



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه دکتری

(گرایش شیمی فیزیک)

# امواج فرا صوت در سنترنانو فوتونکاتالیزورهاي موثر فعال نور مرئي برای تخریب کامل آلاندنه

## های رنگی آزو و ترکیبات فلزی از محیط آبی

استاد راهنمای:

دکتر محمد حسن انتظاری

استاد مشاور:

دکتر محمد یزدان بخش

نگارش:

طیبه سلطانی

۹۲ بهمن

در این پروژه، نانو ذرات خالص فریت بیسموت به عنوان کاتالیزور فعال نور مرئی در زمانی کوتاه و دمایی پایین با امواج فرا صوت سنتز شدند و با روش های مختلف شناسایی گردیدند. این نانو ذرات با گاف انرژی دو الکترون ولت، بلورینگی بیشتر و اندازه بلوری کوچکتر نسبت به نمونه سنتز شده به روش سل-ژل داشتند. نمونه سنتز شده خاصیت فرو مغناطیسی ضعیفی در دمای اتاق داشته و دمای کوری آن ۸۳۴ درجه سانتیگراد بود که به انتقالات فازی فرو الکتریک به پارا الکتریک نسبت داده شد. تجزیه رنگ های رودامین ب، راکتیو بلک و متیلن بلو تحت تابش نور خورشید با نانو ذرات سنتز شده مطالعه گردید. شدت پیک های جذبی رنگ ها به تدریج کاهش یافته و سرانجام بعد از زمان های مشخصی ناپدید شدند. اثر پارامترهای مختلف از قبیل مقدار کاتالیزور، غلظت رنگ، pH محلول روی تجزیه رنگ ها مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نسبی رنگ ها در محلول و روی سطح کاتالیزور در زمان های مورد نظر تعیین شد و نتایج واجذبی نشان داد که رنگ ها در محلول و روی سطح کاتالیزور به طور کامل تحت شرایط به کار رفته تخریب شدند. رودامین ب و راکتیو بلک در محیط های اسیدی و بازی در مقابل اکسیداسیون نوری مقاوم بودند، اما متیلن بلو در محیط بازی تحت تابش نور خورشید از طریق فرایند اکسیداسیون نوری تخریب می شد. هم دمای جذب در تاریکی و سینتیک تجزیه نوری کاتالیزوری رنگ ها تحت تابش نور با این نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه نوری کاتالیزوری رنگ ها از سینتیک شبه مرتبه اول بر اساس مدل لانگمویر هینشل وود تعیین می کرد. درصد معدنی شدن آلاینده های رنگی با روش های مختلف از قبیل کروماتوگرافی گاز/ اسپکتروسکوپی جرم، اندازه گیری کل کربن آلی و میزان تقاضای اکسیژن شیمیایی تعیین شد. کاهش میزان تقاضای اکسیژن شیمیایی به میزان ۸۳ درصد برای متیلن بلو و کاهش کل گونه های آلی به میزان ۱۰۰ درصد برای رودامین ب نشان دهنده معدنی شدن بالای رنگ ها می باشد. علاوه بر این، پایداری کاتالیزور در طی چرخه های متوالی مورد ارزیابی قرار گرفت. هیچ کاهشی در فعالیت نوری کاتالیزوری نانو ذرات در طی پنج چرخه متوالی مشاهده نشد. مکانیسم تجزیه نوری کاتالیزوری مولکول های رنگ از طریق افزایش تله اندازه های مختلف به محلول بررسی شد. حفره نوری و رادیکال هیدروکسیل نقش مهمی به ترتیب در مکانیسم تخریب نوری کاتالیزوری و تخریب نوری داشتند. آزمایش های دیگری برای تجزیه نوری کاتالیزوری رنگ ها، تحت تابش لامپ های مختلف انجام گرفت و نتایج آن ها با آزمایش های مربوط به نور خورشید مقایسه گردید. نانو ذرات تحت تابش نور خورشید فعالیت نوری کاتالیزوری بیشتری نسبت به نور لامپ از خود نشان دادند. همچنین نانو ذرات فریت بیسموت سنتز شده با امواج فراصوت فعالیت نوری کاتالیزوری بیشتری از نانو ذرات سنتز شده به روش سل-ژل داشتند.

اکسیداسیون نوری کاتالیزوری فنتونی فنل و مشتقات آن از قبیل ۴ کلرو فنل، ۲،۴ تری کلرو فنل، بیس فنل، ۴ نیتروفنل، ۲،۴ دی نیترو فنل و ۲،۴،۶ تری نیترو فنل با نانو ذرات ناخالص فریت بیسموت سنتز شده از طریق امواج فراصوت بررسی شد. نانو ذرات ناخالص فریت بیسموت با خواص مغناطیسی مناسب به آسانی توسط آهن ربا از محلول جدا گردید. مکانیسم اکسیداسیون نوری کاتالیزوری فنتونی فنل در تاریکی و نور مورد بررسی قرار گرفت. اکسیداسیون جزئی فنل در

تاریکی و تجزیه کامل آن تحت تابش نور خورشید بعد از ۶۰ دقیقه انجام شد. رادیکال های هیدروکسیل و مولکول های اکسیژن نقش مهمی در اکسیداسیون نوری کاتالیزوری فتوونی آلاینده های مورد نظر داشتند. مکان های جدید واکنش از طریق تبدیل Fe (II) به Fe (III) روی سطح کاتالیزور ایجاد شده و مکانهای (III) در مکانیسم چرخه ای بازیابی شدند. هچنین اثر پارامترهای مختلف از قبیل غلظت های اولیه  $H_2O_2$  و فلن، کاتالیزور، pH اولیه و نمک های مختلف مطالعه گردید. تخریب کامل فلن و مشتقات آن با نانو ذرات ناخالص فربت بیسموت و با غلظت پایین  $H_2O_2$  انجام گرفت. تخریب کامل مشتقات نیترو بعد از ۳۰ دقیقه انجام گرفت در حالیکه برای سایر مشتقات مدت زمان بیشتری مورد نیاز بود.

در انتها، مطالعه نظری بر هم کنش ها و ساختارهای رادیکال هیدروکسیل و متیلن بلو با نظریه تابعی چگالی مطالعه شد. ساختارهای مختلف متیلن بلو، رادیکال هیدروکسیل و متیلن بلو- رادیکال هیدروکسیل با روش B3LYP و مجموعه پایه 6-31+G(d) بهینه شدند. محاسبات مربوط به آنالیز بار مولیکن، فرکانس، اوربیتال های پیوندی طبیعی، اوربیتال های مولکولی مرزی و آنالیز بار طبیعی انجام گرفت. به علاوه، چگالی حالت ها، اطلاعات مهمی مربوط به فرایند بر هم کنش بین متیلن بلو و رادیکال هیدروکسیل در اختیار قرار داد. نتایج مطالعات نظری وجود دو نوع بر هم کنش مختلف بین رنگ و رادیکال هیدروکسیل را تأیید می کرد. هنگامی که آنیون کلر در دورترین موقعیت نسبت به رادیکال هیدروکسیل و رادیکال هیدروکسیل در نزدیکترین موقعیت نسبت به قسمت هتروسیکل رنگ قرار گرفته بود، بر هم کنش های قوی بین رنگ و رادیکال هیدروکسیل وجود داشت. هنگامی که آنیون کلر در نزدیکترین موقعیت نسبت به رادیکال هیدروکسیل قرار داشت، پیوند هیدروژنی قوی با آن برقرار کرده و اکسیژن رادیکال با اتم گوگرد متیلن بلو پیوند ایجاد می کرد. این ترکیب جدید به عنوان پایدارترین ساختار بیشترین گاف انرژی و کمترین گشتاور دو قطبی را داشت. آنالیز بار نشان داد که بیشترین تغییرات بار بر ای اتم های اکسیژن و هیدروژن از رادیکال هیدروکسیل و کربن ۴ گوگرد ۲ و کربن ۱۰ از متیلن بلو بوده است. انرژی های مرزی محاسبه شده انتقال بار درون مولکولی را تأیید می کردند. گاف انرژی HOMO-LUMO متیلن بلو با مقادیر بعد از بر هم کنش مقایسه شد. نتایج چگالی حالت ها نشان داد که موقعیت HOMO متیلن بلو به سمت انرژی های بالاتر جابجا شده است. علاوه بر این جابجایی آبی در طیف IR برای باند جذبی اصلی رنگ به محض بر هم کنش با رادیکال هیدروکسیل مشاهده شد.

**کلید واژه ها:** امواج فراصوت، آلاینده های آلی، برهم کنش، نانو کاتالیزور، معدنی شدن

## بخش اول (مقدمه)

### فصل اول: امواج فراصوت و کاربردها

۱. مقدمه .....	۳
۱-۱. امواج فراصوت و پدیده های بین سطحی .....	۳
۱-۱-۱. اثر امواج فراصوت بر فرایندهای جذب .....	۳
۱-۱-۲. اثر امواج فراصوت بر فرایندهای واجذب .....	۴
۲-۱. امواج فراصوت و فناوری نانو .....	۴
۲-۱-۱. سنتز ذرات نانو .....	۵
۲-۱-۲-۱. فلزات .....	۵
۲-۱-۲-۲-۱. اکسیدهای فلزی .....	۸
۲-۱-۲-۲-۱. نانوکربنها .....	۸
۲-۱-۲-۲-۱. پوشش دهی سطوح با ذرات نانومتری .....	۹
۲-۱-۲-۲-۱. پراکنده ساختن ذرات نانو و افزایش بازدهی نانو کاتالیزورها .....	۹
۲-۱-۲-۲-۱. متبلور شدن مواد نانو .....	۱۰

### فصل دوم: نانوکاتالیزورهای زیست محیطی

۲. مقدمه .....	۱۲
۱-۲. فناوری نانو و محیط زیست .....	۱۲
۲-۲. نانو کاتالیزورها .....	۱۲
۲-۲-۱. نیمه رساناهای .....	۱۲
۲-۲-۱-۱. نظریه نوار جامد .....	۱۲
۲-۲-۱-۲-۱. انواع سطوح انرژی .....	۱۴
۲-۲-۱-۲-۲-۱. سطوح انرژی یک اتم مجزا و اتم در یک جامد .....	۱۴
۲-۲-۱-۲-۲-۱. انواع سطوح انرژی در جامدات .....	۱۵
۲-۲-۱-۲-۲-۱. سطوح انرژی در نیمه رساناهای .....	۱۶

فهرست فصول

۱۷	۳-۲-۲. انواع نیمه رساناها.....
۱۷	۱-۳-۱-۲-۲. نیمه رساناهای ذاتی .....
۱۷	۲-۳-۱-۲-۲. نیمه رساناهای غیر ذاتی .....
۱۸	۴-۱-۲-۲. اثرات محدود کننده کوانتومی در نیمه رساناها .....
۲۰	۵-۱-۲-۲. روش های تعیین گاف انرژی.....
۲۰	۱-۵-۱-۲-۲. روش تاوک .....
۲۱	۲-۵-۱-۲-۲. روش تعیین طول موج آستانه جذب .....
۲۲	۳-۵-۱-۲-۲. روش چهار پروب.....
۲۳	۴-۵-۱-۲-۲. روش استفاده از فرمول براس.....
۲۳	۵-۱-۲-۲. کاربرد نیمه رساناها در حذف آلاینده ها .....
۲۴	۲-۲-۲. نانو ذرات مغناطیسی.....
۲۴	۱-۲-۲-۲. منشأ خواص مغناطیسی.....
۲۴	۲-۲-۲-۲. مغناطیس در نانو ذرات مغناطیسی و نانو ذرات توده ای .....
۲۵	۳-۲-۲-۲-۲. طبقه بندی مواد مغناطیس .....
۲۵	۱-۳-۲-۲-۲. دیا مغناطیس .....
۲۵	۲-۳-۲-۲-۲. پارا مغناطیس .....
۲۶	۳-۳-۲-۲-۲. فرو مغناطیس.....
۲۶	۴-۳-۲-۲-۲. فری مغناطیس .....
۲۷	۵-۳-۲-۲-۲. آنتی فرو مغناطیسی .....
۲۷	۴-۲-۲-۲-۲. هیسترزیس یا پسماند مغناطیسی در مواد فرو مغناطیس .....
۲۹	۱-۴-۲-۲-۲. تأثیر بلوهه های مغناطیسی در پسماند مغناطیسی .....
۲۹	۵-۲-۲-۲-۲. کاربرد مواد مغناطیس در حذف آلاینده ها .....
۳۰	۳-۲-۲-۲. پروسکایتها.....
۳۰	۱-۳-۲-۲-۲. ساختارهای بلوری .....
۳۲	۱-۱-۳-۲-۲-۲. ساختارهای غیر استوکیومتری .....
۳۲	۱-۱-۱-۳-۲-۲-۲. عامل تحمل .....
۳۲	۲-۳-۲-۲-۲. خواص پروسکایت ها .....
۳۳	۱-۲-۳-۲-۲-۲. پیزو الکتریک .....
۳۳	۲-۲-۳-۲-۲-۲. پیرو الکتریک .....
۳۳	۳-۲-۳-۲-۲-۲. فروالکتریک .....
۳۴	۴-۲-۳-۲-۲-۲-۲. خواص مغناطیسی .....
۳۴	۳-۲-۳-۲-۲-۲-۲-۲. انتقال های نوری .....

## نمرت فصل

۳۵.....	۱. عوامل مؤثر بر روی گاف انرژی در پروسکایتها.....	۲-۲-۳-۳-۲-۱
۳۵.....	۱-۱-۳-۳-۲-۲. الکترونگاتیوی فلزات .....	۲
۳۵.....	۲-۱-۳-۳-۲-۲. جانشینی کاتیونها .....	۲
۳۶.....	۴-۳-۲-۲. نقش پروسکایت هادر حذف آلاینده ها .....	۲
۳۷.....	۱-۴-۳-۲-۲. نقش پروسکایت هادر جذب آلاینده ها .....	۲
۳۷.....	۲-۴-۳-۲-۲. نقش پروسکایت هادر تخریب نوری آلایندها.....	۲
۳۷.....	۵-۳-۲-۲. فریت بیسموت .....	۲
۳۸.....	۱-۵-۳-۲-۲. ساختارهای بلوری .....	۲
۳۸.....	۲-۵-۳-۲-۲. خواص الکتریکی و مغناطیسی .....	۲
۳۹.....	۳-۵-۳-۲-۲. خواص مغناطیسی در حالت توده و نانو .....	۲
۴۰.....	۴-۵-۳-۲-۲. خواص نوری .....	۲
۴۰.....	۵-۵-۳-۲-۲. گاف انرژی در حالت توده و نانو .....	۲

## فصل سوم: آلاینده‌های رگنی آزو و بررسی حذف آنها

۴۲.....	۳. مقدمه .....	
۴۲.....	۱-۳. رنگ های آزو .....	
۴۴.....	۱-۱-۳. رنگ های آزو و کاربردها.....	
۴۴.....	۲-۱-۳. اهمیت حذف رنگ های آزو.....	
۴۵.....	۳-۱-۳. روش های حذف رنگ های آزو .....	
۴۶.....	۱-۳-۱-۳. روش های زیستی و محدودیتها .....	
۴۷.....	۲-۳-۱-۳. روش های فیزیکی و شیمیایی .....	
۴۷.....	۱-۲-۳-۱-۳. جذب سطحی .....	
۴۸.....	۱-۱-۲-۳-۱-۳. جذب شیمیایی .....	
۴۸.....	۲-۱-۲-۳-۱-۳. جذب فیزیکی .....	
۴۹.....	۳-۱-۲-۳-۱-۳. تفاوت‌های جذب فیزیکی و شیمیایی .....	
۴۹.....	۲-۲-۳-۱-۳. محدودیتهای روش های فیزیکی و شیمیایی .....	
۵۰.....	۳-۱-۳-۱-۳. روش های اکسایش پیشرفته .....	
۵۰.....	۱-۳-۳-۱-۳. فنتون .....	
۵۰.....	۱-۱-۳-۳-۱-۳. فنتون $(Fe^{2+}, H_2O_2)$ .....	
۵۱.....	۲-۱-۳-۳-۱-۳. فنتون و معایب .....	

## نمرت فصل

۵۱.....	۲-۳-۳-۱-۳	امواج فراصوت
۵۲.....	۳-۳-۳-۱-۳	اکسایش نوری
۵۴.....	۳-۳-۱-۳	اکسایش نوری کاتالیزوری
۵۴.....	۱-۴-۳-۱-۳	کاتالیزور فعال نوری (نیمه رساناها)
۵۴.....	۱-۱-۴-۳-۱-۳	دی اکسید تیتانیم
۵۵.....	۱-۱-۱-۴-۳-۱-۳	محدودیت ها
۵۵.....	۲-۱-۱-۴-۳-۱-۳	حذف محدودیت ها
۵۸.....	۲-۴-۳-۳-۱-۳	گونه های فعال رادیکالی
۵۹.....	۳-۴-۳-۱-۳	مراحل تخریب نوری کاتالیزوری
۶۱.....	۴-۳-۱-۳	مکانیسم های تخریب رنگ های آزو
۶۱.....	۱-۴-۳-۱-۳	حساس سازی نوری کاتالیزوری رنگ
۶۲.....	۲-۴-۴-۳-۱-۳	تخرب نوری کاتالیزوری رنگ
۶۲.....	۱-۲-۴-۳-۱-۳	بررسی مکانیسم فرایند تجزیه نوری کاتالیزوری
۶۴.....	۱-۱-۲-۴-۳-۱-۳	روش های تجربی
۶۴.....	۲-۱-۲-۴-۳-۱-۳	روش های نظری
۶۴.....	۳-۳-۱-۳	سینتیک تخریب نوری کاتالیزوری
۶۴.....	۱-۵-۴-۳-۱-۳	مدل لانگمویر-هینشل وود

# بخش دوم (تجربی)

## فصل اول: دستگاه ها، روش ها، مواد

۶۹	۱-۱. دستگاهها.....
۶۹	۱-۱-۱. دستگاه فرراصوت.....
۶۹	۱-۲-۱-۱. همزن مغناطیسی.....
۶۹	۱-۳-۱-۱. شیکر چرخشی.....
۶۹	۱-۴-۱-۱. آون.....
۶۹	۱-۵. کوره حرارتی.....
۶۹	۱-۶. دستگاه (FT_IR).....
۶۹	۱-۷. دستگاه (XRD).....
۶۹	۱-۸. دستگاه (DRS UV-Vis).....
۶۹	۱-۹. دستگاه (TEM).....
۷۰	۱-۱۰. دستگاه (SEM).....
۷۰	۱-۱۱. دستگاه (VSM).....
۷۰	۱-۱۲. دستگاه (DTA-TGA).....
۷۰	۱-۱۳. دستگاه (UV-Vis ).....
۷۰	۱-۱۴. pH متر.....
۷۰	۱-۱۵. دستگاه (GC-MS).....
۷۰	۱-۱۶. دستگاه (TOC).....
۷۰	۱-۱۷. لامپ.....
۷۱	۲-۱. روش ها .....
۷۱	۲-۲-۱. روش دی کرومات .....
۷۱	۲-۲-۲-۱. تعیین بار سطح کاتالیزور .....
۷۲	۲-۲-۳-۱. تعیین منحنی های استاندارد.....
۷۴	۴-۲-۱. آزمایش ها ی واجذبی.....
۷۴	۵-۲-۱. تنظیمات pH.....
۷۴	۶-۲-۱. آزمایش ها ی نوری کاتالیزوری .....
۷۴	۷-۲-۱. تنظیمات دمای واکنش.....

## نمرت فصل

۷۴.....	۸-۲-۱. تشخیص واسطه ها.
۷۵.....	۱-۳. مواد شیمیایی

## فصل دوم: سنتز شناسایی نانوذرات فریت-بیسموت

۷۷.....	۲. مقدمه.
۷۷.....	۱-۲. سنتز فریت بیسموت به روش امواج فرماصوت.
۷۷.....	۱-۱-۲. آنالیز حرارتی زیروژل.
۷۸.....	۱-۲-۱-۲. اثر دماهای کلسینه روی زیروژل.
۷۸.....	۱-۲-۱-۲. طیف FT-IR
۷۹.....	۲-۲-۱-۲. نتایج XRD
۸۰.....	۳-۱-۲. شناسایی نانوذرات.
۸۰.....	۱-۳-۱-۲. طیف FT-IR
۸۱.....	۲-۳-۱-۲. الگوی XRD
۸۲.....	۳-۳-۱-۲. طیف DRS UV-Vis
۸۳.....	۴-۳-۱-۲. آنالیز TEM
۸۴.....	۵-۳-۱-۲. آنالیز SEM
۸۴.....	۶-۳-۱-۲. آنالیز VSM
۸۵.....	۷-۳-۱-۲. آنالیز DTA-TGA
۸۶.....	۴-۱-۲. اثر پارامترهای مختلف روی سنتز نانوذرات.
۸۶.....	۱-۴-۱-۲. دمای اولیه.
۸۷.....	۲-۴-۱-۲. زمان امواج دهی.
۸۸.....	۱-۲-۴-۱-۲. مشخصات نانوذرات سنتز شده در ۱۰ دقیقه.
۸۹.....	۲-۲-۴-۱-۲. مشخصات نانوذرات سنتز شده در ۱۵ دقیقه.
۹۰.....	۳-۴-۱-۲. دمای کلسینه.
۹۰.....	۱-۳-۴-۱-۲. الگوی XRD
۹۱.....	۲-۳-۴-۱-۲. طیف DRS UV-Vis
۹۲.....	۳-۴-۱-۲. آنالیز VSM
۹۳.....	۲-۲. سنتز فریت بیسموت به روش سل-ژل.
۹۵.....	۳-۲. نتیجه گیری

## فصل سوم: تخریب کامل فوتوكاتالیزوری رودمین ب بافیرت. میسوت سنتز شده با امواج فرا صوت

۹۷	۳. مقدمه.....
۹۷	۱-۳. بررسی فعالیت کاتالیزور.....
۹۸	۲-۳. بررسی حذف RhB با نور خورشید.....
۹۸	۱-۲-۳. مقایسه حذف RhB با نانو ذرات سنتز شده با امواج فراصوت و سل-ژل.....
۹۹	۲-۲-۳. حذف RhB با نانو ذرات سنتز شده با امواج فراصوت .....
۹۹	۱-۲-۲-۳. pH محلول.....
۱۰۱	۲-۲-۲-۳. هم دمای جذب .....
۱۰۲	۳-۲-۲-۳. تخریب نوری کاتالیزوری .....
۱۰۲	۱-۳-۲-۲-۳. حذف بعد از پیش تعادل در تاریکی.....
۱۰۲	۱-۱-۳-۲-۲-۳. طیف UV-Vis.....
۱۰۴	۲-۱-۳-۲-۲-۳. واجذبی گونه ها.....
۱۰۵	۳-۱-۳-۲-۲-۳. مکانیسم حذف.....
۱۰۵	۴-۱-۳-۲-۲-۳. حذف TOC.....
۱۰۶	۲-۳-۲-۲-۳. حذف بدون پیش تعادل در تاریکی.....
۱۰۶	۴-۲-۲-۳. سیستیک تخریب نوری کاتالیزوری .....
۱۰۹	۵-۲-۲-۳. پایداری کاتالیزور.....
۱۱۰	۶-۲-۲-۳. مکانیسم تخریب .....
۱۱۰	۱-۶-۲-۲-۳. غیاب کاتالیزور.....
۱۱۰	۲-۶-۲-۲-۳. در حضور کاتالیزور با استفاده از تله اندازها.....
۱۱۳	۷-۲-۲-۳. شناسایی واسطه ها.....
۱۱۳	۱-۷-۲-۲-۳. طیف سنجی IR .....
۱۱۵	۲-۷-۲-۲-۳. آنالیز GC-MS .....
۱۱۶	۸-۲-۲-۳. مسیر تخریب نوری کاتالیزوری .....
۱۱۸	۳-۳. بررسی حذف RhB با لامپ ۳۰۰ و ۵۰۰ وات (تخرب نوری کاتالیزوری) .....
۱۱۸	۱-۳-۳. لامپ ۳۰۰ وات.....
۱۱۸	۱-۱-۳-۳. طیف UV-Vis .....
۱۲۰	۲-۳-۳. لامپ ۵۰۰ وات.....
۱۲۰	۱-۲-۳-۳. طیف UV-Vis .....
۱۲۰	۲-۲-۳-۳. شناسایی واسطه ها.....

## نفرت فصل

۱۲۰.....	۳-۳-۲-۲-۱. آنالیز GC-MS
۱۲۲.....	۳-۴. مقایسه نتایج حذف RhB با نور خورشید و لامپ
۱۲۳.....	۳-۵. نتیجه گیری

## فصل چهارم: تخریب کامل فتوکاتالیزوری راکتیوبلک با فریت سیمومت سنتز شده با امواج فراصوت

۱۲۵.....	۴. مقدمه
۱۲۶.....	۴-۱. بررسی فعالیت کاتالیزور
۱۲۶.....	۴-۲. بررسی حذف RB5 با نور خورشید
۱۲۶.....	۴-۳. مقایسه حذف RB5 با نانو ذرات سنتز شده با امواج فراصوت و روش سل-ژل
۱۲۷.....	۴-۴. حذف RB5 با نانوذرات سنتز شده با امواج فراصوت
۱۲۷.....	۴-۵. مقدار کاتالیزور
۱۲۹.....	۴-۶. pH اولیه محیط
۱۳۱.....	۴-۷. تخریب نوری کاتالیزوری در محیط اسیدی
۱۳۲.....	۴-۸. واجذبی گونه ها
۱۳۲.....	۴-۹. تخریب نوری کاتالیزوری در محیط بازی
۱۳۳.....	۴-۱۰. واجذبی گونه ها
۱۳۴.....	۴-۱۱. تغییرات pH محلول
۱۳۵.....	۴-۱۲. هم دمای جذب در تاریکی
۱۳۷.....	۴-۱۳. سیستیک تخریب نوری کاتالیزوری
۱۳۷.....	۴-۱۴. تأثیر غلظت اولیه
۱۳۸.....	۴-۱۵. واجذبی نمونه ها
۱۳۹.....	۴-۱۶. مدل لانگمویر-هینشل وود
۱۴۰.....	۴-۱۷. سرعت اولیه تخریب
۱۴۱.....	۴-۱۸. تعیین پارامترهای معادله لانگمویر هینشل وود
۱۴۲.....	۴-۱۹. مقایسه بین ثابت‌های جذب در تاریکی و نور
۱۴۳.....	۴-۲۰. مکانیسم تخریب
۱۴۳.....	۴-۲۱. در غیاب کاتالیزور
۱۴۳.....	۴-۲۲. در حضور کاتالیزور و با استفاده از تله اندازها
۱۴۵.....	۴-۲۳. نقش عوامل اکسنده

## نمرت فصل

۱۴۵	۱-۹-۲-۲-۴	۱. در حضور کاتالیزور.....
۱۴۶	۲-۹-۲-۲-۴	۲. در غیاب کاتالیزور.....
۱۴۶	۱-۲-۹-۲-۲-۴	۱. غیاب اکسیده.....
۱۴۷	۲-۲-۹-۲-۲-۴	۲. عامل اکسیده.....
۱۴۸	۱۰-۲-۲-۴	۱۰. پایداری کاتالیزور.....
۱۴۹	۴-۴	۳. بررسی حذف راکتیوبلک با لامپ.....
۱۴۹	۱-۳-۴	۱. سیستمیک تخریب نوری کاتالیزوری.....
۱۴۹	۴-۴	۱. مدل لانگمویر- هینشل وود.....
۱۴۹	۱-۱-۳-۴	۱. ثابت سرعت شبه مرتبه اول.....
۱۵۱	۱-۱-۳-۴	۲. تعیین پارامترهای لانگمویر هینشل وود برای شدتهای مختلف لامپ.....
۱۵۲	۱-۱-۳-۴	۳. رابطه بین شدت لامپ و ثابت‌های لانگمویر هینشل وود.....
۱۵۵	۴-۴	۴. نتیجه گیری.....

## فصل پنجم: تخریب نوری و تخریب نوری کاتالیزوری تیلن بلوبافریت. میکوت سنتز شده با امواج فرآصوت

۱۵۷	۵. مقدمه.....	
۱۵۸	۱-۵	۱. تخریب نوری MB.....
۱۵۸	۱-۱-۵	۱. اثر pH.....
۱۵۸	۱-۱-۱-۵	۱. تاریکی.....
۱۵۸	۲-۱-۱-۵	۲. تحت تابش نور خورشید.....
۱۵۹	۲-۱-۱-۵	۲. تخریب نوری در محیط بازی.....
۱۵۹	۱-۲-۱-۵	۱. طیف UV-Vis.....
۱۶۰	۲-۲-۱-۵	۲. تغییرات pH اولیه در حین تخریب.....
۱۶۱	۳-۲-۱-۵	۳. مکانیسم تخریب نوری.....
۱۶۲	۴-۲-۱-۵	۴. نقش گونه های رادیکالی در تخریب نوری MB.....
۱۶۳	۲-۵	۲. تخریب نوری کاتالیزوری MB.....
۱۶۳	۱-۲-۵	۱. ارزیابی فعالیت.....
۱۶۴	۲-۲-۵	۲. میزان کاتالیزور.....
۱۶۵	۳-۲-۵	۳. اثر pH.....
۱۶۶	۴-۲-۵	۴. تخریب نوری کاتالیزوری در محیط اسیدی.....
۱۶۶	۱-۴-۲-۵	۱. طیف UV-Vis.....

## نمرت فصل

۱۶۷	۲-۴-۲-۵. پایداری کاتالیزور.....
۱۶۸	۳-۴-۲-۵. مکانیسم تخریب نوری کاتالیزوری .....
۱۶۸	۴-۴-۲-۵. کاهش COD در محیط اسیدی .....
۱۶۹	۵-۴-۲-۵. هم دماهای جذب.....
۱۶۹	۱-۵-۴-۲-۵. اثر pH .....
۱۷۱	۲-۵-۴-۲-۵. اثر دما.....
۱۷۲	۴-۶-۲-۵. سیستیک تخریب نوری کاتالیزوری .....
۱۷۲	۱-۴-۶-۲-۵. اثر غلظت اولیه MB .....
۱۷۳	۲-۶-۴-۲-۵. مدل لانگمویر هینشل وود .....
۱۷۵	۳-۵. نتیجه گیری.....

## فصل ششم: بررسی حذف ترکیبات فلی

۱۷۷	۶. مقدمه.....
۱۷۹	۱-۶. بررسی فعالیت کاتالیزور .....
۱۷۹	۲-۶. مقایسه فعالیت نانو ذرات خالص و ناخالص BFO برای حذف فنل .....
۱۸۰	۳-۶. تخریب فنل در تاریکی و تحت تابش نور خورشید.....
۱۸۱	۱-۳-۶. فنل و $H_2O_2$ .....
۱۸۱	۲-۳-۶. فنل و کاتالیزور .....
۱۸۱	۳-۳-۶. فنل، کاتالیزور و $H_2O_2$ .....
۱۸۱	۱-۳-۳-۶. اثر مقدار کاتالیزور.....
۱۸۱	۱-۳-۳-۶. تاریکی.....
۱۸۱	۱-۳-۳-۶. تحت تابش نور خورشید.....
۱۸۲	۲-۳-۳-۶. اثر مقدار $H_2O_2$ .....
۱۸۳	۳-۳-۳-۶. اثر pH .....
۱۸۴	۴-۳-۳-۶. اثر غلظت اولیه .....
۱۸۵	۴-۶. تخریب نوری کاتالیزوری فنتون تحت شرایط بهینه شده.....
۱۸۷	۱-۴-۶. طیف UV-Vis .....
۱۸۷	۱-۱-۴-۶. غیاب کاتالیزور .....
۱۸۷	۲-۱-۴-۶. حضور کاتالیزور .....
۱۸۷	۱-۲-۱-۴-۶. تاریکی.....

## فهرست فصول

۱۸۷.....	۱-۴-۶. تحت تابش نور خورشید.....
۱۸۸ .....	۶-۴-۶. مکانیسم تخرب احتمالی.....
۱۸۸.....	۶-۲-۴-۱. تاریکی.....
۱۸۹.....	۶-۲-۴-۲. تحت تابش نور خورشید.....
۱۹۱.....	۶-۴-۳-۲. تأیید مکانیسم پیشنهاد شده .....
۱۹۲.....	۶-۵. اثر پذیرنده های الکترونی مختلف .....
۱۹۵.....	۶-۶. اثر نمکهای مختلف .....
۱۹۹.....	۶-۷. حذف مشتقات فنل .....
۲۰۱.....	۶-۸. نتیجه گیری.....

## بخش سوم: نظری

### اندکنش رادیکال هیدروکسیل با تیلن بلو

۲۰۴.....	۱. مقدمه .....
۲۰۴.....	۱-۱. جزئیات محاسبات .....
۲۰۵.....	۱-۲. بحث و نتیجه گیری .....
۲۰۶.....	۱-۲-۱. ساختارهای مولکولی MB
۲۰۶.....	۱-۱-۲-۱. سیستم MB
۲۰۹.....	۲-۱-۲-۱. سیستم (MB/OH <sup>•</sup> )
۲۰۹.....	۱-۲-۱-۲-۱. انواع پیکر بندهای پایدار شده (MB/OH <sup>•</sup> )
۲۱۱.....	۲-۲-۱-۲-۱. بررسی ویژگی های سیستمهای پایدار شده (MB/OH <sup>•</sup> )
۲۱۲.....	۳-۲-۱-۲-۱. ترکیب جدید (MB/OH <sup>•</sup> )
۲۱۳.....	۳-۱-۲-۱. اوربیتال های مرزی در سیستم (MB/OH <sup>•</sup> )
۲۱۵.....	۴-۱-۲-۷. تحلیل طیفی IR
۲۱۶.....	۵-۱-۲-۱. انتقال بار
۲۱۹.....	۱-۱-۲-۱. اثر برهم کش روی چگالی انرژی حالت ها
۲۲۱.....	۱-۳. نتیجه گیری
<hr/>	
۲۲۲.....	نیچه کری
۲۲۵.....	منابع و مراجع
۲۴۶.....	پوست

## بخش اول (مقدمه)

## فصل اول: امواج فراصوت و کاربردها

..... ۴	شكل ۱-۱. اثر امواج فراصوت روی فرایند جذب
..... ۷	..... شکل ۲-۱. تصاویر TEM نانومیله های طلای سنتز شده با امواج فراصوت
..... ۹	..... شکل ۳-۱. شماتیکی از نقش امواج فراصوت در تشکیل نانوتیوبهای کربن

## فصل دوم: نانوکاتالیزورها و زیست محیطی

..... ۱۵	..... شکل ۱-۲. سطح مجزای حالتها اتمی در یک اتم مجزا و اتم در یک جامد
..... ۱۶	..... شکل ۲-۲. ساختار نواری انواع جامدات
..... ۱۸	..... شکل ۳-۲. وابستگی گاف انرژی به ابعاد نانوذرات
..... ۱۹	..... شکل ۴-۲. نمودار ترازهای انرژی برای یک ذره کروی
..... ۲۰	..... شکل ۵-۲. مسیر انتقال الکترون برای انتقال های مستقیم و غیر مستقیم در نیمه رساناها
..... ۲۱	..... شکل ۶-۲. تعیین گاف انرژی
..... ۲۲	..... شکل ۷-۲. تنظیمات چهار پروب برای اندازه گیری گاف انرژی نیمه رسانا
..... ۲۳	..... شکل ۸-۲. نمودار تعیین گاف انرژی
..... ۲۶	..... شکل ۹-۲. طبقه بندی رفتار مغناطیسی مواد الف: پارامغناطیس، ب: فرو مغناطیس، ج: فری مغناطیس د: آنتی فرو مغناطیس
..... ۲۸	..... شکل ۱۰-۲. حلقه پسماند در مواد فرو مغناطیس
..... ۲۹	..... شکل ۱۱-۲. تأثیر بلوکه های میدانی در ایجاد پسماند مغناطیسی
..... ۳۰	..... شکل ۱۲-۲. اسکلت ساختاری اکسید پروسکایت
..... ۳۱	..... شکل ۱۳-۲. ساختار ایده آل پروسکایت
..... ۳۲	..... شکل ۱۴-۲. خواص مختلف پروسکایتها
..... ۳۵	..... شکل ۱۵-۲. تغییرات گاف انرژی برای انواع فلزات واسطه با الکترونگاتیوبهای مختلف
..... ۳۸	..... شکل ۱۶-۲. سلول واحد BFO در بالا (سمت چپ) و زیر (سمت راست) دمای کوری
..... ۳۹	..... شکل ۱۷-۲. حلقه پسماند BFO در دمای K ۳۰۰
..... ۴۹	..... شکل ۱۸-۲. حلقه های پسماند مغناطیسی BFO با اندازه های مختلف حالتها میکرو

شکل ۱۹-۲. طیف DRS UV-Vis نانوذرات BFO، نمودار داخلی مربوط به گاف انرژی است. .... ۴۰  
شکل ۲۰-۲. طیف DRS UV-Vis ذرات BFO با اندازه های متفاوت، نمودار داخلی رابطه بین گاف انرژی و اندازه ذرات را نشان می دهد. .... ۴۱

## فصل سوم: آلاندۀ های رنگی آزو و بررسی حذف

شکل ۱-۳. پدیده جذب سطحی ..... ۴۷  
شکل ۲-۳. بر هم کنشهای شیمیایی و فیزیکی بین سطح و اتم ها ..... ۴۸  
شکل ۳-۳. روش های مختلف فعال سازی ذرات  $TiO_2$  ..... ۵۷  
شکل ۴-۳. نمودار واکنش نوری کاتالیزوری با سطح نیمه رسانا ..... ۶۰  
شکل ۵-۳. مکانیسم حساس سازی نوری رنگ ..... ۶۳

## بخش دوم (تجربی)

### فصل اول: دستگاه‌ها، روش‌ها، مواد

۷۱	شكل ۱-۱. منحنی pH انتهایی در مقابل pH اولیه برای تعیین $pH_{pzc}$
۷۲	شكل ۱-۲. منحنی استاندارد RhB (pH=2.5)
۷۲	شكل ۱-۳. منحنی استاندارد RB5 (pH=2.5)
۷۳	شكل ۱-۴. منحنی استاندارد RB5 (pH=10.5)
۷۳	شكل ۱-۵. منحنی استاندارد MB (pH=2.5)

### فصل دوم: سنتروشناسی نانوذرات فریت-سیمومت

۷۷	شكل ۲-۱. مراحل تشکیل BFO، الف: محلول، ب: سل، ج: زیروژل، د: BFO
۷۸	شكل ۲-۲. آنالیز حرارتی وزنی زیروژل سنتز شده با امواج فرا صوت
۷۹	شكل ۲-۳. طیف FT-IR پودر زیروژل خشک شده در دماهای مختلف برای یک ساعت
۸۰	شكل ۲-۴. الگوی XRD پودر زیروژل خشک شده در دماهای مختلف به مدت یک ساعت
۸۱	شكل ۲-۵. طیف FT-IR نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت
۸۲	شكل ۲-۶. الگوی XRD نمونه BFO سنتز شده با امواج فرا صوت
۸۳	شكل ۲-۷. طیف UV-Vis DRS نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت، نمودار داخلی مربوط به محاسبه گاف انرژی می باشد
۸۳	شكل ۲-۸. تصویر TEM نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت
۸۴	شكل ۲-۹. تصویر SEM نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت
۸۵	شكل ۲-۱۰. حلقه پسماند نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت
۸۵	شكل ۲-۱۱. آنالیز DTA-TGA نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت
۸۶	شكل ۲-۱۲. الگوی XRD نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت در دمای اولیه ۷۰ درجه سانتیگراد
۸۷	شكل ۲-۱۳. الگوی XRD نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت در زمان های متفاوت
۸۸	شكل ۲-۱۴. تصاویر TEM نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت در ۱۰ دقیقه ب: توزیع اندازه نانوذرات

شکل ۲-۱۵. طیف DRS UV-Vis نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت در ۱۰ دقیقه. نمودار داخلی مربوط به محاسبه گاف انرژی می باشد.....	۸۹
شکل ۲-۱۶. تصاویر TEM نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت در ۱۵ دقیقه، ب:توزيع اندازه نانوذرات.....	۸۹
شکل ۲-۱۷. طیف DRS UV-Vis نانو ذرات BFO سنتز شده با امواج فرا صوت در ۱۵ دقیقه، نمودار داخلی مربوط به محاسبه گاف انرژی می باشد.....	۹۰
شکل ۲-۱۸. الگوی XRD نمونه کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت نیم ساعت.....	۹۱
شکل ۲-۱۹. طیف DRS UV-Vis نانو کامپوزیت سنتز شده با امواج فرا صوت در ۵ دقیقه. نمودار داخلی مربوط به محاسبه گاف انرژی می باشد.....	۹۲
شکل ۲-۲۰. حلقه پسماند نانو کامپوزیت سنتز شده با امواج فرا صوت در ۵ دقیقه.....	۹۳
شکل ۲-۲۱. الگوی XRD نمونه سنتز شده به روش سل-ژل.....	۹۴

## فصل سوم: تخریب کامل فتوکاتالیزوری رودامین ب با فریت-سیموت سنتز شده با امواج فرا صوت

شکل ۳-۱. مقایسه حذف RhB با BFO سنتز شده با امواج فرا صوت و سل-ژل..... ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.5$ , dosage of catalyst = $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , temperature = $28\text{--}32^\circ\text{C}$ )	۹۹
شکل ۳-۲. اثر pH روی تخریب نوری RhB ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , dosage of catalyst = $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , temperature = $28\text{--}32^\circ\text{C}$ )	۱۰۰
شکل ۳-۳. ساختارهای RhB در محیط های الف: اسیدی، ب: بازی.....	۱۰۰
شکل ۳-۴. مدل لانگمویر..... ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.5$ , dosage of catalyst = $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , temperature = $28\text{--}32^\circ\text{C}$ )	۱۰۲
شکل ۳-۵. (a): طیف UV-Vis RhB رنگ بعد از پیش تعادل در تاریکی، (b): تغییرات رنگ RhB و BFO قبل و بعد از تابش (d): تغییرات غلظت روی سطح و در محلول بر اثر زمان، (e): TOC محلول..... ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.5$ , dosage of catalyst = $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , temperature = $28\text{--}32^\circ\text{C}$ )	۱۰۳
شکل ۳-۶. نتایج FT-IR نانو ذرات BFO	۱۰۵
شکل ۳-۷. طیف UV-Vis تخریب نوری کاتالیزوری RhB بدون پیش تعادل در تاریکی..... ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.5$ , dosage of catalyst = $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , temperature = $28\text{--}32^\circ\text{C}$ )	۱۰۶
شکل ۳-۸. سینتیک تخریب نوری BFO با غلظت های مختلف RhB ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.5$ , dosage of catalyst = $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , temperature = $28\text{--}32^\circ\text{C}$ )	۱۰۷
شکل ۳-۹. طیف UV-Vis محلول RhB ( $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.5$ , dosage of catalyst = $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , temperature = $28\text{--}32^\circ\text{C}$ )	۱۰۸

- شکل ۳-۱۰. تخریب نوری کاتالیزوری RhB در چرخه های متناوب روی نانو ذرات BFO (C<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>, pH<sub>initial</sub> = 2.5, dosage of catalyst = 0.5 g L<sup>-1</sup>, temperature= 28–32 °C)  
 شکل ۳-۱۱. طیف FT-IR نانو ذرات BFO در چرخه های متناوب.....  
 شکل ۳-۱۲. اثر تله اندازه های مختلف روی تخریب نوری نانو ذرات BFO (C<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>, pH<sub>initial</sub> = 2.5, dosage of catalyst = 0.5 g L<sup>-1</sup>, temperature= 28–32 °C)  
 شکل ۳-۱۳. نمودار شماتیکی تخریب نوری کاتالیزوری RhB روی نانوذرات BFO.....  
 شکل ۳-۱۴. طیف IR رنگ RhB قبل و بعد از تخریب.....  
 شکل ۳-۱۵. نتایج GC واسطه های به دست آمده از تخریب نوری کاتالیزوری RhB بعد از ۳۵ دقیقه تابش ..  
 شکل ۳-۱۶. مکانیسم پیشنهاد شده برای تخریب نوری کاتالیزوری RhB .....  
 شکل ۳-۱۷. طیف UV-Vis رنگ RhB با لامپ ۳۰۰ وات ، تصویر حاشیه: تغییرات رنگ محلول RhB در فواصل زمانی مختلف تحت تابش نور لامپ.....  
 شکل ۳-۱۸. (C<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>, pH<sub>initial</sub> = 2.5, dosage of catalyst = 0.5 g L<sup>-1</sup>, temperature= 28–32 °C)  
 شکل ۳-۱۹. تغییرات λ<sub>max</sub> محلول RhB در فواصل زمانی مختلف تحت تابش نور لامپ.....  
 شکل ۳-۲۰. تبدیل شدن RhB به Rh .....  
 شکل ۳-۲۱. طیف UV-Vis رنگ RhB تحت تابش نور لامپ ۵۰۰ وات.....  
 شکل ۳-۲۲. نتایج GC واسطه های به دست آمده از تخریب نوری کاتالیزوری RhB تحت تابش لامپ ۵۰۰ وات  
 شکل ۳-۲۳. تغییرات رنگ محلول RhB در فواصل زمانی مختلف تحت تابش نور لامپ ۵۰۰ وات.....

## فصل چهارم: تخریب کامل فون کاتالیزوری راکتیو بلک با فریت-سیموت سنتز شده با امواج فرماحت

- شکل ۴-۱. ساختار شیمیایی RB5.....  
 شکل ۴-۲. تخریب نوری کاتالیزوری RB5 با نانو ذرات BFO سنتز شده به روش امواج فرماحت و روش سل-ژل....  
 شکل ۴-۳. اثر مقدار کاتالیزور روی میزان جذب.....  
 شکل ۴-۴. اثر مقدار کاتالیزور روی میزان تخریب نوری .....  
 شکل ۴-۵(a): اثر pH اولیه روی تخریب نوری کاتالیزوری RB5 .....  
 شکل ۴-۵(b): اثر pH اولیه بر حسب زمان روی تخریب نوری کاتالیزوری RB5 .....  
 شکل ۴-۶. طیف UV-Vis رنگ RB5 در زمان های تابش متفاوت.....