29 خواص جذبي 6-3-5-1
- 30 کاستي هاي $g-C_3N_4$ و روش هاي حل آن ها 4-5-1
- 31 افزايش مساحت سطح ويژه از طريق لايه لايه کردن $g-C_3N_4$ توده اي 1-4-5-1
- 32 دوپ کردن با عناصر فلزي و نافلزي 2-4-5-1
- 34 ترکيب کردن با ساير نيمه رساناهای با شکاف انرژی کم يا زياد 3-4-5-1
- 37 بازيابي فتوکاتاليزورها از محيط مورد مطالعه و افزايش پایداری آن ها 4-4-5-1
- 38 طبقه بندی فتوکاتاليزورهاي مغناطيسي بر پايه ي $g-C_3N_4$ 5-5-1
- 38 فتوکاتاليزورهاي مغناطيسي $\alpha-Fe_2O_3/g-C_3N_4$ 1-5-5-1
- 39 فتوکاتاليزورهاي مغناطيسي $\gamma-Fe_2O_3/g-C_3N_4$ 2-5-5-1
- 40 فتوکاتاليزورهاي مغناطيسي $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 3-5-5-1
- 42 فتوکاتاليزورهاي مغناطيسي $MFe_2O_4/g-C_3N_4$ 4-5-5-1
- 44 کاربردهای فتوکاتاليزورهاي مغناطيسي بر پايه ي $g-C_3N_4$ 6-5-1
- 45 پيشينه ي پژوهش 6-1
- 45 بررسي فعاليت فتوکاتاليزوري نانوکامپوزيت هاي بر پايه ي $g-C_3N_4/\alpha-Fe_2O_3$ 1-6-1
- 46 بررسي فعاليت فتوکاتاليزوري نانوکامپوزيت هاي بر پايه ي $g-C_3N_4/\gamma-Fe_2O_3$ 2-6-1
- 47 بررسي فعاليت فتوکاتاليزوري نانوکامپوزيت هاي بر پايه ي $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ 3-6-1
- 49 بررسي فعاليت فتوکاتاليزوري نانوکامپوزيت هاي بر پايه ي $g-C_3N_4/MFe_2O_4$ 4-6-1

7-1- بررسی تعداد مقاله‌های پژوهشی چاپ شده در زمینه‌ی فتوکاتالیزورهای مغناطیسی بر پایه‌ی $g-C_3N_4$ 50

8-1- هدف از انجام رساله..... 52

فصل دوم: بخش تجربی

- 1-2- وسایل، دستگاه‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده..... 57
- 1-1-2- وسایل مورد نیاز..... 57
- 2-1-2- دستگاه‌های مورد استفاده..... 57
- 3-1-2- مواد شیمیایی مورد استفاده..... 58
- 2-2- تهیه $g-C_3N_4$ به روش پلیمریزاسیون حرارتی..... 60
- 3-2- تهیه نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ (2:1) به روش رفلاکس..... 60
- 4-2- تهیه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی برپایه‌ی ترکیبات نقره..... 61
- 1-4-2- تهیه نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ به روش رفلاکس..... 61
- 2-4-2- تهیه نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4/Ag_2CrO_4$ به روش رفلاکس..... 62
- 3-4-2- تهیه نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3PO_4/AgCl$ به روش تابش امواج فراصوت..... 62
- 4-4-2- تهیه نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3PO_4/Co_3O_4$ به روش کلسینه..... 63
- 5-4-2- تهیه نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2WO_4/AgBr$ به روش رفلاکس..... 64
- 5-2- تهیه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی برپایه‌ی ترکیبات MWO_4 به روش رفلاکس/کلسینه..... 65
- 6-2- تهیه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی $g-C_3N_4/Fe_3O_4/BiOI$ به روش رفلاکس..... 67
- 7-2- تهیه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی $g-C_3N_4/H_2O_2/Fe_3O_4/Bi_2S_3$ به روش رفلاکس..... 68
- 8-2- آنالیزهای انجام شده برای شناسایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده..... 69
- 9-2- آزمایش‌های فتوکاتالیزوری..... 70
- 10-2- بررسی محلول شاهد و همچنین جذب سطحی محلول‌های رنگی توسط نانوکامپوزیت‌ها..... 71

فصل سوم: داده‌ها، بحث و نتیجه‌گیری

- 1-3- تهیه نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ به روش رفلاکس..... 75
- 1-1-3- تفسیر نتایج حاصل از الگوهای XRD..... 75
- 2-1-3- بررسی طیف‌های EDX..... 76

- 76..... TEM و SEM مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از تصاویر TEM و SEM و SEM و TEM
- 77..... DRS و TGA از آنالیز DRS و TGA
- 79..... VSM از آنالیز VSM
- 80..... بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها تحت تابش نور مرئی
- 81..... UV-vis شدت جذب محلول آلاینده با گذشت زمان
- 82..... بررسی سینتیک تخریب آلاینده‌ی رودامین ب بر روی نانوکامپوزیت‌ها
- 83..... نتایج به دست آمده از طیف‌های فتولومینسانس
- 84..... بررسی اثر مدت زمان رفلکس و دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 86..... مکانیسم کلی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 87..... اثر گروه‌های به دام اندازنده‌ی گونه‌های فعال
- 88..... مقایسه‌ی میزان تخریب آلاینده‌های مختلف توسط فتوکاتالیزور بهینه
- 89..... بررسی میزان بازیافت فتوکاتالیزور
- 89..... شناسایی نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/BiOI$ و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها
- 89..... XRD تفسیر الگوهای XRD
- 90..... EDX بدست آمده از آنالیز EDX
- 91..... TEM و SEM تصاویر TEM و SEM
- 92..... DRS طیف‌های DRS
- 94..... FT-IR و VSM از آنالیزهای FT-IR و VSM
- 95..... BET از آنالیز BET
- 96..... بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 98..... بررسی سینتیک تخریب رودامین ب و نتایج حاصل از آنالیز PL
- 99..... مکانیسم کلی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری
- 101..... اثر گروه‌های به دام اندازنده گونه‌های فعال
- 101..... بررسی اثر مدت زمان رفلکس و دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 103..... جداسازی فتوکاتالیزور

- 104..... 3-2-13- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت برای تخریب آلاینده‌های دیگر
- 105 3-3- شناسایی نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4/Ag_2CrO_4$ و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها
- 105..... 3-3-1- تفسیر الگوهای XRD
- 107..... 3-3-2- تفسیر طیف‌های EDX
- 108..... 3-3-3- تفسیر نتایج بدست آمده از تصاویر SEM و TEM
- 109..... 3-3-4- تفسیر طیف‌های DRS و FT-IR
- 110..... 3-3-5- بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای TGA و VSM
- 111..... 3-3-6- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 113..... 3-3-7- بررسی سینتیک تخریب رودامین ب و نتایج حاصل از آنالیز PL
- 115..... 3-3-8- مکانیسم کلی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری
- 117..... 3-3-9- بررسی اثر به دام اندازنده‌های گونه‌های فعال
- 117..... 3-3-10- بررسی اثر مدت زمان رفلکس و دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 119..... 3-3-11- بازیافت فتوکاتالیزور
- 119..... 3-3-12- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌های مختلف
- 120..... 3-4- شناسایی نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3PO_4/AgCl$ و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها
- 120..... 3-4-1- تفسیر الگوهای XRD
- 121..... 3-4-2- تفسیر نتایج بدست آمده از آنالیز EDX
- 123..... 3-4-3- تفسیر تصاویر SEM و TEM
- 123..... 3-4-4- تفسیر طیف‌های FT-IR و DRS
- 125..... 3-4-5- بررسی نتایج حاصل از آنالیز TGA و VSM
- 127..... 3-4-6- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها
- 128..... 3-4-7- بررسی طیف UV-Visible تخریب رودامین ب توسط نمونه‌های مختلف
- 129..... 3-4-8- بررسی سینتیک تخریب رودامین ب و نتایج حاصل از آنالیز PL
- 131..... 3-4-9- مکانیسم کلی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری
- 132..... 3-4-10- بررسی اثر گروه‌های به دام اندازنده‌ی گونه‌های فعال

- 133-3-4-11- بررسی اثر مدت زمان تابش امواج فراصوت و دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری.....
- 135-3-4-12- بازیافت فتوکاتالیزور.....
- 135-3-4-13- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت برای تخریب آلاینده‌های دیگر.....
- 136-3-5-5- شناسایی و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3PO_4/Co_3O_4$
- 136-3-5-1- تفسیر الگوهای XRD.....
- 137-3-5-2- تفسیر نتایج بدست آمده از آنالیز EDX.....
- 139-3-5-3- تفسیر تصاویر SEM و TEM.....
- 139-3-5-4- تفسیر طیف‌های DRS و FT-IR.....
- 141-3-5-5- بررسی نتایج حاصل از آنالیز TGA و VSM.....
- 142-3-5-6- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نمونه‌های تهیه شده.....
- 143-3-5-7- بررسی طیف UV-Vis تخریب رودامین ب توسط نمونه‌های مختلف.....
- 144-3-5-8- بررسی سینتیک تخریب رودامین ب و نتایج حاصل از آنالیز PL.....
- 146-3-5-9- مکانیسم کلی فعالیت فتوکاتالیزوری.....
- 147-3-5-10- بررسی اثر گروه‌های به دام اندازنده‌ی گونه‌های فعال.....
- 148-3-5-11- بررسی اثر دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری.....
- 149-3-5-12- بررسی اثر زمان کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری.....
- 151-3-5-13- جداسازی فتوکاتالیزور.....
- 152-3-5-14- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت برای تخریب آلاینده‌های دیگر.....
- 152-3-6-6- تهیه و بررسی نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2WO_4/AgBr$ به روش رفلکس.....
- 153-3-6-1- تفسیر الگوهای XRD.....
- 154-3-6-2- بررسی طیف‌های EDX.....
- 155-3-6-3- بررسی مورفولوژی و ساختار نانوکامپوزیت با استفاده از تصاویر SEM، TEM و HRTEM.....
- 156-3-6-4- بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای FT-IR و DRS.....
- 157-3-6-5- بررسی نتایج حاصل از آنالیز TGA و VSM.....
- 159-3-6-6- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها در تخریب رودامین ب.....

- 3-6-7- بررسی سینتیک تخریب آلاینده‌ی رودامین ب بر روی نانوکامپوزیت و طیف PL 160
- 3-6-8- مکانیسم کلی فعالیت فتوکاتالیزوری..... 161
- 3-6-9- بررسی اثر گروه‌های به دام اندازنده‌ی گونه‌های فعال..... 162
- 3-6-10- بررسی اثر مدت زمان رفلاکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری..... 163
- 3-6-11- بررسی اثر دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری..... 164
- 3-6-12- بررسی پایداری و میزان بازیافت فتوکاتالیزور..... 165
- 3-6-13- مقایسه‌ی میزان توانایی نانوکامپوزیت (30%) $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2WO_4/AgBr$ برای تخریب آلاینده‌های دیگر..... 166
- 3-7-7- شناسایی و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/NiWO_4$ 168
- 3-7-1- تفسیر الگوهای XRD 168
- 3-7-2- تفسیر نتایج بدست آمده از آنالیز EDX 168
- 3-7-3- تفسیر تصاویر SEM، TEM و HRTEM 170
- 3-7-4- تفسیر طیف‌های FT-IR و DRS 171
- 3-7-5- بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای TG و VSM 172
- 3-7-6- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری..... 174
- 3-7-7- بررسی حد واسط‌های تشکیل شده طی فرآیند تخریب رودامین ب با استفاده از آنالیز GC-MS 175
- 3-7-8- بررسی سینتیک تخریب رودامین ب، طیف PL و آنالیز BET 176
- 3-7-9- بررسی مکانیسم کلی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری 178
- 3-7-10- بررسی اثر به دام اندازنده‌های گونه‌های فعال..... 180
- 3-7-11- بررسی اثر مدت زمان رفلاکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری..... 180
- 3-7-12- بررسی اثر دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری..... 182
- 3-7-13- جداسازی فتوکاتالیزور..... 183
- 3-7-14- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌های مختلف..... 184
- 3-8-8- شناسایی و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/CoWO_4$ 185
- 3-8-1- تفسیر الگوهای XRD 185

- 186..... EDX از آنالیز بدست آمده از آنالیز EDX 2-8-3- تفسیر نتایج بدست آمده از آنالیز EDX
- 187..... HRTEM و TEM، SEM، تصاویر SEM، تفسیر نتایج بدست آمده از تصاویر SEM، TEM و HRTEM 3-8-3- تفسیر نتایج بدست آمده از تصاویر SEM، TEM و HRTEM
- 188..... FT-IR و DRS طیف‌های FT-IR و DRS 4-8-3- تفسیر طیف‌های FT-IR و DRS
- 190..... VSM و TGA آنالیزهای VSM و TGA از آنالیزهای VSM و TGA 5-8-3- بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای VSM و TGA
- 191..... فتوکاتالیزوری فعالیت فتوکاتالیزوری 6-8-3- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 192..... PL طیف PL و تخریب رودامین ب و طیف PL 7-8-3- بررسی سینتیک تخریب رودامین ب و طیف PL
- 194..... فتوکاتالیزوری مکانیسم کلی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری 8-8-3- مکانیسم کلی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری
- 195..... گونه‌های فعال اثر به دام اندازه‌های گونه‌های فعال 9-8-3- بررسی اثر به دام اندازه‌های گونه‌های فعال
- 196..... فتوکاتالیزوری اثر مدت زمان رفلاکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری 10-8-3- بررسی اثر مدت زمان رفلاکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 197..... فتوکاتالیزوری اثر دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری 11-8-3- بررسی اثر دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 198..... جداسازی فتوکاتالیزور جداسازی فتوکاتالیزور 12-8-3- جداسازی فتوکاتالیزور
- 200..... تخریب آلاینده‌های مختلف بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌های مختلف 13-8-3- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌های مختلف
- 201..... $g-C_3N_4/Fe_3O_4/MnWO_4$ شناسایی و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/MnWO_4$ 9-3- شناسایی و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/MnWO_4$
- 201..... XRD تفسیر الگوهای XRD 1-9-3- تفسیر الگوهای XRD
- 202..... EDX از آنالیز بدست آمده از آنالیز EDX 2-9-3- تفسیر نتایج بدست آمده از آنالیز EDX
- 203..... TEM و SEM تصاویر TEM و SEM 3-9-3- تفسیر تصاویر TEM و SEM
- 204..... XPS تصاویر XPS 4-9-3- تفسیر تصاویر XPS
- 206..... FT-IR و DRS طیف‌های FT-IR و DRS 5-9-3- تفسیر طیف‌های FT-IR و DRS
- 207..... VSM و TGA آنالیزهای VSM و TGA از آنالیزهای VSM و TGA 6-9-3- بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای VSM و TGA
- 208..... فتوکاتالیزوری فعالیت فتوکاتالیزوری 7-9-3- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 210..... BET و آنالیز PL طیف PL و آنالیز BET 8-9-3- بررسی سینتیک تخریب رودامین ب، طیف PL و آنالیز BET
- 211..... مکانیسم کلی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری 9-9-3- بررسی مکانیسم کلی فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری
- 212..... گونه‌های فعال اثر به دام اندازه‌های گونه‌های فعال 10-9-3- بررسی اثر به دام اندازه‌های گونه‌های فعال
- 213..... فتوکاتالیزوری اثر مدت زمان رفلاکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری 11-9-3- بررسی اثر مدت زمان رفلاکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری
- 215..... کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری اثر دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری 12-9-3- بررسی اثر دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری

215	جداسازی فتوکاتالیزور.....
216	بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌های مختلف.....
217	شناسایی نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/H_2O_2/Fe_3O_4/Bi_2S_3$ تهیه شده به روش رفلاکس.....
217	تفسیر الگوهای XRD.....
218	تفسیر طیف‌های EDX.....
220	تفسیر نتایج بدست آمده از تصاویر SEM، TEM و HRTEM.....
221	تفسیر تصاویر XPS.....
222	بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای FT-IR و DRS.....
223	بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای TGA و VSM.....
225	بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها.....
226	بررسی طیف UV-Vis تخریب رودامین ب توسط نمونه‌های مختلف.....
227	بررسی سینتیک تخریب رودامین ب و تفسیر نتایج حاصل از آنالیز PL و BET.....
229	بررسی مکانیسم فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری.....
230	بررسی اثر به دام اندازنده‌های گونه‌های فعال.....
231	بررسی اثر مدت زمان رفلاکس بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری.....
232	جداسازی فتوکاتالیزور.....
233	بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده‌های مختلف.....
234	نتیجه گیری.....
239	پیشنهادات.....
241	منابع مورد استفاده.....

فهرست جدول‌ها

26	جدول 1-1: محاسبات CB، VB، و χ در مورد فتوکاتالیزور $g-C_3N_4$
61	جدول 1-2: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$
62	جدول 2-2: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4/Ag_2CrO_4$
63	جدول 3-2: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3PO_4/AgCl$

- جدول 2-4: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3PO_4/Co_3O_4$ 64
- جدول 2-5: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_2WO_4/AgBr$ 65
- جدول 2-6: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/NiWO_4$ 66
- جدول 2-7: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/CoWO_4$ 66
- جدول 2-8: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/MnWO_4$ 67
- جدول 2-9: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/BiOI$ 67
- جدول 2-10: مقادیر مواد مورد نیاز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/H_2O_2/Fe_3O_4/Bi_2S_3$ 68
- جدول 3-1: مساحت سطح ویژه و خواص حفره‌های نمونه‌ها 96
- جدول 3-2: مساحت سطح ویژه و خواص حفره‌های نمونه‌ها 178
- جدول 3-3: مساحت سطح ویژه و خواص حفرات نمونه‌های $g-C_3N_4$ ، $g-C_3N_4/H_2O_2$ (3M)، $g-C_3N_4/H_2O_2/Fe_3O_4$ و $g-C_3N_4/H_2O_2/Fe_3O_4/Bi_2S_3$ (20%) 228

فهرست شکل‌ها

- شکل 1-1: مقایسه‌ی پتانسیل اکسیدکننده‌های مختلف 5
- شکل 1-2: تقسیم‌بندی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته 6
- شکل 1-3: حالات الکتریکی و میزان شکاف انرژی مواد رسانا، نیمه‌رسانا و عایق 8
- شکل 1-4: چگونگی تشکیل نوارهای انرژی در نیمه‌رساناها 9
- شکل 1-5: شکاف انرژی و موقعیت نوار هدایت و نوار ظرفیت نیمه‌هادی‌های مختلف 10
- شکل 1-6: مکانیسم عملکرد فتوکاتالیزورها در اثر تهییج نور و تولید و انتقال زوج الکترون-حفره 11
- شکل 1-7: شمایی از پتانسیل‌های احیا 20
- شکل 1-8: (a) اس تری‌آزین (b) تریس تری‌آزین به عنوان واحدهای ساختاری $g-C_3N_4$ 22
- شکل 1-9: شمای تهیه $g-C_3N_4$ با روش پلیمریزاسیون حرارتی از پیش‌ماده‌های مختلف (رنگ‌های خاکستری، آبی، سفید، قرمز و زرد به ترتیب به اتم‌های کربن، نیتروژن، هیدروژن، اکسیژن و گوگرد اشاره دارد) 22
- شکل 1-10: الگوی XRD برای $g-C_3N_4$ خالص 24
- شکل 1-11: ویژگی‌های چندگانه سطحی $g-C_3N_4$ 25

- شکل 12-1: ساختار الکترونی بدست آمده برای $g-C_3N_4$ توسط محاسبات DFT..... 26
- شکل 13-1: شماتیکی از نحوه‌ی تولید و جدایی حامل‌های بار در $g-C_3N_4$ 27
- شکل 14-1: (a) آنالیز گرماوزن‌سنجی $g-C_3N_4$ (b) مکانیسم تشکیل و تجزیه‌ی حرارتی $g-C_3N_4$ 28
- شکل 15-1: ویژگی‌های نوری $g-C_3N_4$ 29
- شکل 16-1: سینتیک جذب آلاینده‌ی متیلن بلو در سطح $g-C_3N_4$ بدست آمده از پیش‌ماده‌های مختلف..... 30
- شکل 17-1: مقایسه فعالیت فتوکاتالیزوری $g-C_3N_4$ لایه‌ای و $g-C_3N_4$ نانوصفحه‌ای..... 32
- شکل 18-1: مکانیسم پیشنهادی برای تخریب فتوکاتالیزوری تتراسایکلین هیروکلرید در سطح نانوکامپوزیت Au-Pt..... 33
- شکل 19-1: مقایسه شکاف انرژی نمونه‌های $g-C_3N_4$ و s- $g-C_3N_4$ 34
- شکل 20-1: مقایسه سطوح انرژی نیمه‌رساناهای مختلف با سطوح انرژی $g-C_3N_4$ و پتانسیل ردوکس واکنش‌های مختلف..... 35
- شکل 21-1: تشکیل (a) اتصال ناهمگون نوع I، (b) نوع II و (c) نوع III در فتوکاتالیزورهای ناهمگن برپایه‌ی $g-C_3N_4$ 36
- شکل 22-1: تشکیل (a) اتصال ناهمگن Z نیمه‌رسانا- نیمه‌رسانا (b) اتصال ناهمگن Z نیمه‌رسانا-رسانا-نیمه‌رسانا..... 37
- شکل 23-1: نحوه‌ی جدایی زوج الکترون-حفره در نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/\alpha-Fe_2O_3$ 39
- شکل 24-1: نمودار مغناطیس‌پذیری $\gamma-Fe_2O_3/g-C_3N_4$ تهیه شده در دماهای کلسینه مختلف..... 40
- شکل 25-1: فرآیند تخریب چند مرحله‌ای متیل اورانژ بر روی فتوکاتالیزور $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ 42
- شکل 26-1: مکانیسم جدایی زوج الکترون-حفره در نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/MFe_2O_4$ 43
- شکل 27-1: کاربردهای گوناگون فتوکاتالیزورهای مغناطیسی بر پایه‌ی $g-C_3N_4$ به تفکیک نوع ماده‌ی مغناطیسی..... 44
- شکل 28-1: (a) تصویر TEM نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/\alpha-Fe_2O_3-0.5$ (b) فعالیت فتوکاتالیزوری نمونه‌های تهیه شده برای کاهش Cr(VI) (c) مکانیسم پیشنهادی برای جدایی زوج الکترون-حفره و انجام واکنش فتوکاتالیزوری..... 46
- شکل 29-1: (a) الگوی XRD برای نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/\gamma-Fe_2O_3$ (b) اجراهای چرخه‌ای در 3 مرحله برای تخریب آلاینده‌ی رودامین ب در سطح $g-C_3N_4/\gamma-Fe_2O_3$ 47
- شکل 30-1: تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌ی RhB توسط نمونه‌های $g-C_3N_4$ ، Fe_3O_4 ، و $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 48
- شکل 31-1: (a) خاصیت مغناطیسی و جدایی مغناطیسی از طریق اعمال میدان خارجی برای نمونه $Ag/Fe_3O_4/g-C_3N_4$ (b) فرآیند بازیافت برای تخریب فتوکاتالیزوری تتراسایکلین بر روی نمونه $Ag/Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 49

- شکل 1-32: مکانیسم پیشنهادی برای جدایی زوج الکترون-حفره از طریق تشکیل جانکشن p-n-p..... 49
- شکل 1-33: (a) نمودار مغناطیس‌پذیری $g-C_3N_4/NiFe_2O_4$ و $NiFe_2O_4$ (b) اجرای 5 مرحله‌ای تخریب متیلن‌بلو بر روی $g-C_3N_4/NiFe_2O_4$ 50
- شکل 1-34: (a) تعداد مقالات پژوهشی چاپ شده در زمینه فتوکاتالیزورهای مغناطیسی بر پایه $g-C_3N_4$ مربوط به سال‌های 2013-2016، (b) درصد مقالات پژوهشی چاپ شده بر حسب نوع ماده‌ی مغناطیسی به کار رفته در ساختار فتوکاتالیزورهای بر پایه $g-C_3N_4/NiFe_2O_4$ 52
- شکل 2-1: شمایی از رآکتور مورد استفاده برای آزمایش‌های فتوکاتالیزوری..... 70
- شکل 3-1: الگوهای XRD نمونه‌ی $g-C_3N_4$ و نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ تهیه شده با درصد‌های وزنی مختلف از وانادات نقره با روش رفلاکس..... 75
- شکل 3-2: طیف‌های EDX برای نمونه‌های (a) $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ (2:1) و (b) $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ (60%)..... 76
- شکل 3-4: تصویر SEM به‌دست آمده برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) Ag_3VO_4 و (c) $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ (60%)..... 77
- شکل 3-5: تصویر TEM (d) $g-C_3N_4$ و (e) نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ (60%)..... 77
- شکل 3-6: (a) آنالیز TG (b) طیف‌های UV-vis DRS نمونه $g-C_3N_4$ خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده..... 79
- شکل 3-7: منحنی مغناطیس‌پذیری برای نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ (60%)..... 80
- شکل 3-8: فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده تحت تابش نور مرئی..... 81
- شکل 3-9: نمودارهای جذب برحسب طول موج برای تخریب رودامین‌ب روی (a) $g-C_3N_4$ و (b) $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ (60%)..... 82
- شکل 3-10: ثابت‌های سرعت ظاهری برای تخریب رودامین‌ب بر روی نمونه‌های مختلف..... 83
- شکل 3-11: طیف‌های PL برای نمونه‌ی $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ (2:1) و نانوکامپوزیت‌های $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ تهیه شده با درصد‌های وزنی مختلف از وانادات نقره..... 84
- شکل 3-12: اثر (a) زمان رفلاکس (b) دمای کلسینه بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ (60%) (c) الگوی XRD برای نمونه $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ (60%) قبل و بعد از کلسینه شدن در دمای 500 درجه‌ی سانتیگراد..... 85
- شکل 3-13: مکانیسم پیشنهادی برای تخریب رودامین‌ب بر روی نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4$ 87

Title and Author:	Preparation and investigation on photocatalytic activity of some novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts based on g-C ₃ N ₄ / Mitra Mousavi
Supervisor:	Prof. Aziz Habibi-Yangjeh and Dr. Davod Seifzadeh
Graduation date:	20 June 2018
Number of pages:	259

Abstract

Research Aim: Due to the limited availability of water resources and the increasing need for treatment of contaminated water, the importance of introducing and supplying materials that brings to this goal is not overlooked. In this regard, the purposes of this thesis is preparation of the nanocomposites based on g-C₃N₄ by combining it with various semiconductors to increase the ability for absorption of visible light and enhance the separation of charge carriers, solving the problem of recovery of the nanocomposites by combining them with Fe₃O₄ magnetic material and investigation photocatalytic activity of the as-prepared nanocomposites for removal of different organic and inorganic pollutants in water.

Research method: Firstly, the history of the work was studied by investigating various scientific sources. Then, the potential efficacy of photocatalysts was evaluated by the study of various articles. Afterthat, the potential of the conduction band, valence band and the probably mechanism for increasing their photocatalytic activity were investigated.

Findings: The study of the photoactivity of the as-prepared nanocomposites for removal of various organic and inorganic pollutants showed that increasing the absorption of visible light due to the existence of narrow band gap semiconductors, ability to generation of electron-hole pairs, high separation rate of the electron-hole pairs at the interface of the semiconductors, and the increasing of the specific surface area are the main reasons for the enhanced photocatalytic activity of the optimally prepared nanocomposites compared to the counterparts.

Conclusion: This thesis focuses on the facile preparation of ten types of novel magnetically separable nanocomposites with responsive range in the visible light by refluxing, calcinating, and ultrasonic irradiation methods. The structure, purity, morphology, chemical, optical, thermal, magnetic, and textural properties of the prepared samples were characterized by XRD, EDX, SEM, TEM, HRTEM, XPS, FTIR, UV-vis DRS, PL, TGA, VSM, and BET techniques. Photocatalytic activity of the nanocomposites was investigated by degradation of different cationic and anionic organic pollutants such as rhodamine B, methylene blue, methyl orange, fuchsine, and phenol and removal of inorganic pollutants such as reduction of Cr(VI) under visible-light irradiation. The degradation rate constants of pollutants over the optimal nanocomposites were higher than those of the g-C₃N₄ and g-C₃N₄/Fe₃O₄ photocatalysts. Moreover, the effects of the important parameters such as preparation time and calcination temperature were also studied. In order to evaluate the role of photogenerated reactive species in the degradation of pollutants over the nanocomposites, different scavengers such as benzoquinone, ammonium oxalate, and 2-PrOH were added to the reaction system. Finally, the potential using of the prepared photocatalysts and their recovery were investigated. It was shown that there is no significant loss in photocatalytic activity after successive runs, which implied that the nanocomposites are highly stable in the photocatalytic processes. In the future, the ability of the as-prepared nanocomposites can be studied in other fields such as CO₂ reduction, inactivation of

microorganisms such as bacteria and fungi, and hydrogen production.

Keywords: g-C₃N₄-based nanocomposite, Magnetically recoverable photocatalyst, Chemical pollutants, Photocatalytic activity.



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of Sciences

Department of Applied Chemistry

Dissertation submitted in partial fulfillment for the degree of Doctor of Philosophy

in **physical chemistry**

Preparation and investigation on photocatalytic activity of some novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts based on g-C₃N₄

By:

Mitra Mousavi

Supervisor:

Dr. Aziz Habibi-Yangjeh

Dr. Davod Seifzadeh

Advisor:

Dr. Amir Naser Shamkhali

Dr. Marjan Abedi

June 2018