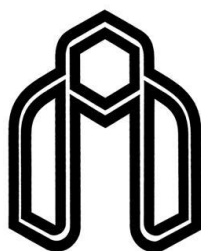


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رساله دکتری شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های فلزی پورفیرین جدید و تثبیت آن‌ها بر سطح نانو
اکسیدهای فلزی اصلاح شده با پلیمر هادی و بررسی فعالیت کاتالیزوری نوری،
غیرفعال سازی نوری باکتری و تولید جریان نوری

نگارنده: مرضیه یعقوبی بریجانی

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور:

دکتر سولماز زرگری

بهمن ۱۴۰۰

"نقیرج بہ محرابِ ولع جاودنڈا، جانج و سنگ صبرج پدر و مادر عزیزج"

پدر و مادرم که در طی سال‌های تحصیل همراهم بودند و برای رسیدنم به درجات بالا از وجودشان مایه گذاشتند و برای سعادت‌م جانفشانی کردند. به امید صحت و سلامتی عزیزانم.

تقدیم با بوسه بر دستان پدرم:

به او که نمی‌دانم از بزرگی‌اش بگویم یا مردانگی سخاوت، سکوت، مهربانی و

پدرم راه تمام زندگیست و دلخوشی همیشگیست که همواره حامی و پشتیبان من بوده و در پیمودن این راه پر فراز و نشیب، سختی‌های آن را با رنج و تحمل خود هموار نمود.

"مادر مهربانم" او که فروغ نگاهش، گرمی کلامش و روشنی رویش سرمایه‌های جاودانه زندگی من است و وجود پرمهرش برایم عزیزترین است. مادر، در برابر وجود نازنینت زانوی ادب به زمین می‌نهم و با دلی مالا مال از عشق و محبت متواضعانه بر دستانت بوسه می‌زنم.

شکر و سپاس خدای را که الطاف ربانی اش توفیق داد تا این مجموعه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پویندگان و رهروان علم و دانش را خواهانم. شکر خدا که هر چه طلب کردم از او بر منتهای همت خود کامران شدم.

راضیم به هرچی که اتفاق افتاد

که اگر خوب بود

زندگیم و فتنش کرد

اگر بد بود منو ساخت

میدونم به همه آدمای زندگیم

که خوباشون بهترین حسارو بهم دادن

و بداش بهترین دسارو

منونم از زندگیم که بهم یاد داد

همه شیه حرفاشون نیستند

و همیشه آنطوری که می خواهم پیش نمیره

از پدر و مادر گرامیم که مشوق و همراهم بوده اند و زحمت فراوان کشیدند متشکرم. یقیناً با وجود تلاش و زحمات آنها بود که من توانستم خود را به این درجه از زندگی برسانم و هر چقدر بگویم دوستان دارم باز هم کم است.

و همچنین "خواهران و برادر عزیزم" که همیشه دوستشان دارم و شادی و موفقیتشان را از خداوند سبحان خواهانم.

از خواهر عزیزم فرزانه و آقای دارابی که همواره لطفشان را به من ارزانی داشتند، از زحماتشان بی نهایت تشکر می کنم.

با درود فراوان به روح پر فتوح اولین معلم دبستانم جناب آقای دوست محمدی عزیز، بهترین و دلنشین ترین معلم زندگیم که با تمام وجود برای آموختنم زحمت کشید که باید بوسه بر دستانش زد. بسی شایسته است از آخرین معلم استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کار ساز و سازنده شان بارور ساختند، تقدیر و تشکر مینمایم.

از سرکار خانم دکتر سولماز زرگری که در امر مشاوره این رساله مساعدت نمودند، کمال تشکر را دارم. با سپاس از اساتید محترم جناب آقای دکتر گریوانی، دکتر ملک زاده و دکتر میرزایی که زحمت دآوری این رساله بر عهده ی آنان بوده است.

نَهر نام

اینجانب مرضیه یعقوبی بریجانی دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده رساله "سنتز و شناسایی کمپلکس‌های فلزی پورفیرین جدید و تثبیت آن‌ها بر سطح نانو اکسیدهای فلزی اصلاح شده با پلیمر هادی و بررسی فعالیت کاتالیزوری نوری، غیرفعال سازی نوری باکتری و تولید جریان نوری" تحت راهنمایی جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این رساله توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در رساله تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی رساله تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در رساله بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در سال‌های اخیر بیسموت اکسی هالیدها، BiOX ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)، به علت کاربرد فتوکاتالیزوری بالقوه و همچنین حذف آلاینده‌ها توجه زیادی از محققین را به خود جلب کرده است. تحقیقات نشان می‌دهد که در بین بیسموت اکسی هالیدها، بیسموت اکسی برمید (BiOBr) از خاصیت فتوکاتالیزوری منحصر به فردی برخوردار است. با این حال در فتوکاتالیزور BiOBr نیز سرعت بازترکیبی الکترون و حفره بالا است که مانع از عملکرد مطلوب این فتوکاتالیزور می‌شود. هدف در این رساله بهبود خواص فتوکاتالیزوری بیسموت اکسی برمید با توجه به سرعت بالای بازترکیبی جفت الکترون و حفره ایجاد شده در این ماده و در نتیجه کاهش نرخ بازترکیبی الکترون-حفره، ایجاد قابلیت بازیابی، بهبود خواص فیزیکی، شیمیایی و نوری آن و در نهایت، افزایش قابل توجه عملکرد فتوکاتالیزوری می‌باشد. در این رساله مجموعه‌ای از نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های اصلاح شده بر پایه بیسموت اکسی برمید سنتز شدند و جهت ارزیابی فعالیت فتوکاتالیزوری، در تخریب آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه‌های تهیه شده شامل نانوذرات بیسموت اکسی برمید (BiOBr)، بیسموت اکسی برمید حساس شده با پورفیرین‌های قلع (BiOBr/SnTCPP)، (BiOBr/Sn-TCPP)، (BiOBr/Ag)، (BiOBr/Sn-iTCPP)، (BiOBr/Ag@SnTCPP) و (BiOBr/Ag@TCPP)، نانوکامپوزیت بیسموت اکسی برمید و پلی آنیلین (PANI/BiOBr)، کامپوزیت سه جزئی متشکل از بیسموت اکسی کلرید و بیسموت اکسی برمید و پلی آنیلین ($\text{PANI (BP/BiOBr/BiOCl)}$)، سنتز نانوکامپوزیت سه جزئی متشکل به همراه حساس کننده پورفیرین ($\text{PANI@TCPP/BiOBr/BiOCl}$) و پورفیرینی از قلع ($\text{PANI@SnTCPP/BiOBr/BiOCl}$)، سنتز نانوکامپوزیت سه جزئی آلاینده شده با نقره و پورفیرین (BP/Ag)، (BP/Ag@TCPP)، (BP/Ag@SnTCPP) می‌باشند. نمونه‌های تهیه شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، نقشه پراکندگی عناصر روی سطح (Map)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، آنالیز طیف سنجی فتولومینسانس (PL)، و طیف الکترونی UV-Vis و طیف سنجی رامان شناسایی شدند. میزان کارایی و فعالیت فتوکاتالیزوری نمونه‌های تهیه شده در تخریب نوری آلاینده‌های آلی نظیر متیل اورانژ، رودامین B، ۲،۴-دی کلرو فنول مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. با توجه به نتایج، مشاهده شد که همه نانوکامپوزیت-

های سنتز شده عملکرد فتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به بیسموت اکسی برمید خالص دارند. علاوه بر این، مکانیسم فتوکاتالیزوری احتمالی بر روی نانوکامپوزیت‌ها نیز از طریق آزمایش‌های دام انداختن رادیکال‌ها و حفره‌ها مورد بحث قرار گرفت.

ساختار ناهمگن، فعالیت فتوکاتالیزوری را به طور چشمگیری بهبود می‌بخشد علاوه بر محدود کردن بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره تولید شده با نور، میزان مهاجرت الکترون‌های تولید شده نوری را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. به علاوه، پایداری فتوکاتالیزورها در طی چند مرحله بازیافت بررسی و نشان داده شد که نانوکامپوزیت‌ها بسیار پایدار هستند و امکان استفاده مجدد بدون کاهش چشمگیر بازده تخریب فتوکاتالیزوری را دارا می‌باشند. پاسخ جریان نوری BiOBr ، BiOBr/BiOCl/PANI ، $\text{BiOBr/BiOCl/PANI@SnTCPP}$ و $\text{BiOBr/BiOCl/PANI@TCPP}$ مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری جریان نوری نشان داد که نانوکامپوزیت $\text{BiOBr/BiOCl/PANI@SnTCPP}$ دارای فعالیت نوری بالاتری است. علاوه بر این، حساسیت BiOBr با نقره و پورفیرین با موفقیت قادر به توسعه نوع جدیدی از سیستم فتوکاتالیزور برای ضد عفونی باکتری‌ها در تابش نور مرئی است. واژه‌های کلیدی: بیسموت اکسی هالیدها، فعالیت فتوکاتالیزوری، پورفیرین، تخریب نوری، جریان نوری، ضد عفونی باکتری‌ها.

پیش‌گفتار

در فصل اول مروری بر منابع مطالعه شده که شامل، آشنایی با فتوکاتالیزورها، سپس فعالیت نوری، مکانیسم صورت گرفتن این واکنش و خلاصه‌ای از کارهای انجام شده در گذشته شرح داده شده است.

در فصل دوم روش‌های تحقیق و سنتز ترکیبات ارائه گردیده است، که روش‌های مورد استفاده در سنتز نانومواد، نانوکامپوزیت، و بیان روش‌های کاربردها و نیز دستگاه‌ها و مواد به کار گرفته شده برای انجام پروژه آورده شده است.

در فصل سوم به تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده در فصل دوم اختصاص یافته است، که شامل بررسی نتایج و طیف‌های مربوط به فتوکاتالیزورهای سنتز شده است. الگوی XRD، طیف‌های FT-IR و DRS، تصاویر TEM و SEM، PL و رامان مورد بحث قرار گرفته است. همچنین تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌های آلی، خواص فتوالکتروشیمیایی و فعالیت فتوآنتی باکتریایی با فتوکاتالیزورهای سنتز شده بررسی شده است.

در پایان، نتیجه‌گیری نهایی به‌علاوه ارائه راهکارهایی برای انجام تحقیقات بیشتر در آینده آورده شده است.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1. Yaghoubi-berijani, M., Bahramian, B., and Zargari, S. (2020). Synthesis, characterization, and design of a photocatalyst based on BiOBr nanoplates and tin porphyrin with enhanced visible light photocatalytic activity. *Research on Chemical Intermediates*, 46(1), 197-213.
2. Yaghoubi-berijani, M., and Bahramian, B. (2021). Preparation and measurement of properties of BiOBr/BiOCl/PANI ternary nanocomposite for highly efficient visible light photocatalytic applications. *Research on Chemical Intermediates*, 47, 2311–2330.
3. Yaghoubi-berijani, M., and Bahramian, B. (2020). Synthesis, and New Design into Enhanced Photocatalytic Activity of Porphyrin Immobilization on the Surface of Bismuth Oxyhalides Modified with Polyaniline. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(11), 4637-4654.
4. Yaghoubi-berijani, M., Bahramian, B., and Zargari, S. (2020). The Study of Photocatalytic Degradation Mechanism under Visible Light Irradiation on BiOBr/Ag Nanocomposite. *Iranian Journal of Catalysis*, 10(4), 307-317.
۵. سنتز، طراحی و استفاده از نانوکامپوزیت‌های جدید BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در تخریب آلاینده رنگی، مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی، دوره ۱۶، شماره ۵۸، بهار ۱۴۰۰، صفحه ۲۸۷-۳۰۶.
6. Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutant over BiOBr/Ag composite, 1st Iranian Catalyst Conference (ICC), 1-2 September 2018, Zanjan, Iran.
7. Enhanced photocatalytic performance of BiOBr nanoplate with porphyrin complex, 1st Iranian Catalyst Conference (ICC), 1-2 September 2018, Zanjan, Iran.
8. Preparation and characterization of BiOBr/PANI nanocomposite for highly efficient visible light photocatalytic applications, International congress chemistry and nanochemicals, 12 September 2018, Tehran, Iran.

فهرست مطالب

فصل ۱: مقدمه	۱
۱-۱- نانوذرات بر پایه بیسموت	۴
۱-۱-۱- خواص اصلی و اساسی ترکیبات بیسموت اکسی هالید و توسعه استفاده از آنها به عنوان فتوکاتالیزور	۵
۲-۱- راهکارهای بهبود راندمان فتوکاتالیزوری در BiOX	۷
۱-۲-۱- دوپ کردن	۸
۱-۲-۱-۱- دوپ کردن فلز	۸
۲-۱-۲-۱- دوپ کردن غیر فلز	۹
۲-۲-۱- کامپوزیت با ساختارهای هتروژن	۹
۱-۲-۲-۱- کامپوزیت با مواد کربنی	۹
۲-۲-۲-۱- کامپوزیت نیمه هادی BiOX/ و ساختارهای هتروژن BiOX/BiOY (X, Y=Cl, Br, I, X≠Y)	۱۰
۳-۲-۲-۱- کامپوزیت‌های فلز نجیب	۱۱
۴-۲-۲-۱- کامپوزیت‌های پلیمری	۱۱
۳-۲-۱- حساس سازی با رنگدانه	۱۲
۳-۱- کاربردهای فتوکاتالیزوری نانوذرات بر پایه بیسموت اصلاح شده	۱۳
۱-۳-۱- تخریب آلاینده‌های آلی	۱۴
۲-۳-۱- تخریب رنگ‌های نساجی	۱۵
۳-۳-۱- تخریب محصولات دارویی (آنتی بیوتیک)	۱۶
۴-۳-۱- ضد عفونی آب (حذف باکتری‌ها)	۱۷
۵-۳-۱- کاربرد در تولید هیدروژن (کاهش آب)	۱۷
۶-۳-۱- کاربرد در تصفیه هوا	۱۸
۴-۱- مشخصات و خواص BiOBr	۱۹
۵-۱- پلیمر هادی	۲۰
۶-۱- اهمیت و ضرورت انجام تحقیق	۲۱
۷-۱- تعریف مسئله	۲۲
۸-۱- تحقیقات انجام گرفته جهت بالا بردن فعالیت فتوکاتالیزورها در ناحیه مرئی	۲۳

۲۹	۹-۱- هدف تحقیق
۳۱	فصل ۲: بخش تجربی
۳۲	۱-۲- مقدمه
۳۲	۲-۲- مواد مصرفی و دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز و شناسایی
۳۵	۲-۳- تهیه پورفیرین (TCPP) و کمپلکس قلع آن (SnTCPP)
۳۵	۲-۳-۱- تهیه تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین
۳۵	۲-۳-۲- تهیه تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین قلع (IV)
	۲-۴- سنتز پورفیرین‌های جدید TCPP- phenyl isocyanate و TCPP-Phenyl isothiocyanate
۳۶	۲-۴-۱- سنتز پورفیرین‌های TCPP- phenyl isocyanate و TCPP-Phenyl isothiocyanate
۳۶	۲-۴-۲- سنتز کمپلکس قلع پورفیرین‌های TCPP- phenyl isocyanate و TCPP-Phenyl isothiocyanate
۳۷	۲-۴-۳- سنتز کمپلکس قلع پورفیرین‌های TCPP- phenyl isocyanate و TCPP-Phenyl isothiocyanate (Sn/i-TCPP, Sn/it-TCPP)
۳۷	۵-۲- سنتز فتوکاتالیزورها
۳۷	۲-۵-۱- سنتز بیسموت اکسی هالید
۳۷	۲-۵-۱-۱- سنتز بیسموت اکسی برمید (BiOBr)
۳۸	۲-۵-۱-۲- سنتز بیسموت اکسی کلرید (BiOCl)
۳۸	۲-۵-۲- سنتز BiOBr/SnTCPP
۳۸	۲-۵-۳- سنتز BiOBr/Sn-itTCPP
۳۹	۲-۵-۱- سنتز BiOBr/Sn-iTCPP
۳۹	۲-۵-۲- سنتز BiOBr/Ag
۴۰	۲-۵-۳- سنتز BiOBr/Ag@TCPP
۴۰	۲-۵-۴- سنتز BiOBr/Ag@SnTCPP
۴۰	۲-۵-۵- سنتز پلیمر هادی PANI
۴۱	۲-۵-۶- سنتز نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr
۴۱	۲-۵-۷- سنتز نانوکامپوزیت (BP) BiOBr/BiOCl/PANI
۴۲	۲-۵-۸- سنتز (BPT) BiOBr/BiOCl/PANI@TCPP
۴۲	۲-۵-۹- سنتز (BPST) BiOBr/BiOCl/PANI@SnTCPP

۴۲	 سنتز BP/Ag
۴۳	 سنتز BP/Ag@TCPP
۴۳	 سنتز BP/Ag@SnTCPP
۴۳	 سنتز بیسموت وانادات
۴۴	 سنتز BiVO ₄ /TCPP
۴۴	 سنتز BiVO ₄ /SnTCPP
۴۴	 واکنش تخریب فتوکاتالیزوری
۴۴	 مواد مصرفی
۴۵	 دستگاه و تجهیزات مورد استفاده
۴۵	 تهیه محلول آلاینده‌ها
۴۵	 واکنش تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌ها (متیل اورانژ، رودامین B و ۲،۴-دی کلرو فنول)
۴۶	 تست اندازه گیری کل کربن آلی
۴۷	 آزمایش خود تمیز شوندگی
۴۸	 اندازه‌گیری جریان نوری
۴۸	 طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی (EIS)

فصل ۳: بحث و نتیجه گیری

۵۱	 مقدمه
۵۲	 شناسایی تتراکیس (۴- کربوکسی فنیل) پورفیرین (TCPP) و تتراکیس (۴- کربوکسی فنیل) پورفیریناتو قلع (IV) (SnTCPP)
۵۲	 شناسایی و بررسی پورفیرین‌های TCPP- phenylisocyanate (iTCPP) و TCPP- Phenyl isothiocyanate (itTCPP)
۵۵	 فتوکاتالیزور BiOBr و BiOBr/SnTCPP
۵۹	 شناسایی
۵۹	 فعالیت فتوکاتالیزوری SnTCPP در تخریب نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ
۶۸	 فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr و نانوکامپوزیت BiOBr/SnTCPP در تخریب نوری آلاینده‌ها
۶۸	 فعالیت فتوکاتالیزور BiOBr/Sn-itTCPP و BiOBr/Sn-iTCPP

۷۵.....	۳-۵-۱- شناسایی
۳-۵-۲.....	فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/Sn-itTCPP و BiOBr/Sn-iTCPP در تخریب نوری
۷۸.....	آلاینده متیل اورانژ.....
۳-۵-۳.....	مقایسه کارایی فتوکاتالیزورهای BiOBr/Sn-itTCPP, BiOBr/Sn-iTCPP و
۸۰.....	BiOBr/SnTCPP
۳-۶-۱.....	۳-۶-۱- فتوکاتالیزور BiOBr/Ag
۸۲.....	۳-۶-۱- شناسایی
۳-۶-۲.....	فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/Ag در تخریب نوری آلاینده‌ها
۳-۷-۱.....	۳-۷-۱- فتوکاتالیزور BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP
۹۴.....	۳-۷-۱- شناسایی
۳-۷-۲.....	فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و
۹۹.....	BiOBr/Ag@SnTCPP
۳-۸-۱.....	۳-۸-۱- فتوکاتالیزور سه جزئی BiOBr/BiOCl/PANI
۱۰۴.....	۳-۸-۱- شناسایی
۳-۸-۲.....	فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr, BiOBr/BiOCl/PANI
۳-۸-۳.....	۳-۸-۳- تست اندازه گیری کل کربن آلی
۳-۹-۱.....	۳-۹-۱- خواص فتوالکتروشیمیایی
۳-۹-۲.....	۳-۹-۲- عملکرد خود تمیز شوندگی نانوکامپوزیت سه جزئی BiOBr/BiOCl/PANI
۳-۱۰-۱.....	۳-۱۰-۱- ترکیب BiOBr/BiOCl/PANI حساس شده با پورفیرین (BPT) TCPP و کمپلکس
۱۲۲.....	قلع آن (BPST)
۳-۱۰-۱.....	۳-۱۰-۱- شناسایی
۳-۱۰-۲.....	۳-۱۰-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI حساس شده با
۱۳۰.....	پورفیرین و کمپلکس قلع آن در تخریب نوری آلاینده
۳-۱۰-۳.....	۳-۱۰-۳- تست خود تمیز شوندگی
۳-۱۰-۴.....	۳-۱۰-۴- پاسخ‌های جریان نوری ترکیبات سنتز شده
۳-۱۱-۱.....	۳-۱۱-۱- نانوکامپوزیت‌های BP/Ag, BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP
۳-۱۱-۱.....	۳-۱۱-۱- شناسایی
۳-۱۱-۲.....	۳-۱۱-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BP/Ag, BP/Ag@TCPP و
۱۴۱.....	BP/Ag@SnTCPP در تخریب آلاینده‌ها

۱۴۳	 ترکیبات BiVO_4 ، $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$
۱۴۳	 شناسایی ۱-۱۲-۳.....
۱۴۶	 فعالیت فتوکاتالیزوری ۲-۱۲-۳.....
۱۴۸	 فعالیت ضد باکتری ۱۳-۳.....
۱۵۰	 نتیجه‌گیری و پیشنهادات ۱۴-۳.....
۱۵۰	 جمع بندی ۱-۱۴-۳.....
۱۵۵	 پیشنهادات ۲-۱۴-۳.....
۱۶۳	 منابع و مآخذ.....

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) شکاف انرژی سری های BiOX ۵
- شکل (۲-۱) ساختار BiOCl ۶
- شکل (۳-۱) مکانیسم تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده های آلی ۱۴
- شکل (۴-۱) طرحی از ساختار بلوری BiOX: (a) ساختار بلوری BiOX، (b) سطح های {۰۰۱} BiOX و (c) لایه های ۲۰
- شکل (۵-۱) ساختار مولکولی پلیمر هادی PANI ۲۱
- شکل (۶-۱) شماتیکی از افزایش کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت BGCs ۲۴
- شکل (۷-۱) مکانیسم تخریب نوری کامپوزیت BiOBr/ZnO تحت تابش نور خورشید ۲۵
- شکل (۸-۱) مکانیسم پیشنهادی برای تخریب نوری MG بر کامپوزیت های CdS/BiOBr تحت تابش نور مرئی ۲۷
- شکل (۱-۲) تصاویر (a) TCPP، (b) SnTCPP سنتز شده ۳۶
- شکل (۲-۲) سنتز TCPP- phenylisocyanate (i-TCPP) ۳۶
- شکل (۳-۲) سنتز TCPP-Phenyl isothiocyanate (it-TCPP) ۳۷
- شکل (۱-۳) طیف سنجی UV-Visible ترکیب TCPP و SnTCPP در حلال DMF ۵۳
- شکل (۲-۳) طیف FT-IR ترکیب TCPP و SnTCPP ۵۴
- شکل (۳-۳) طیف FT-IR پورفیرین TCPP-Phenyl isothiocyanate ۵۶
- شکل (۴-۳) طیف FT-IR پورفیرین TCPP-Phenyl isocyanate ۵۷
- شکل (۵-۳) طیف سنجی UV-Visible ترکیب it-TCPP در حلال DMF ۵۸
- شکل (۶-۳) طیف FT-IR ترکیب SnTCPP و فتوکاتالیزورهای BiOBr، BiOBr/SnTCPP ۶۰
- شکل (۷-۳) (a) الگوی XRD ترکیب BiOBr و BiOBr/SnTCPP، (b) طرح ویلیامسون-هال نانوصفحه BiOBr ۶۱
- شکل (۸-۳) تصاویر SEM (a) SnTCPP، (b) BiOBr، (c) BiOBr/SnTCPP و آنالیز EDS (d) SnTCPP، (e) BiOBr/SnTCPP ۶۳
- شکل (۹-۳) طیف DRS (a) SnTCPP، (b) BiOBr و (c) BiOBr/SnTCPP نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ BiOBr و BiOBr/SnTCPP ۶۶
- شکل (۱۰-۳) طیف رامان ترکیب SnTCPP، فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/SnTCPP ۶۷
- شکل (۱۱-۳) طیف فتولومینسانس فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/SnTCPP ۶۷
- شکل (۱۲-۳) طیف تخریب متیل اورانژ با SnTCPP ۶۸
- شکل (۱۳-۳) نمودار تخریب نوری MO (a) BiOBr و (b) ۰/۰۳ گرم BiOBr/SnTCPP (c) نمودار سینتیکی نسبت وزنی مختلف فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP و (f)، (g) و (h) نمودار سینتیکی تخریب نوری MO، DCP و RhB در حضور فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/SnTCPP تحت تابش نور مرئی ۷۰

- شکل (۳-۱۴) تخریب نوری متیل اورانژ در دو pH مختلف با نانوکامپوزیت BiOBr/SnTCPP ۷۱
- شکل (۳-۱۵) تخریب نوری متیل اورانژ با دو مقدار مختلف نانوکامپوزیت BiOBr/SnTCPP ۷۱
- شکل (۳-۱۶) بررسی مکانیسم فتوکاتالیزوری BiOBr/SnTCCP در حضور دام اندازه‌های مختلف ۷۳
- شکل (۳-۱۷) طرحی از انتقال بار در فرآیند فتوکاتالیزوری BiOBr/SnTCPP تحت تابش نور مرئی ۷۳
- شکل (۳-۱۸) طیف FT-IR فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP بعد از تخریب نوری MO ، (B) طیف DRS فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP (a) قبل و (b) بعد از تخریب نوری MO ۷۴
- شکل (۳-۱۹) بررسی بازیابی فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP در تخریب نوری MO ۷۴
- شکل (۳-۲۰) طیف FT-IR ترکیبات BiOBr، BiOBr/Sn-iTCPP و BiOBr/Sn-itTCPP ۷۶
- شکل (۳-۲۱) تصاویر SEM ترکیبات BiOBr/Sn-iTCPP و BiOBr/Sn-itTCPP ۷۷
- شکل (۳-۲۲) طیف EDS ترکیبات BiOBr/Sn-iTCPP و BiOBr/Sn-itTCPP ۷۸
- شکل (۳-۲۳) نمودار تخریب نوری MO در حضور ترکیب BiOBr/Sn-itTCPP و (b) نمودار سینتیکی تخریب نوری MO در حضور فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/Sn-itTCPP تحت تابش نور مرئی ۷۹
- شکل (۳-۲۴) نمودار تخریب نوری MO در حضور ترکیب BiOBr/Sn-iTCP ۷۹
- شکل (۳-۲۵) (a) مقایسه منحنی تغییرات سینتیکی غلظت متیل اورانژ بر حسب زمان ترکیبات BiOBr/Sn-itTCPP، BiOBr/Sn-iTCPP، BiOBr/SnTCPP و (b) شماتیکی از چگونگی اتصال SnTCPP با BiOBr ۸۱
- شکل (۳-۲۶) طیف FT-IR نانو صفحه BiOBr و BiOBr/Ag (c) ۸۳
- شکل (۳-۲۷) طیف DRS فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/Ag (a, b, c) ۸۴
- شکل (۳-۲۸) الگوی BiOBr XRD و BiOBr/Ag (c) ۸۴
- شکل (۳-۲۹) تصاویر SEM (a) BiOBr، (b) و (c) BiOBr/Ag ۸۵
- شکل (۳-۳۰) (a) طیف EDS BiOBr و (c) BiOBr/Ag و (b) توزیع اندازه ذرات (هیستوگرام) BiOBr/Ag ۸۶
- شکل (۳-۳۱) طیف رامان BiOBr و BiOBr/Ag (c) ۸۶
- شکل (۳-۳۲) طیف PL BiOBr و BiOBr/Ag (c) ۸۷
- شکل (۳-۳۳) تخریب نوری (a) MO با BiOBr و ترکیبات BiOBr/Ag سنتز شده، منحنی جذب بر حسب طول موج برای تخریب نوری MO (b) نانوصفحه‌های BiOBr و (c) BiOBr/Ag (c)، تخریب نوری (d) DCP و (e) RhB در حضور BiOBr و نانوکامپوزیت (f) BiOBr/Ag (c)، سینتیک تخریب رنگ MO با نمونه‌های تهیه شده و (g) سینتیک تخریب MO، RhB و DCP تحت تابش نور مرئی ۸۹
- شکل (۳-۳۴) مکانیسم فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/Ag در حضور دام اندازه‌های مختلف ۹۰
- شکل (۳-۳۵) طرحی از انتقال بار در تخریب فتوکاتالیزوری با BiOBr/Ag ۹۱
- شکل (۳-۳۶) بررسی بازیابی فتوکاتالیزور (c) BiOBr/Ag در تخریب نوری MO ۹۲
- شکل (۳-۳۷) طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP ۹۴
- شکل (۳-۳۸) طیف DRS نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP ۹۵

شکل (۳-۳۹) الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP ۹۵

شکل (۳-۴۰) تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP ۹۶

شکل (۳-۴۱) آنالیز EDS به صورت Map نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP ۹۸

شکل (۳-۴۲) طیف رامان نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP ۹۹

شکل (۳-۴۳) تخریب نوری MO با فتوکاتالیزورهای سنتز شده تحت تابش نور مرئی. ۱۰۰

شکل (۳-۴۴) طرحی از انتقال بار در تخریب فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag حساس شده با ترکیبات پورفیرین ۱۰۲

شکل (۳-۴۵) بازیابی نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در تخریب نوری MO ۱۰۲

شکل (۳-۴۶) پایداری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در تخریب نوری MO ۱۰۳

شکل (۳-۴۷) طیف FT-IR نمونه‌های PANI، BiOBr و فتوکاتالیزور BiOBr/BiOCl/PANI ۱۰۵

شکل (۳-۴۸) طیف DRS ترکیبات PANI و BiOBr، فتوکاتالیزورهای PANI/BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI ۱۰۶

شکل (۳-۴۹) الگوی XRD نمونه‌های BiOBr، BiOCl، PANI و نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI ۱۰۷

شکل (۳-۵۰) تصاویر SEM، (a) BiOBr، (b) PANI، (c) نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI، (d) BiOCl و (e) TEM نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI ۱۰۹

شکل (۳-۵۱) نقشه عنصری سطحی (Map) نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI ۱۱۰

شکل (۳-۵۲) طیف رامان نمونه‌های (a) BiOBr، (b) PANI، (c) BiOBr/BiOCl/PANI ۱۱۱

شکل (۳-۵۳) طیف PL نمونه‌های BiOBr/BiOCl/PANI، PANI، BiOBr ۱۱۲

شکل (۳-۵۴) تخریب نوری متیل اورانژ فتوکاتالیزورهای BiOBr، PANI/BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI ۱۱۳

شکل (۳-۵۵) تخریب نوری DCP (a, b)، RhB (c, d) با فتوکاتالیزور BiOBr/BiOCl/PANI تحت تابش نور مرئی. ۱۱۴

شکل (۳-۵۶) مکانیسم فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI در حضور دام اندازه‌های مختلف. ۱۱۵

شکل (۳-۵۷) طرحی از انتقال بار تخریب فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI ۱۱۶

شکل (۳-۵۸) طیف FT-IR نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI قبل و بعد از واکنش تخریب نوری MO ۱۱۷

شکل (۳-۵۹) بازیابی نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI در تخریب نوری MO ۱۱۷

_Toc96720187

شکل (۳-۶۰) (a) غلظت TOC محلول MO قبل و بعد از تخریب نوری و (b) ترکیبات پیشنهادی دیگر حاصل از تخریب نوری متیل اورانژ با نانوکامپوزیت سه جزیی BiOBr/BiOCl/PANI ۱۱۹

شکل (۳-۶۱) EIS (a) FTO، (b) BiOBr و (c) BiOBr/BiOCl/PANI ۱۲۰

شکل (۳-۶۲) رفتار خودتمیز شوندگی استیل پوشش داده شده با نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI ۱۲۱

شکل (۳-۶۳) طیف FT-IR (a) BiOBr, PANI, BP و (b) BP, BPT, BPST ۱۲۳

شکل (۳-۶۴) (a) و (c) طیف DRS و (b) و (d) شکاف-باند ترکیبات ۱۲۴

شکل (۳-۶۵) الگوی XRD ترکیبات BiOBr, PANI, BP, BPT و BPST ۱۲۵

شکل (۳-۶۶) تصاویر SEM ترکیبات BiOBr, PANI, BP, BPT و BPST ۱۲۶

شکل (۳-۶۷) آنالیز EDS, SnTCPP و فتوکاتالیزورهای BP, BPT, BPST ۱۲۸

شکل (۳-۶۸) طیف رامان (a) BiOBr, (b) PANI, (c) BP, (d) BPT, (e) BPST ۱۲۹

شکل (۳-۶۹) طیف PL فتوکاتالیزورهای BiOBr, BP, BPT, BPST (طول موج برانگیختگی nm ۲۰۰) ۱۳۰

شکل (۳-۷۰) منحنی تغییرات سینتیکی غلظت متیل اورانژ برحسب زمان، تخریب نوری در حضور نانوکامپوزیت‌های سنتز شده ۱۳۱

شکل (۳-۷۱) مکانیسم فتوکاتالیزوری فتوکاتالیزورهای BPT و BPST در حضور دام اندازه‌های مختلف ۱۳۱

شکل (۳-۷۲) طرحی از مکانیسم فتوکاتالیزوری احتمالی فتوکاتالیزورهای BP@Porphyrin ۱۳۲

شکل (۳-۷۳) طیف FT-IR فتوکاتالیزورهای BPT و BPST (a) قبل و (b) بعد اتمام واکنش فتوکاتالیزوری ۱۳۳

شکل (۳-۷۴) طیف DRS فتوکاتالیزورهای BPT و BPST (a) قبل و (b) بعد اتمام واکنش فتوکاتالیزوری ۱۳۳

شکل (۳-۷۵) بازیابی تخریب نوری MO فتوکاتالیزورهای BPT, BPST ۱۳۳

شکل (۳-۷۶) خاصیت خود تمیز شوندگی سیمان‌های تهیه شده ۱۳۴

شکل (۳-۷۷) پاسخ‌های نوری BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BP, BPT و BPST در محلول Na_2SO_4 در طول چرخه‌های تکرار خاموش-روشن تحت تابش نور مرئی ۱۳۶

شکل (۳-۷۸) طیف FT-IR فتوکاتالیزورهای BP/Ag@TCPP, BP/Ag@SnTCPP ۱۳۸

شکل (۳-۷۹) الگوی XRD فتوکاتالیزورهای BP, BP/Ag, BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP ۱۳۹

شکل (۳-۸۰) طیف DRS ترکیبات BP/Ag@TCPP, BP/Ag@SnTCPP ۱۴۰

شکل (۳-۸۱) تصاویر SEM ترکیبات BP/Ag@TCPP, BP/Ag@SnTCPP ۱۴۱

شکل (۳-۸۲) منحنی تغییرات سینتیکی غلظت متیل اورانژ برحسب زمان، تخریب نوری در حضور نانوکامپوزیت‌های سنتز شده بر پایه BP/Ag ۱۴۲

شکل (۳-۸۳) الگوی XRD فتوکاتالیزورها $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$, $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ ۱۴۴

شکل (۸۴-۳) طیف FT-IR ترکیبات BiVO_4 ، $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ ۱۴۴
 شکل (۸۵-۳) طیف DRS (a) BiVO_4 ، $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ (c) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر
 حسب BiVO_4 ($h\nu$) ۱۴۵
 شکل (۸۶-۳) تصاویر SEM، (a) BiVO_4 ، (b) $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ و (c) $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ ۱۴۶
 شکل (۸۷-۳) منحنی تغییرات سینتیکی غلظت متیل اورانژ برحسب زمان با ترکیبات BiVO_4 ،
 $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ ۱۴۷
 شکل (۸۸-۳) عکس‌های باکتری تنها و باکتری در حضور ترکیبات BiOBr ، $\text{BiOBr}/\text{SnTCPP}$ و
 $\text{BiOBr}/\text{Ag}@\text{SnTCPP}$ تحت تابش نور مرئی به مدت ۶۰، ۲۴۰ دقیقه و ۲۴ ساعت ۱۴۹

فهرست جداول

جدول (۱-۱) خصوصیات اساسی سری‌های BiOX	۷
جدول (۱-۲) مواد مصرفی برای سنتز ترکیبات	۳۳
جدول (۲-۲) دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی ترکیبات	۳۴
جدول (۳-۲) غلظت Ag در نمونه‌های مختلف	۳۹
جدول (۴-۲) غلظت Ag در نمونه‌های مختلف BP/Ag	۴۳
جدول (۵-۲) مواد مصرفی برای واکنش تخریب فتوکاتالیزوری	۴۵
جدول (۶-۲) دستگاه مورد استفاده برای واکنش تخریب فتوکاتالیزوری	۴۵
جدول (۱-۳) فرکانس ارتعاشی عمومی ترکیب TCPP	۵۴
جدول (۲-۳) فرکانس‌های ارتعاشی گروه عاملی ترکیب TCPP	۵۵
جدول (۳-۳) پورفیرین CHN TCPP-Phenyl isocyanate	۵۷
جدول (۴-۳) لبه جذبی و انرژی باند گپ محاسبه شده فتوکاتالیزورها	۸۴
جدول (۵-۳) نتایج حاصل از غیر فعال سازی باکتری فتوکاتالیزورهای BiOBr، BiOBr/SnTCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP	۱۴۹
جدول (۶-۳) تخریب آلاینده MO با فتوکاتالیزورهای تهیه شده در این رساله	۱۵۴

فصل ۱:

مقدمه

مقدمه

یک موضوع مهم برای بهبود فرآیند فتوکاتالیزوری جلوگیری از بازترکیبی^۱ الکترون^۲-حفره^۳ ناشی از تحریک نوری فتوکاتالیزوری است، بدین منظور راهکارهای مختلفی از قبیل کامپوزیت کردن ترکیبات که روشی مناسب برای کاهش بازترکیبی می باشد استفاده شده است. از طرف دیگر، برای بهینه سازی و استفاده از نور مرئی، ترکیبات می توانند با اجزای فعال در نور مرئی کامپوزیت شوند. اخیراً، فرآیند فتوکاتالیزوری به عنوان یک روش "سبز" در تصفیه آب، آلاینده های آلی و مواد معدنی در نظر گرفته شده است [۱]. فتوکاتالیز به عنوان یک روش امیدوار کننده و مهم برای تصفیه آب آلوده شناخته شده است [۲]. کارایی این سیستم بر اساس تولید جفت الکترون-حفره بر روی سطح فتوکاتالیزور و تولید رادیکال ها استوار است [۳]. فتوکاتالیزورها، به ویژه آن هایی که فعالیت فتوکاتالیزوری بالایی دارند و از پایداری قوی در نور مرئی برخوردار هستند، به عنوان مواد امیدوارکننده برای کاربردهای تبدیل انرژی خورشیدی و تصفیه آلودگی آب در نظر گرفته شده اند [۴]. یکی از مباحث مهم در فرآیند فتوکاتالیزوری کاهش بازترکیبی الکترون-حفره ناشی از تحریک نوری فتوکاتالیزور است [۵]. کامپوزیت ترکیبات یک روش مناسب برای کاهش بازترکیبی است [۶]. از طرف دیگر، برای بهینه سازی استفاده از نور مرئی، می توان ترکیبات فعال در ناحیه ماوراء بنفش را با ترکیبات فعال در ناحیه مرئی، ترکیب و کامپوزیت کرد [۷].

نیمه هادی ها به دلیل کم هزینه بودن، فعالیت زیاد، عدم سمیت و پایداری شیمیایی، یک ماده کارآمد هستند که به عنوان فتوکاتالیزور مورد استفاده قرار می گیرند. از آنجا که نیمه هادی ها می توانند از انرژی خورشیدی برای تخریب آلاینده ها (که منجر به تبدیل آن ها به آب و CO₂ می شود) استفاده کنند، استفاده از آن ها در فرآیندهای تخریب نوری مفید است [۸ و ۹].

یک واکنش فتوکاتالیزوری به طور همزمان دربرگیرنده دو واکنش اکسایش و کاهش است. در واقع بخش اکسایشی در نتیجه تولید حفرات و بخش کاهش در نتیجه تولید الکترون ها رخ می دهند. هر دو واکنش می بایست به طور دقیق متوازن باشند تا فتوکاتالیزور خود تحت تأثیر فعل و انفعالات واکنش قرار نگیرد [۱۰]. فتوکاتالیزورها تقریباً می توانند هر ترکیب آلی را تجزیه و میکرو ارگانیسم ها را غیر فعال کنند. به عنوان مثال، زمانی که یک میکروارگانیسم در تماس با سطح یک نیمه هادی قرار می گیرد، چنانچه پرتو نوری با طول موج مشخصی تابانده شود رادیکال های هیدروکسیلی (که در نتیجه حضور آب در محیط هستند) تولید خواهند شد که سبب تخریب میکروارگانیسم می گردند. یک نیمه هادی با شکاف انرژی مناسب به دلیل حساسیت مناسب به نور، آغازگر خوبی برای واکنش های اکسایش-کاهش است، این

¹ Recombination

² Electron

³ Hole

خصوصیت نیز به نوبه خود ناشی از وجود یک نوار ظرفیت^۱ (VB) پر و یک نوار هدایت^۲ (CB) خالی است. زمانی که یک فوتون (با انرژی $h\nu$) بتواند انرژی مساوی یا بیشتر از میزان شکاف انرژی یک نیمه هادی فراهم کند، یک الکترون از VB تهییج شده به CB منتقل می‌شود درحالیکه یک حفره در VB باقی می‌گذارد. حفره‌ها به عنوان اکسید کننده‌هایی قوی عمل می‌کنند، درحالیکه الکترون‌های موجود در CB از ویژگی کاهندگی خوبی برخوردار هستند. زمانی که یک فتوکاتالیزور نیمه هادی در معرض تابش نور قرار می‌گیرد پدیده تولید زوج الکترون-حفره^۳ (e^-h^+) شکل می‌گیرد، واکنش‌هایی که از طریق نیمه هادی صورت می‌گیرند اکثراً دربرگیرنده آنیون هیدروکسیل هستند که به روی سطح فتوکاتالیزور جذب شده و رادیکال هیدروکسیل را تولید خواهند کرد، که مهمترین عامل در تخریب آلاینده‌های آلی (در یک واکنش فتوکاتالیزوری) و غیره است. در غیاب گونه‌های جاذب الکترون یا حفره، انرژی ذخیره شده با ترکیب مجدد حفره و الکترون از بین می‌رود. ترکیبات سری بیسموت اکسی هالید (BiOX) ویژگی‌های نوری و نیمه هادی جالبی از خود نشان می‌دهند. ساختار چهار وجهی BiOX اولین بار توسط باننستر^۴ در سال ۱۹۳۵ تعیین شد [۱۱] و از لایه‌های پیوندی کووالانسی [X-Bi-O-Bi-X] تشکیل شده است. این لایه‌ها روی هم قرار گرفته و با فعل و انفعالات واندروالس بین هالیدها با هم نگهداری می‌شوند.

بیسموت اکسی کلرید (BiOCl) اولین ترکیب BiOX بود که توسط ژانگ^۵ و همکاران از نظر خواص فتوکاتالیزوری در سال ۲۰۰۶ بررسی شد [۱۲]. پس از این مطالعه اولیه، بسیاری از تحقیقات دیگر به دنبال ایجاد بیشتر توانایی و پتانسیل ترکیبات BiOX به عنوان فتوکاتالیزور بوده‌اند. بسیاری از محققان تلاش کرده‌اند تا فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات BiOX را بهبود بخشند تا بتوانند از آن‌ها در کاربردهای صنعتی استفاده کنند. برای دستیابی به این هدف دو رویکرد اصلی انجام شده است: (۱) توسعه روش‌های سنتز که در ساختارهای جدید BiOX کار می‌کنند و (۲) تعدیل BiOX با استفاده از دوپانت‌های مختلف. از آنجا که خصوصیات یک ماده از ساختار ناشی می‌شود، روش‌های مصنوعی مانند مهندسی شکل کریستال [۱۶-۱۳]، تولید نانوورق‌های فوق العاده نازک [۱۷، ۱۸] و سنتز نانو ساختارهای توخالی و متخلخل [۲۱-۱۹] برای دسترسی مورفولوژی‌های جدید توسعه یافته است. از ترکیبات BiOX به اندازه TiO_2 در صنعت استفاده نمی‌شود. درحالیکه ترکیبات BiOX نسبتاً مقرون به صرفه هستند [۲۲]. گروه‌های زیادی نیز نشان داده‌اند که کاتالیزورهای BiOX تحت تابش نور مرئی فعالیت فتوکاتالیزوری بالایی دارند [۲۵-۲۳]. از فتوکاتالیزورهای BiOX قبلاً در کاربردهایی از جمله تجزیه آب [۲۶، ۱۳]، سلول‌های خورشیدی [۲۷]،

¹ Valence Band

² Conduction Band

³ Electron-hole pairs

⁴ Bannister

⁵ Zhang

کاهش نوری CO_2 [۲۹، ۲۸، ۱۵]، تثبیت N_2 [۳۰]، ضدعفونی باکتریایی [۳۱]، حذف آلودگی‌های هوا [۳۳]، [۳۲]، اکسیداسیون آلاینده‌های فلزات سنگین [۳۴، ۳۵] و فتوداینامیک تراپی [۳۶] استفاده شده است. بررسی مطالعات تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌های آلی پایدار، BiOX را برجسته می‌کند. مطالعات قبلی در کاربرد BiOX برای تخریب آلاینده‌های آلی بر روی آلاینده‌هایی مانند رنگ‌ها، داروها، و پساب‌های صنعتی [۳۷-۳۹] متمرکز شده است. گونه‌های فعال اصلی که مسئول خواص تخریب فتوکاتالیزوری زیاد BiOX هستند مشخص شده است که حفره‌های الکترون و رادیکال‌های سوپراکسید هستند [۳۷، ۴۰]. در این رساله سعی شده است فتوکاتالیزور BiOBr دارای مساحت سطح بالا سنتز گردد. سپس این فتوکاتالیزور را با ترکیب فعال در ناحیه مرئی کامپوزیت کرده و در نهایت با ترکیبات پورفیرین حساس شده و در تخریب آلاینده‌ها، تست خودتمیز شوندگی، فتوانتی باکتریال و فتوالکتروشیمیایی به منظور بررسی نحوه عملکرد آن استفاده شده است.

۱-۱- نانوذرات بر پایه بیسموت

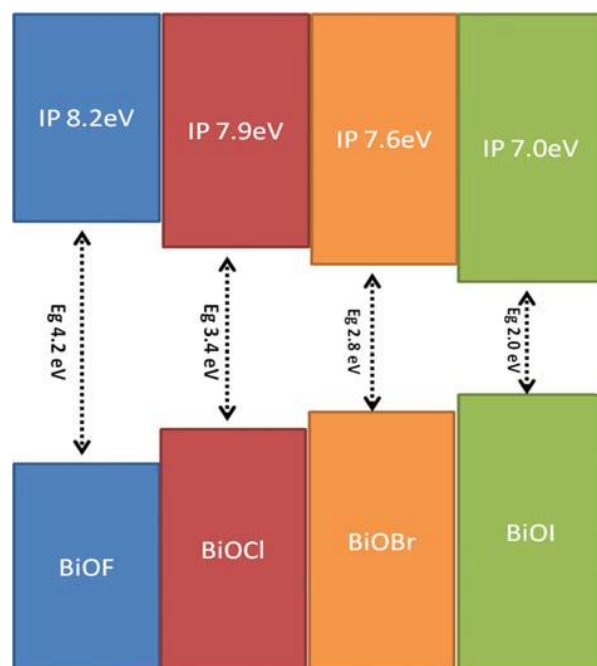
اخیراً توجه زیادی به استفاده از نانوذرات برپایه بیسموت برای کاربرد در زمینه‌های مختلف شده است. این علاقه گسترده به نانوذرات بر پایه بیسموت به این دلیل است که نانوذرات دارای خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد شامل ویژگی‌های نوری، الکتریکی، حرارتی، فتوکاتالیزوری و مغناطیسی بالا هستند، که عمدتاً به سطح ویژه و اندازه‌های کوچک نانوذرات بستگی دارند [۴۱]. از جمله نانوذرات برپایه بیسموت می‌توان به وانادات بیسموت، اکسی هالیدهای بیسموت و سایر نانوذرات مربوط به بیسموت اشاره کرد. در دهه اخیر، نانو مواد فتوکاتالیزوری BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) منافع اقتصادی متعددی را برای تبدیل کارآمد انرژی و مدیریت زیست محیطی به ارمغان آورده است. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مشخص نانومواد BiOX ، به ویژه سطوح و ساختار انرژی پیوندشان، باید مسئول بهبود عملکرد فتوکاتالیزوری باشند، که می‌تواند در برخورد با چالش‌های انرژی و محیط زیست جهانی مورد استفاده قرار گیرند. اکسایش فتوکاتالیزور با بکارگیری این دسته از ترکیبات جهت حذف آلاینده‌ها، به عنوان یکی از پرکاربردترین نیمه هادی‌ها در میان تمام نانو ساختارهای یک بعدی، بخاطر تحرک بالای الکترون‌های رسانش و نیز پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، مورد توجه محققین قرار گرفته است. بیسموت اکسی هالیدها مزایای بسیاری شامل پایداری و جذب نور مرئی دارند. نوار شکاف انرژی آن‌ها می‌تواند به راحتی به وسیله‌ی تغییر یون‌های هالید و ترکیبات نسبی کنترل شود.

۱-۱-۱- خواص اصلی و اساسی ترکیبات بیسموت اکسی هالید و توسعه

استفاده از آن‌ها به عنوان فتوکاتالیزور

ترکیبات BiOX ، که X شامل Cl ، Br یا I است، نیمه هادی لایه‌ای و ترکیبات غیر آلی Bi هستند که متعلق به طبقه‌ای از گروه معدنی ماتلوکیت^۱ هستند که بصورت چهار وجهی متبلور می‌شوند [۴۲]. ساختار لایه‌ای به گونه‌ای تنظیم شده است که هر اتم بیسموت با چهار اتم اکسیژن و هالوژن محاصره می‌شود و در نتیجه تقارن چهار وجهی نامتقارن (X-Bi-O-Bi-X) ایجاد می‌شود [۴۲]. این ترتیب، BiOX را قادر می‌سازد از ویژگی‌های نوری، مکانیکی، الکتریکی و کاتالیزوری قابل توجهی برخوردار باشد.

در نتیجه، از BiOX در اکسیداسیون انتخابی الکل‌ها، سنتز آلی، تجزیه آب، تصفیه گاز در محیط داخلی و تخریب نوری آلاینده‌های آلی در پساب استفاده شده است [۴۳]. همانطور که عدد اتمی X در BiOX افزایش می‌یابد، شکاف انرژی کاهش می‌یابد ($\text{BiOF} > \text{BiOCl} > \text{BiOBr} > \text{BiOI}$) که دلیلی بر افزایش فعالیت نوری $\text{BiOF} < \text{BiOCl} < \text{BiOBr} < \text{BiOI}$ می‌باشد [۴۴، ۴۵] (شکل ۱-۱). سری BiOX رسانایی از نوع p یا n را گزارش می‌دهند [۴۵، ۴۶].

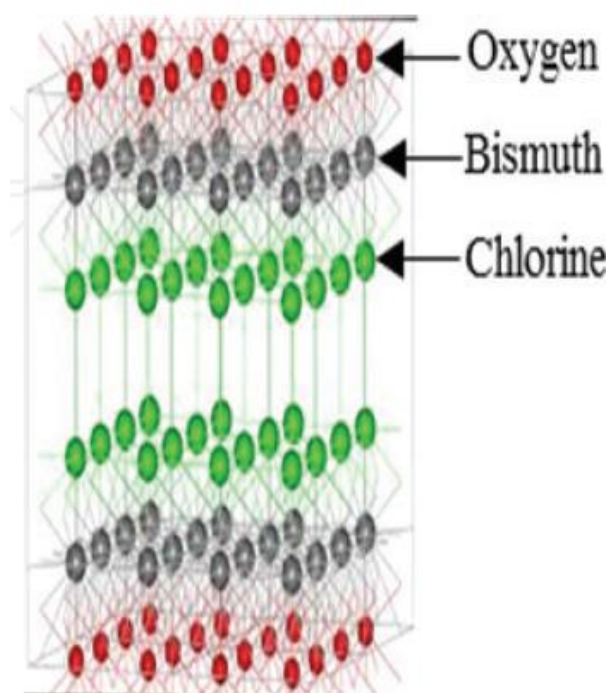


شکل (۱-۱) شکاف انرژی سری‌های BiOX .

¹ Matlockite mineral group

بیسموت اکسی کلرید (BiOCl)

بیسموت اکسی کلرید یک نیمه هادی از نوع p، دارای خواص هدایت یونی، نوری، کاتالیزوری و الکتریکی بسیار عالی است. این ترکیب از یون‌های کل (Cl^-)، یون‌های بیسموت (Bi^{3+}) و یون‌های اکسیژن (O^{2-}) تشکیل شده است که در ساختار لایه‌ای تتراگونال $[\text{Cl-Bi-O-Bi-Cl}]_n$ قرار می‌گیرند. چهار Bi-Cl و چهار Bi-O در فاز چهار وجهی با Bi در مرکز ساختار قرار گرفته‌اند (شکل ۲-۱). BiOCl در ناحیه UV با دامنه شکاف انرژی تجربی از ۳/۱ تا ۳/۵ eV فعال است درحالی‌که مقادیر تئوری از ۲/۸ تا ۲/۹ eV است [۴۷].



شکل (۲-۱) ساختار BiOCl.

بیسموت اکسی برمید (BiOBr)

BiOBr یک نیمه هادی نوع P است و به دلیل ویژگی‌های نوری عالی، پایداری شیمیایی و فعالیت فتوکاتالیزوری مؤثر یک فتوکاتالیزور کارآمد است. ساختار چهار وجهی لایه‌ای آن و شکاف انرژی مناسب، فعالیت نوری بالا و توانایی جداسازی مؤثر الکترون و حفره، منجر به تمایل به تخریب آلاینده می‌شود [۴۳].

بیسموت اکسی یدید (BiOI)

این ترکیب دارای ساختار چهار وجهی انباشته است که شامل صفحات متناوب (Bi_2O_2)²⁺ و I است. این یکی از نانوذرات جذاب برای کاربردهای فتوکاتالیزوری نور مرئی به دلیل شکاف انرژی نسبتاً باریک (۱/۶ تا ۱/۹ eV) است که فعالیت نوری بالایی در آن ایجاد می‌کند. الکترون و حفره‌های تولید شده

با نور نیز در BiOI به دلیل وجود پیوند درون لایه‌ای قوی و پیوند بین لایه‌ای واندروالس ضعیف در ساختار آن کاملاً از هم جدا شده‌اند [۴۸]. در نتیجه، BiOI با موفقیت در برخی از فرآیندهای فتوکاتالیزوری از جمله تخریب آلاینده‌های آلی، تبدیل CO₂ و تولید هیدروژن استفاده شده است.

بیسیموت اکسی فلوئورید (BiOF)، با بیشترین فاصله انرژی ۳/۶ eV، هیچ فعالیت نور مرئی را نشان نمی‌دهد، و بنابراین، تنها چند مطالعه در مورد فعالیت فتوکاتالیزوری آن گزارش کرده‌اند. در جدول ۱-۱ خصوصیات اساسی BiOX آورده شده است. پیوندهای Bi-X بسیار بلند هستند ($> 3\text{\AA}$) به جز در مورد BiOF، که در حدود $2/78\text{\AA}$ است.

BiOCl و BiOBr دارای جرم مؤثر حفره خیلی کوچکتر (m_h)، از BiOF و BiOI هستند که توسط گانوز^۱ و همکاران با استفاده از محاسبات DFT^۲ محاسبه شد [۴۹]. مقادیر نشان دهنده تحرک عالی الکترون‌ها است. تفاوت معنی‌دار مقدار بین جرم مؤثر الکترون (m_e) و جرم مؤثر حفره (m_h) نشانگر سرعت بازترکیبی کم جفت‌های e^-h^+ است، که به معنی طول عمر طولانی و سرعت انتشار زیاد حامل‌هایی است که به طور واضح برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری حیاتی هستند [۵۰].

جدول (۱-۱) خصوصیات اساسی سری‌های BiOX

Material	Band gap (eV)	CB (eV) [176]	VB (eV) [176]	Band gap type	Bond length (Å) [26]		Electron effective mass [33]		Lattice parameters
					Bi-O	Bi-X	Z→Γ	Z→R	
BiOCl	3.5	0.15	3.65	Indirect	2.3111	3.0424	0.3 m_e	2.4 m_e	a=b=3.8743 Å, c=7.3997 Å
BiOBr	2.6	0.41	3.01	Indirect	2.318	3.1648	0.3 m_e	0.6 m_e	a=b=3.8996 Å, c=8.4570 Å
BiOI	1.8	0.57	2.36	Indirect	2.3343	3.3515	--	--	a=b=3.9738 Å, c=9.3722 Å
BiOF	3.6	0.6	4.2	Direct	2.2769	2.7821	0.5 m_e	1.0 m_e	a=b=3.7386 Å, c=6.1714 Å

۱-۲- راهکارهای بهبود راندمان فتوکاتالیزوری در BiOX

روش‌های مختلفی وجود دارد که از طریق آن فعالیت نوری ماده قابل افزایش است. جداسازی حامل‌های بار، افزایش نسبت سطح به حجم و کارایی استفاده از نور همچنان ضرورت اساسی برای هرگونه عملکرد پیشرفته است. راندمان فتوکاتالیزوری را می‌توان به روش‌های مختلفی که در زیر آورده شده است بهبود بخشید.

¹ Ganose

² Density functional theory

۱-۲-۱- دوپ کردن

۱-۲-۱-۱- دوپ کردن فلز

دوپ کردن BiOX با فلزاتی مانند آهن، نیکل، تیتانیم، آلومینیم، قلع برای افزایش خاصیت فتوکاتالیزوری گزارش شده است [۵۱-۵۵]. مزایای دوپ فلز، مهار بازترکیبی جفت الکترون و حفره تولید شده با نور می-باشد. دوپانت‌ها با به دام انداختن الکترون‌ها به حل مشکل بازترکیبی کمک می‌کنند [۵۶] و در نتیجه کارایی تفکیک بار را افزایش می‌دهند، که تولید گونه‌های اکسیژن فعال و رادیکال‌های هیدروکسیل در فتوکاتالیز را بسیار افزایش می‌دهد [۵۷، ۵۸].

دوپ کردن فلزات نجیب

اصلاح فتوکاتالیزورها با استفاده از فلزات نجیب مانند Pd، Rh، Pt، Au، Ag روش دیگری برای سرعت بخشیدن به مکانیسم نوری در BiOX است، اگرچه تعداد گزارش‌ها هنوز در این مورد کم است. گزارش شده است که جداسازی الکترون و حفره‌های تولید شده با نور می‌توانند در حضور فلز نجیب بسیار ارتقا یابد [۵۹]. دوپ نقره بیشترین مطالعه را در میان تمامی دوپانت‌های فلزات نجیب داشته است [۵].

دوپ فلزات خاکی کمیاب

گزارش‌های خاصی در مورد ساخت موفق نانوساختارهای BiOX با دوپانت فلزات خاکی کمیاب مانند لانتانیم (La) و یوروپیوم (Eu) [۶۰ و ۵۴] وجود دارد و اثبات می‌کند که نیمه هادی‌های BiOX دوپ شده با فلزات خاکی کمیاب بازده فتوکاتالیزوری را بهبود می‌بخشند. بدلیل خواص نوری منحصربفرد آن‌ها، عناصر خاکی کمیاب با الکترون‌های ۴f به عنوان مواد لومینسانس مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها یا با استفاده مستقیم از الکترون برانگیخته در یون فلز خاکی کمیاب [۶۱] و یا با استفاده غیر مستقیم از نور طول موج کوتاه ساطع شده که با نیمه هادی‌ها جذب می‌شوند، واکنش عالی به نور نشان می‌دهند [۶۲ و ۶۳]. داش^۱ و

¹ Dash

همکاران سنتز BiOX ($X = \text{Cl, Br, I}$) دوپ شده با Eu^{3+} از طریق روش سبز به کمک میکروویو را گزارش داده‌اند و خواص نوری، ساختار و خواص فتوکاتالیزوری آن‌ها را مطالعه کردند [۶۴].

۲-۱-۲-۱- دوپ کردن غیر فلز

دوپ غیر فلزی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا هنگامی که در سطح اتمی انجام می‌شود، می‌تواند خصوصیات ذاتی سطح فتوکاتالیزور را حفظ کند. معمولاً دوپانت‌ها خوشه‌هایی در سطح ایجاد نمی‌کنند، بلکه به صورت اتم‌های جدا شده وجود دارند [۶۵].

علاوه‌براین، دوپانت‌ها به طور کلی نزدیک به VB توزیع و واقع شده‌اند، و حفره‌های تولید شده با نور کافی برای واکنش‌های نوری بعدی ایجاد می‌کنند. دوپانت‌های غیرفلزی نوارهای نقص ایجاد شده را منفعّل کرده و به کاهش میزان بازترکیبی کمک می‌کنند [۶۶ و ۶۷]. جیانگ^۱ و همکاران، نشان دادند که S- و N- دوپ شده با BiOBr کمترین موقعیت VB را با حداکثر انرژی لبه جذبی در حدود 2.51 eV و انتقال شکاف انرژی غیرمستقیم^۲ (IBG) نشان می‌دهند [۶۸]. نیمه هادی‌های IBG به دستیابی به فعالیت فتوکاتالیزوری عالی کمک می‌کنند، زیرا الکترون‌های برانگیخته با عبور از فضاها مشخص به باند هدایت می‌رسند، بنابراین، احتمال بازترکیبی حامل‌های بار تولید شده با نور کاهش می‌یابد [۶۹ و ۷۰].

۲-۲-۱- کامپوزیت با ساختارهای هتروژن^۳

۱-۲-۲-۱- کامپوزیت با مواد کربنی

بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی استفاده از مواد کربنی برای ساخت کامپوزیت‌های فتوکاتالیزوری با ساختارهای کارآمد گوناگون برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری و رفتار الکتروشیمیایی ترکیب BiOX را نشان داده‌اند. گرافن (GR)، به دلیل خواص برتر از جمله تحرک زیاد الکترون، رسانایی و سطح ویژه خیلی زیاد، یک نامزد بالقوه در فتوکاتالیز شناخته شده است.

¹ Jiang

² Indirect band gap

³ Composite/Heterostructures

تانگ^۱ و همکاران ترکیب‌هایی از GR/BiOCl به روش سولواترمال بدست آوردند و دریافتند که BiOCl-GR 30% فعالیت بهینه را در نور مرئی به دلیل جداسازی بار مؤثرتر و از اثر هم افزایی بین GR و BiOCl نشان می‌دهد [۷۱]. مواد کربنی یک بعدی^۲ (1D)، مانند نانولوله کربن^۳ (CNT) و نانوالیاف کربن^۴ (CNF) پتانسیل خود را در افزایش خاصیت فتوکاتالیزوری ثابت کرده است. از آنجا که CNT برای اولین بار برای بهبود جذب فوتون از TiO₂ استفاده شد [۷۲، ۷۳] مقالات زیادی برای ایجاد اتصالات هتروژن با استفاده از مواد ۱D وجود دارد. آن‌ها دارای مزایایی می‌باشند که در ادامه می‌توان نام برد: (۱) جذب و انتقال مؤثر الکترون‌های تولید شده با نور که از طریق نانوساختارهای ۱D طولانی رسانا فراهم می‌گردد، (۲) سطح وسیع و ساختارهای باز الیاف/لوله‌ها که مکان‌های فعال تری را برای جذب نانوساختارهای BiOX با پراکندگی خوب و چگالی بالا فراهم می‌کنند، و (۳) نانوالیاف‌های دارای ساختار نبافته ویژگی‌های بازیافتی مطلوبی دارند، و بنابراین می‌توان با رسوب گذاری بدون کاهشی در فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها را از محلول جدا کرد [۷۵، ۷۴].

کوانتوم‌دات‌های نانوکربنی^۵ (CQDs) خواص شیمیایی، فیزیکی و الکتروشیمیایی منحصر بفرد همانند حلالیت در آب، سمیت سلولی کم، فتولومینسانس عالی (PL)، زیست سازگاری و پایداری شیمیایی عالی نشان دادند. استفاده از CQD ها با نیمه هادی‌های دارای شکاف انرژی وسیع، مانند BiOCl، به علت خواص عالی آن‌ها، مانند ضرایب جذب وسیع، طیف جذب گسترده، انتقال الکترون تولید شده با نور عالی و ذخیره الکترون، آن‌ها را فتوکاتالیزور کارآمد می‌سازد [۷۶]. اتصال CQD با BiOX توسط بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی گزارش شده است [۷۷-۷۹].

۱-۲-۲-۲- کامپوزیت نیمه هادی/BiOX و ساختارهای هتروژن (X, BiOX/BiOY) Y=Cl, Br, I, X≠Y)

هنگامی که یک اتصال هتروژن بین نیمه هادی‌های با شکاف انرژی منطبق تشکیل شده است، حامل‌های بار تولید شده با نور از طریق پتانسیل تماس از یک نیمه هادی به دیگری می‌توانند منتقل شوند، بنابراین میزان

¹ Tang

² One-Dimensional

³ Carbon Nanotube

⁴ carbon nano-fibers

⁵ Nanocarbon Quantum Dots

باز ترکیبی جفت e^-h^+ تولید شده با نور کاهش می‌یابد. مهراج^۱ و همکاران [۸۰] فعالیت فتوکاتالیزوری $Ag_3PO_4/BiOBr$ را مطالعه کردند.

گزارش‌ها نشان می‌دهد که $BiOX/BiOY$ فعالیت فتوکاتالیزوی بالاتری را در مقایسه با $BiOX$ خالص نشان می‌دهد، زیرا این ساختار منجر به تولید جفت‌های الکترون-حفره تحریک شده نوری بیشتری می‌شود [۸۳-۸۱]. لیو^۲ و همکاران فیلم‌های $BiOI/BiOBr$ را تهیه کرده و تخریب رنگ متیل اورانژ را تحت نور مرئی انجام داده و با $BiOBr$ خالص مقایسه کردند. $BiOI/BiOBr$ بیشترین فعالیت را به دلیل شکاف انرژی مناسب، سطح ویژه بالا، و سرعت باز ترکیبی کم جفت‌های e^-h^+ تولید شده نوری نشان داده است [۸۴].

۱-۲-۲-۳ - کامپوزیت‌های فلز نجیب

از گذشته، نانوساختارهای نیمه هادی‌های اصلاح شده با فلز نجیب همانند Ag ، Rh ، Pd ، $Pt-Ag$ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که بیشترین بهره برداری از فلزات نجیب صورت گرفته است [۸۷-۸۵]. اثرات فلز نجیب (Rh ، Pd ، Pt) برای آماده سازی فتوکاتالیزورهای کامپوزیت $BiOX$ (Cl ، Br ، I) فلز نجیب، بر عملکرد فتوکاتالیزوری و خصوصیات نوری $BiOX$ در تخریب رنگ اسید نارنجی II هم تحت نور مرئی و هم تحت تابش اشعه ماورا بنفش بررسی شده‌اند [۸۸].

۱-۲-۲-۴ - کامپوزیت‌های پلیمری

برخی تلاش‌ها نیز برای اصلاح مواد با پلیمر انجام شده است. پلیمرهای با سیستم‌های الکترونی کانژوگه گسترده، ناحیه جذب فوق العاده‌ای را در محدوده‌ی نور مرئی، پایداری عالی و تحرک زیاد حامل‌های بار نشان می‌دهند [۸۹]. از پلیمرهایی مانند پلی‌پیرول، پلی‌آنیلین، پلی‌تیوفن و مشتقات آن‌ها معمولاً برای کمک به واکنش استفاده می‌شود. در میان پلیمرهای هادی پلی‌آنیلین به دلیل آسانی سنتز، منومر ارزان و ویژگی‌های کاتالیزوری توجه زیادی را به خود جلب کرده است. علاوه بر این، $PANI$ به عنوان پلیمر رسانا برای سنتز در مقایسه با فلزات نجیب دوپ شده نسبتاً آسان و ارزان است [۹۰]. اگرچه تحقیقات زیادی بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری کامپوزیت پلیمر هادی ناهمگن مخصوصاً برای TiO_2 [۹۱-۹۳] و سایر مواد

¹ Mehraj

² Liu

نشان داده شده است، این تحقیقات زمینه قابل توجهی برای BiOX هم فراهم می‌کند که فرآیند ساده‌ایی است [۹۴-۹۶].

۱-۲-۳ - حساس سازی با رنگدانه

حساس سازی با رنگدانه روشی بسیار مؤثر برای افزایش عملکرد فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها بر پایه اکسیدهای فلزی می‌باشد. از آنجا که رنگ‌ها در ناحیه مرئی جذب خوبی دارند می‌توانند بهره‌وری نور مرئی BiOX و نانوکامپوزیت آن با PANI را به طور قابل توجهی افزایش دهند. علاوه بر این، بیشتر رنگدانه‌ها می‌توانند انتقال الکترون‌ها را در فرآیند فتوکاتالیزوری در نور مرئی برای ساختارهای ناهمگن ساخته شده با رنگدانه‌ها، BiOX و نانوکامپوزیت آن با پلی آنیلین تقویت کنند. پورفیرین به دلیل پایداری شیمیایی عالی و ساختار بزرگ کانژوگه، به عنوان یک حساس کننده جذاب در نظر گرفته می‌شود. سیستم کانژوگه بزرگ π -پورفیرین به آن یک باند جذب گسترده در ناحیه مرئی و خاصیت نوری بسیار خوبی می‌بخشد. گروه‌های تحقیقاتی زیادی نتایج امیدوارکننده‌ای برای حساس‌سازی با پورفیرین گزارش کرده‌اند. به عنوان مثال، تیتانیم اکسید اصلاح شده با پورفیرین فلزی (متالوپورفیرین) توانایی خوبی برای هیدروژن تولید شده با نور و تخریب نوری آلاینده‌های آلی نشان داده است [۹۷-۹۹].

برای دستیابی به راندمان بالا، فتوکاتالیزور باید برخی از ویژگی‌های مهم مانند جذب قوی نور مرئی و طول عمر طولانی حالت برانگیختگی را داشته باشد. پورفیرین‌ها حسگرهای فعال هستند که توانایی جذب نور آبی و قرمز به ترتیب متناسب با باند سورت و Q را دارند، و طول عمر قابل توجهی از حالت برانگیختگی را نشان می‌دهند. بنابراین، پورفیرین‌ها به طور بالقوه نسبت به کمپلکس‌های فلزی دیگر، حساس کننده‌های نوری کارآمدتری هستند [۱۰۰].

پورفیرین‌های خالص به دلیل هدایت ضعیف و به احتمال زیاد بازترکیبی الکترون-حفره نمی‌توانند به عنوان فتوکاتالیزور به کار بروند. مواد بر پایه کربن همانند فلورن، گرافن، نانولوله‌های کربنی و همچنین پلیمرهای هادی معمولاً برای بهبود انتقال بار سیستم فتوکاتالیزوری به کار می‌روند. که می‌توان از آن‌ها برای ساخت کامپوزیت پورفیرین استفاده کرد. علاوه بر این، حضور یک کاتالیزور (نظیر فلزات و یا اکسیدهای فلزی) برای جلوگیری از بازترکیبی الکترون-حفره و بهبود عملکرد فتوکاتالیزوری ضروری می‌باشد.

یاوو^۱ و همکاران پورفیرین‌هایی با مورفولوژی‌های مختلف و سپس کامپوزیت‌های آن‌ها با RGO و نانوذرات Pt را سنتز کردند و فعالیت نوری این سیستم سه تایی را در تخریب رنگ و جریان نوری بررسی کردند [۱۰۱].

با الهام از کارهای پیشین، در این رساله پورفیرین (TCPP, i-TCPP, it-TCPP) با باند جذبی گسترده در ناحیه مرئی به عنوان حساس کننده نوری برای BiOBr, BiVO₄, BiOBr/Ag و همچنین نانوکامپوزیت‌های BiOBr/BiOCl/PANI و BiOBr/BiOCl/PANI@Ag انتخاب شده است. تأثیر میزان پورفیرین بارگذاری شده بر عملکرد فتوکاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. اثرات پورفیرین در جذب نور مرئی و انتقال الکترون‌های تولید شده با نور مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، مکانیسم احتمالی فرآیند فتوکاتالیزوری ارائه شده است.

۱-۳- کاربردهای فتوکاتالیزوری نانوذرات بر پایه بیسموت اصلاح شده

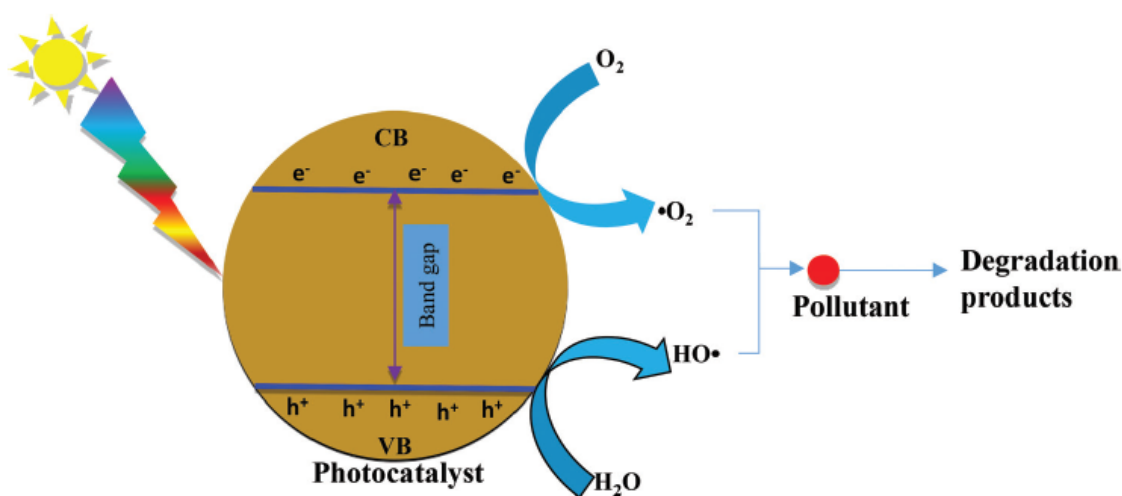
همانطور که بیان شد نانوذرات بر پایه بیسموت بدلیل شکاف انرژی نسبتاً باریک، به عنوان فتوکاتالیزور امیدوارکننده مورد توجه قرار می‌گیرند. آن‌ها غیر سمی هستند و توانایی مقاومت در برابر خوردگی را دارند و سازگار با محیط زیست و نسبتاً ارزان هستند [۱۰۲]. تعدادی گزارش‌های قابل دسترس در مورد فعالیت‌های کارآمد در نور مرئی این نانوذرات، و استفاده از آن‌ها برای ضد عفونی کردن آب و تخریب آلاینده‌های آلی وجود دارد [۱۰۳]. همچنین اثربخشی آن‌ها به عنوان فتوکاتالیزور برای تولید گاز هیدروژن از آب و همچنین تبدیل دی اکسید کربن به محصولات مفید هیدروکربن بررسی شده است. با وجود همه‌ی این مزایا، نانوذرات بر پایه بیسموت دارای معایبی هستند که کاربرد آن‌ها را به عنوان فتوکاتالیزور مؤثر محدود می‌کند. به عنوان مثال، آن‌ها دارای مناطق سطح ویژه کوچک هستند که فعالیت‌های فتوکاتالیزوری آن‌ها را ضعیف می‌کند. آن‌ها همچنین بازترکیبی $h^+ - e^-$ های تولید شده با نور را تجربه می‌کنند [۱۰۴] و در نتیجه از اثر بخشی آن‌ها به عنوان فتوکاتالیزور می‌کاهند. تلاش برای غلبه بر این مشکلات و بهبود کارایی این نانوذرات با استفاده از رویکردها و روش‌های مختلف برای اصلاح آن‌ها به اوج خود رسیده است. این رویکردها شامل استفاده از مواد بر پایه کربن و اصلاح آن‌ها با بیوپلیمرها [۱۰۵]، دوپ کردن با فلزات و غیر فلزات [۱۰۶] و استفاده از ساختارهای ناهمسان/اکسیدهای فلزی مختلط است [۱۰۷]. نانوذرات بر پایه بیسموت اصلاح شده فعالیت‌های فتوکاتالیزوری بالاتری را در مقایسه با همتایان خالص خود نشان می‌دهند.

¹ Yao

۱-۳-۱- تخریب آلاینده‌های آلی

از طریق یک واکنش فتوکاتالیزوری شامل e^- ها و h^+ ها و انواع اکسیژن واکنش پذیر تولید شده با نور، می‌توان آلاینده‌های آلی مضر موجود در آب را تخریب و یا به محصولات بی‌ضرر (H_2O و CO_2) تبدیل کرد. تخریب نوری آلاینده‌های آلی از طریق استفاده از نانوذرات بر پایه بیسموت هنگامی اتفاق می‌افتد که فتوکاتالیزور، نور با طول موج مناسب را از نور خورشید یا منبع نور تابش، جذب می‌کند. این انرژی نور باعث تحریک و ارتقا الکترون‌های موجود در باند ظرفیت فتوکاتالیزور به باند هدایت آن می‌شود. این منجر به ایجاد بارهای مثبت (h^+ ها) و بارهای منفی (e^- ها) بر روی VB و CB می‌شود که منجر به ایجاد جفت‌های $e^- - h^+$ می‌شود. h^+ ها مولکول آب را به گاز هیدروژن و رادیکال هیدروکسیل اکسید می‌کنند در حالیکه e^- ها مولکول‌های اکسیژن را به رادیکال‌های سوپراکسید کاهش می‌دهند.

رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید سپس به آلاینده‌ها حمله کرده و آن‌ها را به محصولات بی‌خطر تجزیه می‌کنند [۱۰۸]. این یون‌های هیدروکسیل و رادیکال‌های سوپراکسید همچنین مسئول غیرفعال‌سازی باکتری‌ها از طریق تخریب دیواره‌های سلول آن‌ها هستند [۱۰۸]. مکانیسم فرآیند تخریب نوری در شکل ۱-۳ ارائه شده است.



شکل (۱-۳) مکانیسم تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌های آلی.

۱-۳-۲- تخریب رنگ‌های نساجی

نانوکامپوزیت اصلاح شده بر پایه بیسموت متشکل از $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ، نقره (Ag) و اکسید گرافن (Ag/GO/ α) (GO) (Bi_2O_3) سنتز شده [۱۰۹] و در تخریب نوری رنگ بنفش بلورین (کریستال وایولت^۱) و رودامین 6G با تابش نور مرئی بکار گرفته شده است. نانوکامپوزیت (Ag/GO/ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) در مقایسه با-Degussa^۲ P25 فعالیت فتوکاتالیزوری شش برابر بیشتر نشان داده است. این ماده هر دو رنگ را با بازدهی بالاتر از $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ خالص تخریب کرده و به ترتیب در ۴۰ دقیقه و ۱۵۰ دقیقه، تخریب رنگ‌های کریستال وایولت و رودامین 6G به ۹۰٪ رسید. نانوکامپوزیت متشکل از BiVO_4 ، Ag و اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) نیز سنتز شده و برای تخریب رنگ رودامین B استفاده شده است [۱۱۰]. در نتیجه، این ترکیب را به دلیل افزایش توانایی جداسازی حامل‌های بار از BiVO_4 ، خاصیت انتقال الکترون نانوذرات نقره و اثر پلاسمون سطحی، برای داشتن مکان‌های واکنش فتوکاتالیزوری بیشتر مورد بررسی قرار دادند. این کامپوزیت فعالیت در نور مرئی را افزایش داده و در مقایسه با BiVO_4 خالص و کامپوزیت $\text{BiVO}_4\text{-rGO}$ ، راندمان تخریب رنگ بالاتری را به نمایش گذاشته است. کو و هان-یان^۳ [۱۱۱] فتوکاتالیزورهای $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ شامل BiOCl ، BiOBr ، $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ ، $\text{BiOCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ و $\text{BiOCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ را سنتز کردند. توانایی تخریب فتوکاتالیزوری آن‌ها برای تخریب متیل اورانژ در زیر اشعه فرابنفش ارزیابی شد. $\text{BiOCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ بهترین فتوکاتالیزور برای تخریب رنگ با غلظت ۵ ppm با راندمان تخریب ۹۰٪ در ۹۰ دقیقه شناخته شد. علاوه-براین، توانایی تخریب نوری نانوکامپوزیت BiOI-graphene بر روی MO مورد آزمایش قرار گرفت. مشخص شد که BiOI-graphene رنگ را با سرعت بیشتری نسبت به BiOI تخریب می‌کند. افزایش راندمان تخریب نوری کامپوزیت BiOI-graphene به توانایی آن در جداسازی و انتقال مؤثر الکترون و حفره‌های تولید شده به دلیل پیوند بین گرافن و BiOI مربوط است که باعث افزایش جذب نور و تخریب زیاد رنگ می‌شود [۱۱۲]. مطالعات مربوط به توانایی تخریب فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-rGO}$ توسط راجاگوپال^۴ و همکاران با نتایج چشمگیر انجام شده است [۱۱۳]. عملکرد بهتر کاتالیزور در برابر تخریب رودامین B به این واقعیت اختصاص داده شد که کاتالیزور دارای یک سطح بزرگ است و همچنین توانایی کاهش سرعت ترکیب الکترون و حفره‌ها نتیجه حضور rGO می‌باشد. به طور مشابه، نانوکامپوزیت $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{ZnWO}_4$ سنتز شده و برای تخریب متیلن بلو استفاده شده است [۱۱۴].

در مقایسه با ZnWO_4 و $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ خالص، $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{ZnWO}_4$ توانایی بسیار خوبی در تخریب

^۱ crystal violet

^۲ Commercial TiO_2

^۳ Qu and Huanyan

^۴ Rajagopal

فتوکاتالیزوری رنگ نشان می‌دهد [۱۱۴]. این امر در نتیجه وجود اتصال گوناگون^۱ در کامپوزیت است که به جداسازی e^-h^+ ها کمک می‌کند [۱۱۴].

۱-۳-۳- تخریب محصولات دارویی (آنتی بیوتیک)

ورود و تجمع محصولات دارویی در بدن می‌تواند برای انسان و همچنین موجودات آبی مضر باشد. از این رو نیاز به یک فناوری مناسب برای از بین بردن این آلاینده‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است، مطالعات تخریب فتوکاتالیزوری آن‌ها با استفاده از نانوذرات بر پایه بیسموت نیز انجام شده است. برخی از این کارهای تحقیقاتی در این قسمت بحث می‌شود. گروهی در مطالعه خود، [۱۱۵] از طریق فرآیند هیدروترمال Bi_2WO_6/Fe_3O_4 را سنتز کردند و آن را با استفاده از روش آغشته سازی مرطوب با کامپوزیت گرافن اصلاح کردند. تمایل کامپوزیت ($Bi_2WO_6/Fe_3O_4/GSC$) به تخریب فتوکاتالیزوری ضایعات دارویی به وسیله‌ی کاربرد آن در تخریب اکسی تتراسایکلین و آمپی سیلین آزمایش شد.

آن‌ها به دلیل خاصیت جذب بالای کامپوزیت، تحت تابش نور خورشید، راندمان تخریب بالایی از آنتی بیوتیک‌ها را به CO_2 ، H_2O و NO_3 بدست آوردند. ماهیت مغناطیسی کاتالیزور جداسازی آسان و قابل بازیافت بودن را تضمین می‌کند [۱۱۵].

تخریب تتراسایکلین با $BiFeO_3$ تهیه شده از طریق روش هیدروترمال نیز با نتایج موفقیت آمیز انجام شد [۱۱۶]. گزارش شده است که $BiOBr$ اصلاح شده با عوامل کیلیت (سیتریک اسید و اتیلن-دیامین تترا استیک اسید) در تخریب آنتی بیوتیک نورفلوکساسین با بازده بالا استفاده شده است [۱۱۷]. مشخص شده است که عوامل کیلیت $BiOBr$ اصلاح شده دارای فعالیت نوری بیشتر است و راندمان تخریب بالاتر را در مقایسه با $BiOBr$ خالص نشان داد. Bi_2WO_6 مزوپور تهیه شده با روش هیدروترمال برای تخریب تتراسایکلین در آب مورد استفاده قرار گرفت، و تخریب نوری به وسیله نور مرئی پساب‌های دارویی را با استفاده از نانوذرات بر پایه بیسموت تأیید کرد [۱۱۸]. حدود ۹۷٪ از آلاینده‌ها (۲۰ میلی گرم در لیتر) پس از ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید شبیه سازی شده تخریب شدند.

¹ Heterojunction

۱-۳-۴ - ضد عفونی آب (حذف باکتری‌ها)

تهیه عوامل ضد باکتری مقرون به صرفه و غیر سمی برای تصفیه آب به دلیل عواقب تهدید کننده آلودگی آب با انواع مختلف باکتری‌ها ضروری شده است. استفاده از نانوذرات به عنوان سیستم‌های ضد عفونی کننده برای تصفیه آب به دلیل اثربخشی آن به رسمیت شناخته می‌شود. نانوذرات بر پایه بیسموت طبقه‌ای از نانوذرات هستند که برای ضد عفونی آب در حال بررسی هستند. برخی از پیشرفت‌هایی که تاکنون در رابطه با استفاده از نانو ذره بر پایه بیسموت برای غیرفعال سازی باکتری در آب صورت گرفته است، در زیر بحث شده است:

غیر فعال شدن اشرشیاکلی با استفاده از فتوکاتالیزور AgI/BiVO_4 سنتز شده از طریق رسوب شیمیایی تعیین شد [۱۱۹]. کاتالیزور می‌تواند گونه‌های باکتری را در عرض ۵۰ دقیقه تحت نور مرئی غیرفعال کند. رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^\bullet$) و حفره (h^+) مشخص شدند که مسئول فرآیند ضد عفونی کننده فتوکاتالیزوری هستند. تقریباً به همان روش، غیر فعال سازی اشرشیاکلی تحت نور مرئی با استفاده از نانوکامپوزیت Ag/BiVO_4 با نتایج چشمگیر انجام شد [۱۲۰]. غیرفعال سازی کامل سلول باکتریایی به مدت ۱۲۰ دقیقه گزارش شد. آن‌ها کارایی کامپوزیت را برای غیرفعال سازی باکتری‌ها به حضور نانوذره نقره فلزی در کامپوزیت اختصاص دادند. نانوذره نقره الکترون‌های تولید شده با نور را به دام می‌اندازد و از این رو باعث جدا شدن حامل‌های بار برای ایجاد گونه‌های اکسیژن واکنش پذیر می‌شوند.

ژانگ^۱ و همکاران [۱۲۱] کاربرد نانوکامپوزیت $\text{AgBr-Ag-Bi}_2\text{WO}_6$ را در ضد عفونی نوری باکتری اشرشیاکلی با تابش نور مرئی گزارش دادند. نانوکامپوزیت کاملاً قادر بود اشرشیاکلی را در کمتر از ۱۵ دقیقه از طریق تأثیر رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}^\bullet$) ضد عفونی کند. در همه این موارد، سطح وسیعی برای جذب باکتری افزایش یافته، باز ترکیبی $\text{e}^- - \text{h}^+$ بهبود یافته و تولید گونه‌های فعال صورت گرفته است که مسئول عملکرد فتوکاتالیزوری مؤثر کامپوزیت‌ها هستند.

۱-۳-۵ - کاربرد در تولید هیدروژن (کاهش آب)

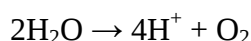
افزایش روزافزون آلودگی هوا در نتیجه احتراق سوخت‌های فسیلی، نیاز به توسعه منابع سوخت جایگزین را بیشتر کرده است. یکی از منابع جایگزین تولید گاز هیدروژن از طریق تجزیه فتوکاتالیزوری آب است [۱۲۲]. به منظور تولید اقتصادی هیدروژن فتوکاتالیزور باید در نور مرئی فعال باشد تا بتواند از نور مرئی نامحدود و

¹ Zhang

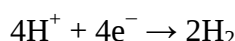
به راحتی در دسترس، به طور مؤثر استفاده کند [۱۲۲]. نانوکامپوزیت‌های بر پایه بیسموت به دلیل وجود شکاف انرژی باریک، در نور مرئی بسیار فعال هستند. در نتیجه، تولید گاز هیدروژن با استفاده از نانو ذرات/نانوکامپوزیت بر پایه بیسموت با نور مرئی به عنوان یکی از رویکردهای امیدوار کننده در نظر گرفته می‌شود. سازوکار این فرآیند به شرح زیر بحث شده است [۱۲۳]:

مشابه مکانیسم تجزیه نوری ترکیبات آلی، e^- و h^+ در CB و VB فتوکاتالیزور هنگامی که در معرض نور با انرژی بزرگتر یا مساوی شکاف انرژی خود قرار می‌گیرند، تولید می‌شوند. اصلاح کاتالیزور توانایی آن را در به حداقل رساندن بازترکیبی e^-h^+ در هنگام تولید افزایش می‌دهد.

حفره‌های VB، مستقیماً مولکول آب جذب شده را در سطح کاتالیزور اکسید کرده و منجر به تولید چهار یون هیدروژن (H^+) و مولکول‌های اکسیژن (O_2) می‌شود:



الکترون‌های CB، یون‌های هیدروژن را کاهش داده و گاز هیدروژن تولید می‌کنند:



تعدادی از نتایج تجربی در مورد استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه بیسموت فعال نور مرئی برای تولید هیدروژن از طریق تجزیه آب منتشر شده است.

توانایی یک کاتالیزور بر پایه بیسموت، $Cr_2O_3/Pt/RuO_2: Bi_2O_3$ ، برای تجزیه فتوکاتالیزوری آب به گاز هیدروژن در حضور یک دام انداز حفره (اسید اگزالیک) توسط شیه^۱ و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت [۱۲۴]. با توجه به نتیجه آن‌ها، فتوکاتالیزور توانایی بالایی در تولید گاز هیدروژن از آب با سرعت $mol\ g^{-1}\ h^{-1}$ ۱۷/۲ نشان داد.

۱-۳-۶ - کاربرد در تصفیه هوا

تمایل به تصفیه هوای داخلی یا شهری با حذف آلاینده‌های اکسید نیتروژن^۲ (NO_x) و ترکیبات آلی فرار^۳ (VOCs) به ویژه در مکان‌های عمومی از جمله مدارس، کلیساها، مراکز خرید و غیره، به یک مسئله بسیار ضروری تبدیل شده است. این به دلیل پیامدهای سلامتی مرتبط با این گروه از آلاینده‌ها است که بیشتر از طریق وسایل نقلیه، مصالح ساختمانی، محصولات مراقبت شخصی، تجهیزات اداری، مواد تمیزکننده و غیره

¹ Hsieh

² Nitrogen Oxide Pollutants

³ Volatile Organic Compounds

در هوا آزاد می‌شوند [۱۲۵]. فتوکاتالیزها به دلیل تمایل به تخریب کامل این آلاینده‌ها، به عنوان یک فناوری مناسب برای حذف این آلاینده‌ها از هوا شناخته شده‌اند [۱۲۵]. اصل تخریب فتوکاتالیزوری NO_x و VOCs در هوا مشابه آنچه در بخش‌های قبلی شرح داده شده می‌باشد:

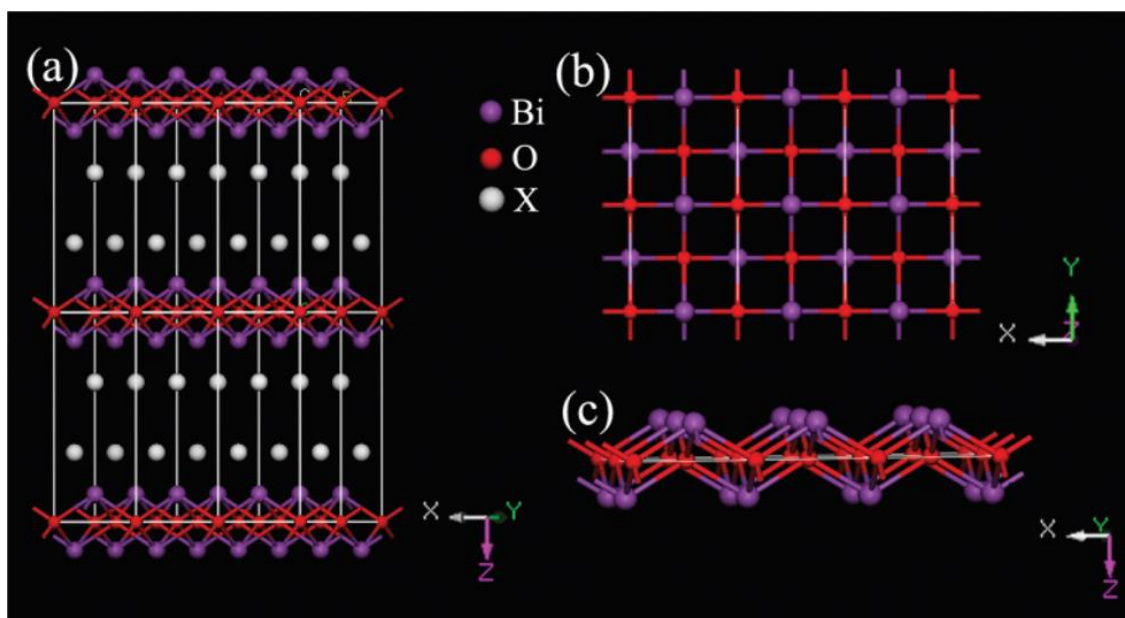
حفره‌های ایجاد شده پس از تحریک الکترون‌ها از VB به CB، مولکول‌های آب موجود در هوا را برای تولید $\text{OH}^\bullet$ اکسید می‌کنند. گونه‌ی $\text{OH}^\bullet$ تولید شده سپس به آلاینده‌های آلی موجود در هوا متصل شده و از طریق تخریب پیوندهای مولکولی آن‌ها را معدنی می‌کند.

۴-۱- مشخصات و خواص BiOBr

به عنوان یک نیمه هادی سه‌تایی، BiOBr در ساختار تتراگونال متبلور می‌شود، که ساختار لایه‌ای از ورقه-های $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$ بدخل ورقه‌های دوتایی از اتم‌های Br ترکیب شده است (شکل ۴-۱). ساختار لایه‌ای BiOBr، به تحرک زیاد بار و کاهش بازترکیبی e^- و h^+ تولید شده تحت نور کمک می‌کند، که هر دو به نفع بازده فتوکاتالیزوری می‌باشند. علاوه‌براین، غیر سمی بودن، قدرت اکسایش بالا و پاسخ نور مرئی BiOBr پتانسیل قابل توجهی در کاربردهای تصفیه محیطی دارند. با این وجود، فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها هنوز کاربردی نیست و ضروری است که رویکردهای مؤثر جدیدی برای بهبود ویژگی فتوکاتالیزوری BiOBr ایجاد شود. کاربرد، کارایی، خواص الکتریکی نوری و فتوکاتالیزوری آن‌ها به شدت تحت تأثیر ساختار بلوری، شکل و اندازه ذرات آن‌ها است. در نتیجه، توجه بسیار زیادی برای تولید نانوذرات با اندازه و شکل کنترل شده برای استفاده در فتوکاتالیزورها و نانوکامپوزیت‌ها صورت گرفته است. آن‌ها از طریق رادیکال‌های تولید شده آلاینده-هایی نظیر رنگ‌های آلی را اکسید کرده و به CO_2 ، H_2O و مواد بی‌ضرر تبدیل می‌نمایند.

بسیاری از ترکیبات شامل بیسموت (+۳) دارای نوار شکاف انرژی باریک و فعالیت فتوکاتالیزوری بالایی هستند که به دلیل هیبرید باندهای ظرفیت 2p اکسیژن و $6s^2$ بیسموت می‌باشد. علاوه‌براین، اربیتال خالی 6s در ترکیبات شامل بیسموت (+۵) نیز از فعالیت فتوکاتالیزوری تحت نور مرئی حمایت می‌کند. بنابراین، ترکیبات و کامپوزیت‌های بیسموت در سنتز و بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیزوری، علاقه پژوهشی بسیاری را به خود جلب کرده است و آن‌ها را به خانواده مهمی از فتوکاتالیزورها در ناحیه مرئی تبدیل کرده است. در ساختار لایه‌ای BiOXs میدان الکتریکی درونی که بین $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ و لایه‌های هالوژن تشکیل می‌شود، می‌تواند جداسازی حفره‌ها و الکترون‌های تولید شده با نور را افزایش دهد و بنابراین، فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها را افزایش می‌دهد [۱۲۶-۱۳۰].

ژانگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۶ اولین بار نشان دادند که 3p کالر و 6p بیسموت به ترتیب VB و CB را تشکیل می‌دهند [۱۳۱]. علاوه بر این، ژائو^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان دادند هم 2p اکسیژن و هم np X (۵، ۴، ۳ برای X=Cl, Br, I به ترتیب) بیشتر برای VB شرکت می‌کنند، درحالی‌که 6p بیسموت در CB مشارکت دارند [۱۳۲].



شکل (۴-۱) طرحی از ساختار بلوری BiOX: (a) ساختار بلوری BiOX، (b) سطح‌های {۰۰۱} BiOX و (c) لایه‌های

ترکیب BiOX [۱۲۸]. $[Bi_2O_2]^{2+}$

۵-۱- پلیمر هادی

در طول دهه گذشته نانوکامپوزیت‌های پلیمری در زمینه‌های پژوهشی و صنعتی توجه بسیاری به خود جلب کرده است، دلیل آن خواص مکانیکی مناسب و استحکام بالا با افزودن مقدار کمی از نانومواد بدلیل نسبت سطح به حجم بالا در نانومواد می‌باشد. پلیمرهای رسانای ذاتی^۳ (ICP) به عنوان طبقه جدیدی از مواد آلی با توجه به دارا بودن قابلیت رسانایی الکتریکی و خواص الکتریکی و نوری اخیراً مورد توجه قرار گرفتند. این پلیمرها دارای ساختاری از زنجیرهای π کانژوگه هستند، دنباله‌ایی از پیوندهای یگانه و دوگانه متناوب (هیبریداسیون ساختار sp^2) است که منجر به جابجایی الکترون‌های π در طول زنجیره می‌شود (شکل ۵-۱)،

¹ Zhang

² Zhou

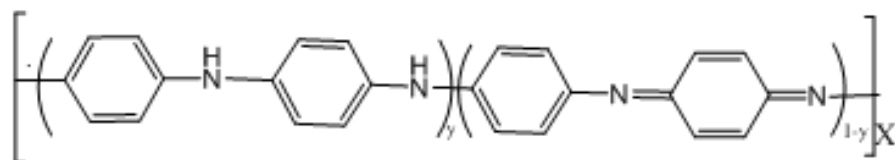
³ Intrinsically conducting polymers

در نتیجه خواص الکتریکی خاص به این پلیمرها می‌دهد. بدلیل قابلیت ذاتی این پلیمرها برای هدایت الکتریکی از طریق جابجایی بار، ICP نامیده می‌شود [۱۳۳].

پلیمرهای هادی به دلیل زنجیرهای پلیمری π کانژوگه، پایداری محیطی، خواص شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل تنظیم، وزن سبک در زمینه‌های مختلف کاربرد دارند. در میان تمام پلیمرهای هادی، به علت هدایت الکتریکی بالا، مکانیسم انتقال بار، پایداری محیطی و هزینه سنتز کم، پلی‌آنیلین^۱ (PANI) به عنوان پلیمر هادی بالقوه و امیدوارکننده برای دستگاه‌های انرژی با کارایی بالا، با توجه به هدایت الکتریکی عالی، فعالیت الکتروشیمیایی بالا و سهولت برای سنتز می‌باشد [۱۳۴، ۱۳۵].

PANI کاربردهای متعددی شامل غشاهای حساس به pH، کاتالیزور، الکترودها، پوشش‌های محافظتی ضد خوردگی، مهندسی بافت، مواد پیزوالکتریک، کامپوزیت‌ها، جذب هیدروژن و غیره دارند. PANI با مورفولوژی‌های مختلف و نانوساختارهای جالب با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند شیمیایی، الکتروشیمیایی و هیدروترمال سنتز می‌شود [۱۳۳، ۱۳۶، ۱۳۷].

نانوکامپوزیت‌های PANI که شامل هر دو بخش آلی و معدنی هستند، توجه زیادی را به خود جلب کرده است، چنانکه اصلاح بیشتر آن‌ها برای خواص کلی پیشنهاد می‌شوند. در میان ترکیبات معدنی انواع مختلف نمک‌های فلزی، اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی، فلزات، خاک رس، نانولوله‌های کربنی را می‌توان نام برد، که در اندازه نانو برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های PANI استفاده شده و خواص اساسی آن را به طور قابل توجهی بهبود می‌دهند [۱۳۸].



شکل (۱-۵) ساختار مولکولی پلیمر هادی PANI.

۱-۶- اهمیت و ضرورت انجام تحقیق

باتوجه به نگرانی‌های رو به رشد در مورد سلامت آب آشامیدنی، توجه زیادی بر حذف آلاینده‌ها از جمله ترکیبات سمی آلی و میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا از پساب‌ها وجود دارد و بکارگیری فتوکاتالیزورها به عنوان یک تکنولوژی دوستدار محیط زیست در دهه گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

¹Polyaniline

پساب‌های تولید شده از صنایع نساجی، حاوی مقادیر زیادی از رنگ‌های آزو می‌باشند، که علاوه بر آلودگی محیط زیست، برخی از آن‌ها خطرات سلامتی نیز به همراه دارند. از آنجاکه مقاومت میکروارگانسیم‌ها در مقابل آنتی بیوتیک‌ها رو به افزایش است، راهکار جدیدی برای تولید داروهایی که توانایی کنترل مؤثر عفونت‌های باکتریایی را داشته باشند ضروری است. ضدعفونی با فتوکاتالیزورها از لحاظ زیست محیطی بی‌خطر می‌باشد و می‌تواند در عملیات تصفیه آب در مقیاس زیاد به کار گرفته شود. در فرآیند فتوکاتالیزوری، الکترون و حفره‌های تولید شده با تابش نور مرئی، به سطح کاتالیزور مهاجرت می‌کنند و با مولکول‌های اکسیژن جذب شده واکنش می‌دهند و رادیکال‌های سوپراکسید ($O_2^{\cdot -}$) فعال تولید می‌کنند. علاوه بر این، جذب حفره به وسیله‌ی هر یک از گروه‌های هیدروکسیل سطحی یا مولکول‌های آب جذب شده رادیکال‌های OH تولید می‌کنند، که آن‌ها هم گونه‌های اکسایش واکنش‌پذیر هستند. این گونه‌ها به باکتری‌ها حمله کرده و به غشای سلولی آن‌ها آسیب می‌رسانند و آن‌ها را نابود می‌کنند.

از سوی دیگر، همچنان تحقیقات بسیاری در زمینه تولید جریان نوری بر اساس مواد جدید با حساس‌کننده‌های نوری برای تبدیل بیشتر نور به برق و پاسخ سریع‌تر، انجام می‌گیرد. با توجه به نتایجی که از این تحقیقات بدست آمده است پورفیرین‌ها به عنوان جذب کننده الکترون و عامل جذب نور، پاسخ جریان نوری را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهند. رنگ‌های پورفیرینی و مشتقات آن‌ها نقش مهمی را در برنامه‌های مختلف مانند تبدیل انرژی خورشیدی، تصویربرداری پزشکی، فتوکاتالیزوری، حسگر و غیره ایفا می‌کنند. بر این اساس و به سبب جذب نور قوی و فعالیت فتوالکتریکی برتر، سل‌های فتوالکتروشیمیایی بر پایه‌ی حساس‌کننده‌های نوری پورفیرین، می‌تواند به عنوان یک مدل ساده برای بررسی جدایی بار و انتقال الکترون استفاده شود. به علاوه، پورفیرین‌ها در دستگاه‌های تبدیل انرژی مانند سل‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه نیز استفاده شده‌اند.

۱-۷- تعریف مسئله

ترکیبات بر پایه بیسموت با روش هم‌رسوبی سنتز شده و با پلیمرهای هادی کامپوزیت گردیدند و در نهایت ترکیبات حساس کننده نوری روی آن‌ها قرار داده شد. با توجه به اینکه فرآیندهای کاتالیزوری نوری، غیر فعال سازی نوری باکتری و تولید جریان نوری در سال‌های اخیر مورد توجه است، در این رساله به بررسی این موارد در ترکیبات سنتز شده خواهیم پرداخت. همچنین سنتز ترکیبات طوری طراحی شده‌اند که بازده را در فرآیندهای ذکر شده تحت تابش نور مرئی افزایش دهند.

۱-۸- تحقیقات انجام گرفته جهت بالا بردن فعالیت فتوکاتالیزورها در ناحیه

مرئی

در سال‌های اخیر تلاش زیادی برای از بین بردن آلاینده‌های آلی مختلف از پساب‌های خانگی، صنعتی و پزشکی صورت گرفته است. نانوذرات متنوعی در حذف آلاینده‌های آلی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. در میان آن‌ها نانومواد BiOX دارای خواص غیرمعمولی مانند ساختارهای لایه‌ای باز، انتقال نوری غیر مستقیم و نسبت سطح به حجم بالا هستند که فعالیت فتوکاتالیزوری عالی به آن‌ها می‌بخشند. بنابراین، این نانومواد فتوکاتالیزور به طور گسترده‌ای برای تجزیه آلاینده‌های آلی مقاوم استفاده شده است [۱۳۹]. فرآیند فتوکاتالیزوری به عنوان مسیر اصلی برای حذف آلاینده‌های آلی با استفاده از نانومواد بیسموت اکسی هالید می‌باشد. به منظور افزایش بیشتر توانایی تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌های آلی تحت نور مرئی، چندین راهکار توسعه یافته است.

اخیراً، دی^۱ و همکاران نانومواد گل مانند BiOBr اصلاح شده با گرافن بور نیتريد (BN) مانند، گزارش کردند که فعالیت فتوکاتالیزوری عالی برای تخریب ^۲TC، ^۳CIP، و ^۴RhB نشان دادند. این افزایش به ساختار BN مانند نسبت داده شده است، که می‌تواند دریافت نور مرئی را بهبود بخشد و به جدایی جفت e^-h^+ کمک کنند [۱۳۹].

در سال ۲۰۱۱ آی^۵ و همکاران، نانوکامپوزیت‌های بیسموت اکسی برمید و گرافن^۶ (BGCs) به وسیله‌ی روش سولواتر مال ساده با استفاده از گرافن اکسید (GO)، نیترات بیسموت و در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) سنتز کردند. این نانوکامپوزیت عملکردی فوق العاده در حذف نیتروژن منوکسید گازی (NO) نسبت به BiOBr خالص، تحت تابش نور مرئی نشان داده است. ثابت سرعت حذف NO فتوکاتالیزور BGCs دو برابر BiOBr خالص است. براساس نتایج شناسایی، افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها به انتقال بار مؤثرتر و جداسازی رخ داده از پیوند شیمیایی قوی بین BiOBr و گرافن نسبت داده شده است که به گسترش جذب نوری در ناحیه مرئی و منطقه سطحی بالاتر مربوط نیست. در شکل ۱-۶ مکانیسم احتمالی فرآیند فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BGC نشان داده شد [۱۴۰].

¹ Di

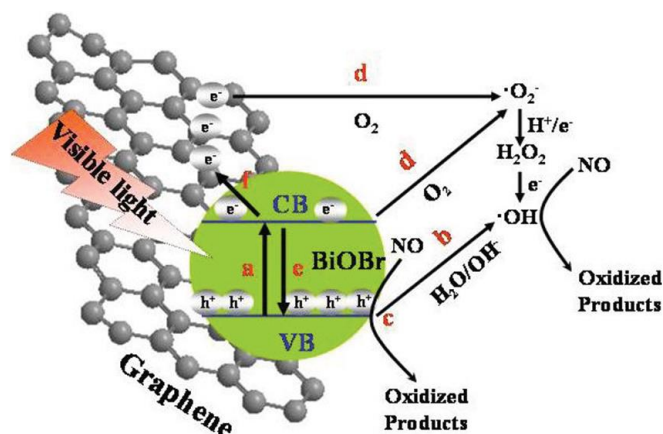
² Tetracycline hydrochloride

³ Ciprofloxacin

⁴ Rhodamine B

⁵ Ai

⁶ bismuth oxybromide and graphene nanocomposites



شکل (۱-۶) شماتیکی از افزایش کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت BGCs.

در سال ۲۰۱۲ سان^۱ و همکاران، کامپوزیت‌های گرافن اکساید/پلی آنیلین (PANI/GO) در ساختاری جدید شامل نانوذرات PANI پوشش داده شده با نانو ورق‌های GO سنتز کردند. طیف FT-IR نشان می‌دهد که کامپوزیت حاصله از طریق پیوند هیدروژنی و تعامل π - π بین PANI و GO به وجود آمده است. نتایج TGA و SEM نشان داد که این کامپوزیت دارای پایداری مورفولوژی بهتر نسبت به PANI خالص است. بنابراین، ظرفیت الکتریکی کامپوزیت PANI/GO به طرز چشمگیری افزایش یافته است. عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یافته ممکن است به ورق‌های GO مربوط شود که نه تنها ثبات نانوذرات PANI را بهبود می‌بخشد، بلکه باعث افزایش هدایت الکتریکی و کاهش مقاومت انتقال بار الکتریکی PANI/GO می‌شود [۱۴۱].

در سال ۲۰۱۶ لی^۲ و همکاران، کامپوزیت PANI/TiO₂ را با موفقیت بر روی سطح ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ به وسیله آمونیوم پرسولفات القا شده در محل پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی آنیلین و در حضور TiO₂ سنتز کردند. تحقیقات نشان داد که کامپوزیت Fe₃O₄@PANI-TiO₂ قابلیت انتقال بار سریع و افزایش فعالیت نوری را دارا می‌باشد. هنگامی که مقدار TiO₂ در کامپوزیت حدود ۰/۳ گرم باشد، بالاترین فعالیت نوری، که حدود ۴/۶ برابر کامپوزیت Fe₃O₄@PANI می‌باشد، برای تجزیه EDTA تحت تابش نور مرئی بدست آمد. افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری عمدتاً به دلیل شکل‌گیری موفق PANI-TiO₂ و قابلیت انتقال بار سریع PANI می‌باشد. در فرآیند فتوکاتالیزوری، الکترون‌های تحریک شده نوری در PANI می‌تواند به باند هدایت TiO₂ انتقال یابد و حفره‌های تولید شده در باند ظرفیت TiO₂ می‌تواند به طور مستقیم به HOMO پلی آنیلین انتقال یابد. علاوه بر این، بازترکیبی مستقیم جفت e^-h^+ می‌تواند به طور مؤثر مهار

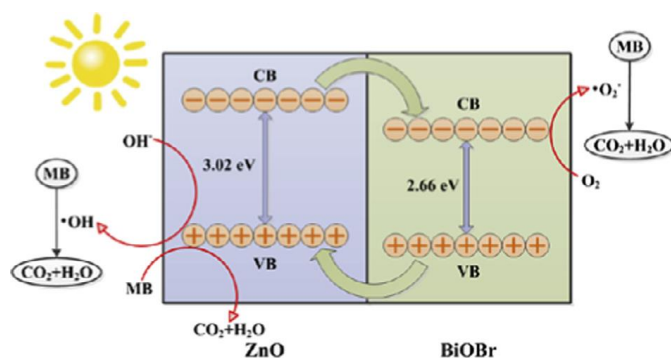
¹ Sun

² Li

شود تا هم پاسخ نوری و هم شناسایی الکتریکی برای شکل‌گیری PANI-TiO₂ بهبود یابند. از همه مهمتر، معرفی ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ می‌تواند جداسازی ساده و بازیابی فتوکاتالیزور پس از استفاده را تأیید کند [۱۴۲].

در سال ۲۰۱۷ ژو^۱ و همکاران کامپوزیت ناهمگن BiOBr/TiO₂ یک بعدی را طراحی کردند. ناهمگنی سطحی اتصال بین نانوصفحه‌های دو بعدی BiOBr و نانومیله‌های یک بعدی TiO₂، به عنوان نانوکanal‌های سطحی برای ترویج مهاجرت بار سطحی کارآمد و جداسازی جفت‌های e^-h^+ تولید شده با نور، عمل می‌کنند. در نتیجه، BiOBr/TiO₂ فعالیت فتوکاتالیزوری و عملکرد بازیابی پایدار نشان دادند. بازده کاهش Cr(VI) با فتوکاتالیزور BiOBr/TiO₂ (با نسبت مولی (Ti)/(Bi) ۲:۱) بیشتر از ۹۵/۴٪ تحت تابش نور مرئی (۱۲۰ دقیقه) بوده است. همچنین فعالیت تخریب عالی RhB و بازدهی حذف رنگ ۸۸/۵٪ را نشان داده است. علاوه بر این، مکانیسم مربوط به افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری طبق نتایج و بررسی کامل از طیف سنجی فتولومینانس، اندازه‌گیری فتوالکتروشیمیایی و آزمایشات به دام انداختن رادیکال مطرح شده است. این مطالعه شیوه‌ای جذاب برای طراحی و ساخت فتوکاتالیزورهای ناهمگن نانومیله کارآمدتر، که ارزش کاربردی بالایی در زمینه بازسازی محیط زیست، به ویژه تصفیه پساب‌ها دارند را میسر کرده است [۱۴۳].

در سال ۲۰۱۷ گنگ^۲ و همکاران، فتوکاتالیزور کامپوزیت BiOBr/ZnO با روش ساده هیدروترمال تهیه کردند. فعالیت فتوکاتالیزوری با تخریب متیلن بلو (MB) تحت تابش نور خورشید بررسی شده است. در میان تمام نمونه‌ها، کامپوزیت BiOBr/ZnO با نسبت مولی ۳:۱ (Bi:Zn) سرعت بازترکیبی جفت‌های e^-h^+ تولید شده با نور، کمتری را نشان داده است (مکانیسم احتمالی در شکل ۷-۱) [۱۴۴].



شکل (۷-۱) مکانیسم تخریب نوری کامپوزیت BiOBr/ZnO تحت تابش نور خورشید.

¹Xue

²Geng

در سال ۲۰۱۷ میسنگ^۱ و همکاران، فعالیت فتوکاتالیزوری BiPO_4 را به وسیله‌ی اصلاح با مقدارهای مختلفی از BiOBr بهبود دادند. خاصیت فتوکاتالیزوری و EIS^2 بررسی شدند و $\text{BiOBr}/\text{BiPO}_4$ ۵۰٪ بهترین کامپوزیت برای تصفیه پساب بوده است [۱۴۵].

در سال ۲۰۱۷ تیان^۳ و همکاران، روشی ساده برای سنتز یک سری از کاتالیزورهای نوری SiO_2 - $\text{BiOCl}/\text{PANI-Pd}$ (HBPP) مزوپور با عملکرد جذب فوق‌العاده، اثر پلاسمونیک و مهاجرت بار بین فازی سریع را ارائه نمودند. تخریب فتوکاتالیزوری متیل اورانژ (MO) به وسیله کامپوزیت‌های HBPP بررسی شده و طبق نتایج خاصیت فتوکاتالیزوری کامپوزیت HBPP نسبت به کامپوزیت SiO_2 - BiOCl/PANI (HBP) تحت تابش نور مرئی بیشتر است. در این سیستم فتوکاتالیزوری، ساختار منظم کره‌های مزوپور توخالی می‌تواند به طور مؤثر انتقال مولکول‌های واکنش دهنده را تسهیل کند، وجود حفره‌های درونی به طور مؤثر می‌تواند واکنش تابش نور مرئی را برای بازتاب‌های متعدد طولانی کند. علاوه بر این، برهمکنش بین نیمه هادی BiOCl و PANI می‌تواند به طور جدی جداسازی جفت e^-h^+ تولید شده را بهبود بخشد. همچنین، نانوذرات پالادیم با باند جذبی رزونانس پلاسمون سطحی متمرکز شده قوی (LSPR) در ناحیه فرابنفش نزدیک، می‌تواند تولید جفت e^-h^+ تحریک شده نوری را در BiOCl ایجاد کند، بنابراین، فتوکاتالیزور به دست آمده، فعالیت فتوکاتالیزوری بالا تحت تابش نور مرئی نشان داده است. این کار ممکن است یک گام مهم برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست باشد [۱۴۶].

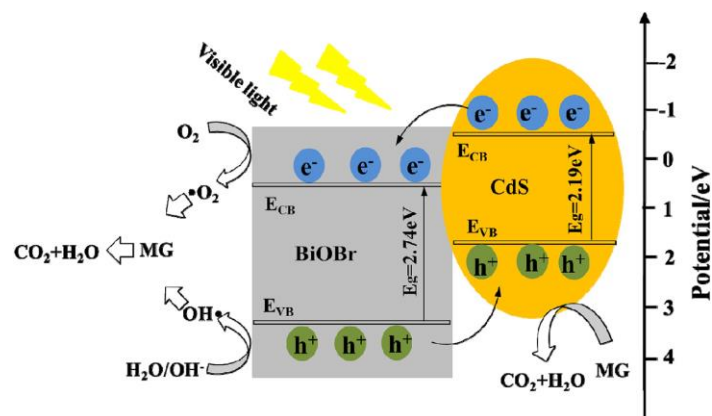
در سال ۲۰۱۸ کوی^۴ و همکاران، کامپوزیت‌های نانورقه‌ای جدید CdS/BiOBr را با فرآیند سه مرحله‌ای سنتز کردند. عمل جداسازی بار و پاسخ به نور مرئی می‌تواند ویژگی فتوکاتالیزوری را افزایش دهد. تحت تابش نور مرئی، نانوذرات CdS اصلاح شده با BiOBr فعالیت فتوکاتالیزوری عالی و پایداری بالا برای تخریب مالاشیت گرین (MG) نشان داده است. کامپوزیت با ۳۰ درصد وزنی BiOBr عملکرد تخریب بیشتری (۹۹٪) داشته است. علاوه بر این، مکانیسم احتمالی فتوکاتالیزوری کامپوزیت‌ها، از طریق بدام انداختن رادیکال و حفره‌ها شرح داده شده است (شکل ۱-۸). هتروساختار بین CdS و BiOBr به طور چشمگیری فعالیت فتوکاتالیزوری را بهبود بخشیده است، که افزایش سرعت مهاجرت الکترون‌های تولید شده همراه با محدود کردن بازترکیبی جفت e^-h^+ می‌تواند دلیل آن باشد [۱۴۷].

¹ Maisang

² Electrochemical impedance spectroscopy

³ Tian

⁴ Cui



شکل (۸-۱) مکانیسم پیشنهادی برای تخریب نوری MG بر کامپوزیت‌های CdS/BiOBr تحت تابش نور مرئی.

ژانگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۲۰، ترکیب پورفیرین-دiazوسین-پورفیرین (PDP) با فولرن (C60) سنتز کردند و با استفاده از طیف سنجی ¹H NMR، طیف سنجی UV-vis، طیف سنجی فلورسانس و آزمایش های الکتروشیمیایی بررسی شد. ترکیب PDP-C60 بر روی سطح الکتروود GCE ترکیب شده است تا الکتروود اصلاح شده کامپوزیت PDP-C60/GCE بدست آید. الکتروود اصلاح شده فعالیت الکتروکاتالیزوری بالایی را برای دوپامین (DA) به نمایش گذاشت. بنابراین، الکتروود PDP-C60/GCE به عنوان سنسور برای تشخیص دوپامین مورد استفاده قرار گرفت و حساسیت بالا و تکرارپذیری و ثبات بسیار خوبی برای تشخیص دوپامین از خود نشان داد [۱۴۸].

شیراگامی^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۵، کمپلکس دی هیدروکسو(تترافنیل پورفیناتو) ژرمانیم (IV) ([Ge(OH)₂(tpp)]) به عنوان یک حساس کننده برای اکسیداسیون متانول به فرمالدهید سنتز کردند. در ادامه TiO₂ به عنوان یک گیرنده الکترون برای کمپلکس پورفیرین برانگیخته شده در نظر گرفتند و کمپلکس Ge-Oxyl در سطح TiO₂ تشکیل شد. در نتیجه سلول های سوختی نوری^۳ (PFCs) با استفاده از این کامپوزیت ها می توانند نماینده یک سلول سوختی نوری حساس شده به رنگ^۴ (DSPFCs) باشند [۱۴۹]. ژو^۵ و همکاران در سال ۲۰۱۶، یک کامپوزیت سه تایی جدید متشکل از نانولوله های TiO₂ (TiO₂NTs)، PANI و نانوذرات طلا (GNP) برای حسگرهای زیستی فتوالکتروشیمیایی^۶ (PEC) تهیه کردند. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز برای نشان دادن هدایت الکتریکی کامپوزیت انجام شد. با توجه به اثر

¹ Zhang

² Shiragami

³ Photofuelcells

⁴ Dye-sensitized Photofuelcells

⁵ Zhu

⁶ Photoelectrochemical

افزایش رزونانس پلاسمون سطح GNP ها، عملکرد الکتروکرومیک PANI، هدایت عالی و سازگاری زیستی کامپوزیت، این روش حساسیت و حد تشخیص خوبی را نشان داد [۱۵۰].

دکتر رحیمی^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶، فتوکاتالیزور SnTCPP/ZnO سنتز کردند و تخریب نوری MO و احیای نوری اکسید گرافن بررسی شد. نتایج نشان داد که حساسیت نوری ZnO با SnTCPP قادر به از بین بردن ۸۵٪ MO در ۲۴۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی است. بررسی مکانیسم فتوکاتالیزوی مشخص کرد که O_2^- گونه اصلی در تخریب نوری است. علاوه بر این، فرآیند احیای نوری به طور مناسب با استفاده از ترکیب SnTCPP/ZnO انجام شد. اکسید گرافن کاهش یافته طی ۲ ساعت از فرآیند احیای نوری به دست آمد. بنابراین، حساس کننده نوری پورفیرین می تواند در فعال سازی فتوکاتالیزور ZnO در ناحیه مرئی بسیار مفید باشد [۳].

دکتر رحیمی و همکاران در سال ۲۰۱۵، مجموعه ای از نانوکامپوزیت های MOF/ZnO از طریق یک واکنش هیدروترمال ساده سنتز کردند. آنالیز BET نشان می دهد که سطح کامپوزیت Cu-TCPP MOF/ZnO در مقایسه Cu-TCPP MOF کاهش یافته است. بنابراین، نانومیل های ZnO سطح MOF Cu-TCPP را پوشانده و بین نانوصفحات MOF قرار گرفتند. اندازه گیری های جریان نوری مشخص کرد که نانوکامپوزیت MOF/ZnO با ۱۵٪ نانومیل ZnO فعالیت نوری بالاتری تحت تابش نور مرئی نشان می دهد. در نانوکامپوزیت تهیه شده، ورق های MOF به عنوان کانال های انتقال الکترون عمل می کنند تا حامل های بار تولید شده با نور را از نانومیل های ZnO به طور مؤثر جدا کنند [۱۵۱].

همچنین دکتر رحیمی و همکاران در سال ۲۰۱۵، نانوکامپوزیت TiO_2 -گرافن (TG) سنتز کردند و برای تعیین میزان مطلوب گرافن در فرآیند فتوکاتالیز، از اندازه گیری جریان نوری استفاده شد. سپس برای طراحی یک نانوکامپوزیت کارآمد در نور مرئی، نانوکامپوزیت TG با TCPP حساس شد (TGP). فعالیت ضد باکتریایی TGP با فعال ترین نانوکامپوزیت TG مقایسه و نقش TCPP در خواص فتوکاتالیزوری فتوکاتالیزور TGP بررسی شد. حساس سازی نانوکامپوزیت TiO_2 -گرافن با پورفیرین (TGP) با موفقیت قادر به ایجاد نوع جدیدی از سیستم فتوکاتالیزور برای ضد عفونی باکتری ها با عملکرد خوب در تابش نور مرئی است [۱۵۲].

کو^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۸، سیستم سه تایی GO/CDots/BiOBr با موفقیت از طریق یک فرآیند یک مرحله ای سنتز کردند. فتوکاتالیزورهای سه تایی تهیه شده فعالیت نوری بسیار عالی در تخریب ۴-کلروفنول تحت تابش نور مرئی نشان دادند. اصلاح BiOBr با GO و CDots تا حد زیادی باعث تقویت برداشت و توانایی به کار بردن نور مرئی، و مهار بازترکیبی جفت های e^-h^+ می شود [۱۵۳].

¹ Dr.Rahimi

² Qu

در این رساله برای اولین بار ترکیبات بیسموت اکسی هالیدها با PANI و ترکیبات پورفیرینی حساس می-شوند که این حساس سازی ترکیبات باعث شده است که ترکیبات مذکور در زمان پایین بتوانند رنگدانه آلی متیل اورانژ را تخریب کنند. همچنین گزارشی مبنی بر تولید جریان نوری در مورد این ترکیبات وجود ندارد. ترکیبات پورفیرینی به عنوان حساس کننده های نوری عمل می کنند. در ترکیب پورفیرین TCPP گروه کربوکسیل در LMCT، رسانایی بالای فلز قلع و قابلیت بالای BiOBr/BiOCl/PANI در تولید جریان نوری، انتظار می رود که نانوکامپوزیت مذکور نقش مهمی در افزایش جریان نوری داشته باشد. در نتیجه اثر ترکیبات سنتز شده را در زمینه جریان نوری و فتوکاتالیزوری بررسی و بحث خواهد شد.

۱-۹- هدف تحقیق

در این رساله هدف دستیابی به BiOXs و بهره بردن از آن ها در کامپوزیت با نقره و پلیمر هادی و در نهایت حساس سازی آن با ترکیبات پورفیرین بوده است. از این ترکیبات برای بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده های آلی استفاده شد. عملکرد فتوکاتالیزوری این ترکیبات حاکی از بازده بالای آن ها در تخریب آلاینده های آلی، همچون رنگ متیل اورانژ و ۲،۴-دی کلرو فنول و رودامین B می باشد. نقره به سبب ویژگی های متمایز، مانند هدایت خوب، ثبات شیمیایی، فعالیت فتوکاتالیزوری و غیرفعال سازی نوری باکتری مورد توجه است و برای تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته است.

پورفیرین ها و پورفیرین های فلزی نیز از جمله رنگ های قوی می باشند که به عنوان جاذب قوی نور مرئی مورد استفاده قرار گرفته اند. پورفیرین ها بواسطه دارا بودن باند سورت^۱ قوی در ۴۰۰ nm و چهار باند Q در محدوده ۴۰۰-۷۰۰ nm در طیف UV-vis می توانند طیف وسیعی از نور خورشید را جذب کنند. به علاوه این ترکیبات در مقایسه با سایر رنگ ها پایداری نوری قابل ملاحظه ای دارند. از اینرو، به منظور بهره برداری بیشتر از نور خورشید پورفیرین ها بسیار مورد توجه قرار دارند. پورفیرین ها به دلیل داشتن سیستم π ، ضریب جذب بالایی در نور خورشید دارند که با انتقالات الکترونی سبب کاهش نوار شکاف فتوکاتالیزور و در نتیجه تخریب آلاینده ها در ناحیه مرئی می شوند. بنابراین، در این رساله حساس سازی با پورفیرین نیز به منظور بهره گیری بیشتر از نور خورشید و فعال تر نمودن ترکیب حاصله در نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت.

پس می توان اینگونه نتیجه گیری کرد که نیمه هادی بر پایه بیسموت بدلیل دارا بودن نوار شکاف وسیع در ناحیه مرئی فعال می باشد. همچنین جذب ترکیبات پورفیرین بر روی سطح نیمه هادی، باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری آن می شود. زمانی که پورفیرین جذب شده در سطح نیمه هادی در تماس نور مرئی قرار می-

¹ Soret

گیرد، در اثر برهم‌کنش با نور برانگیخته شده و الکترون را به نوار هدایت انتقال می‌دهد، که باعث کاهش مولکول اکسیژن جذب شده در سطح نیمه‌هادی به رادیکال اکسیژن می‌گردد. این فرآیند در نهایت منجر به تولید رادیکال هیدرواکسید و H_2O_2 می‌شود، که باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شوند. پورفیرین فلزی نسبت به خود پورفیرین حساس کننده نوری بهتری هستند و این نیز بدلیل الکترون‌های اربیتال d فلز مرکزی است (در این گزارش از فلز Sn بدلیل داشتن اوربیتال d پر از الکترون (d^{10}) استفاده شده است).

فصل ۲:

بخش تجربی

با توجه به امکانات آزمایشگاهی موجود، روش تحقیق و مواد مناسب مورد نیاز برای انجام پروژه انتخاب شده است. این فصل دارای چهار بخش می‌باشد، بخش اول مربوط به سنتز پورفیرین و کمپلکس قلع آن، که ابتدا مواد مصرفی و مشخصات آن‌ها، وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده برای تهیه و شناسایی آن‌ها در جدول‌ها آورده شده است. بخش دوم مربوط به سنتز فتوکاتالیزورها می‌باشد که ابتدا مواد مصرفی و مشخصات آن‌ها، وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده برای سنتز و شناسایی آن‌ها در جدول‌ها آورده شده است. در ادامه به سنتز نانوصفحه‌های بیسموت اکسی برمید و حساس سازی آن با کمپلکس قلع پورفیرین و بارگذاری نقره بر سطح نانوصفحه‌ها، پلی آنیلین، نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr , PANI/BiOCl و حساس سازی نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI با پورفیرین و کمپلکس قلع پورفیرین، BiOBr/BiOCl/PANI آلائیده با نقره و پورفیرین، سنتز بیسموت وانادات و حساس سازی آن با پورفیرین و پورفیرین فلزی شرح داده شده است. بخش‌های سوم و چهارم مربوط به واکنش تخریب فتوکاتالیزوری، آزمایش خودتمیز شوندگی، تولید جریان نوری و غیره می‌باشند، که ابتدا مواد مصرفی و مشخصات آن‌ها، وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده، در جدول‌ها آورده شده است. در ادامه روند واکنش‌های مذکور شرح داده شده است.

۲-۲- مواد مصرفی و دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز و

شناسایی

تمامی مواد شیمیایی استفاده شده برای سنتز پورفیرین و کمپلکس فلزی آن و سنتز فتوکاتالیزورها در جدول ۱-۲ آورده شده‌اند. در صورت نیاز به استفاده از آب برای سنتز و یا محلول سازی از آب دیونیزه استفاده شده است.

جدول (۱-۲) مواد مصرفی برای سنتز ترکیبات.

نام ماده	فرمول مولکولی
نیتрат بیسموت ۵ آب	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
پتاسیم برمید	KBr
پتاسیم کلرید	KCl
آمونیم وانادات	NH_4VO_3
نیتریک اسید	HNO_3
سدیم استات	CH_3COONa
نیترات نقره	AgNO_3
آنیلین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
پتاسیم پر سولفات	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
سدیم دودسیل سولفات	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ (SDS)
هیدروکلریک اسید	HCl
پیرول	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$
پیروپینیک اسید	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
۴- کربوکسی بنزآلدهید	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$
قلع (II) کلرید	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
N و N- دی متیل فرمالید	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
پلی اتیلن گلیکول (PEG 20000)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
آمونیم اگزالات	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (NH_4OX)
Tert- بوتانول، Tert- بوتیل الکل	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (Tert-BuOH)
فنیل ایزوسیانات	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$
فنیل ایزوتیوسیانات	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$

فهرست دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده برای سنتز پورفیرین و کمپلکس فلزی آن و سنتز فتوکاتالیزورها در جدول ۲-۲ آمده است. وسایل آزمایشگاهی مثل بالن، بشر، بورت و غیره نیز متناسب با نیاز مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

جدول (۲-۲) دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی ترکیبات.

نام دستگاه	مشخصات
آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)	D8-Advanced Bruker using Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm)
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	Zeiss SIGMA VP (Germany)
نقشه پراکندگی عناصر روی سطح (Map)	Zeiss SIGMA VP (Germany)
طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)	Zeiss SIGMA VP (Germany)
طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR)، (تهیه نمونه با قرص KBr)	FT-IR Shimadzu- 8400S spectrometer And Rayleigh spectrophotometer (China)
طیف سنجی فرابنفش-مرئی جامد (DRS)	Shimadzu, Mini 1240 And double-beam Perkin-Elmer spectrophotometer (America, lambda 360).
رامان	uRaman-532-Ci Raman spectrometer from the Avantes Company (Netherland).
فتولومینسانس (PL)	Shimadzu RF-6000 spectrofluorophotometer
طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)	double-beam Perkin-Elmer spectrophotometer (America, lambda 360).
میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	Philips EM208S 100KV
آنالیز اندازه‌گیری کل کربن آلی (TOC)	Shimadzu

۳-۲- تهیه پورفیرین (TCPP) و کمپلکس قلع آن (SnTCPP)

۳-۲-۱- تهیه تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین

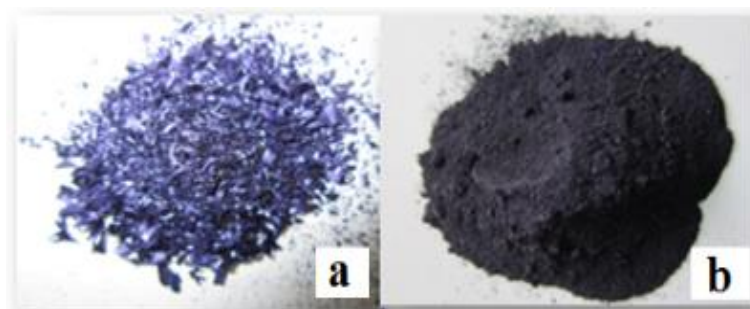
سنتز تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (TCPP) مطابق روش ارائه شده در مقالات قبلی [۳]، براساس روش زیر تهیه شد:

در زیر هود یک بالن دو دهانه به مبرد وصل شد و در حمام روغن قرار گرفت و ۱۷۰ میلی لیتر پروپیونیک اسید به بالن حاوی مگنت منتقل و فرصت داده شد تا پروپیونیک اسید به دمای جوش ($138-140^{\circ}\text{C}$) برسد و به مدت ۳۰ دقیقه رفلاکس شود. سپس ۱/۱۳۳ گرم ($7/546$ میلی مول) ۴-کربوکسی بنز آلدهید به بالن اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه اجازه داده شد رفلاکس گردد. $0/5064$ گرم ($7/548$ میلی مول) پیرول تازه تقطیر شده با ۵ میلی لیتر پروپیونیک اسید رقیق شد و قطره قطره به محیط واکنش اضافه و به مدت ۹۰ دقیقه فرصت داده شد تا رفلاکس گردد. در نهایت محلول به بشری تمیز منتقل و به مدت ۷۲ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. سپس محلول درون بشر با کاغذ صافی صاف شده و بارها با آب دیونیزه شستشو داده شد (تا زمانی که بوی اسید ندهد). برای خالص سازی رسوب در اتانول حل شده و با کاغذ صافی صاف شد. محلول صاف شده در دمای محیط گذاشته شد تا اتانول آن تبخیر گردد و رسوب بنفش رنگ پورفیرین TCPP حاصل گردد. شناسایی TCPP با طیف سنجی UV-Visible و IR انجام شد که طیف‌های مربوطه در بخش ۳-۲ آمده است.

۳-۲-۲- تهیه تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین قلع (IV)

به منظور سنتز کمپلکس قلع تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین (SnTCPP) ۴۷۰۰ میلی گرم ($0/59$ میلی مول) TCPP در پیریدین حل شده و با ۳۹۰ میلی گرم (۲ میلی مول) از نمک $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به بالن ۲۵۰ میلی لیتر منتقل گردید و به مبرد وصل شد و در حمام روغن قرار گرفت و فرصت داده شد که به دمای 120°C برسد و به مدت ۶ ساعت رفلاکس گردید. حلال محلول بدست آمده را به وسیله روتاری جدا شده و سپس به آن اتانول اضافه شد. سپس محلول به بشری منتقل شد تا در دمای محیط اتانول آن تبخیر گردد. در این حالت رسوب SnTCPP تشکیل شد که با آب دیونیزه شستشو داده شد. شناسایی SnTCPP با طیف سنجی UV-Visible و IR انجام شد که طیف‌های مربوطه در بخش ۳-۲ آمده است. در شکل ۱-۲

تصویری از TCPP و SnTCPP سنتز شده نشان داده شده است.

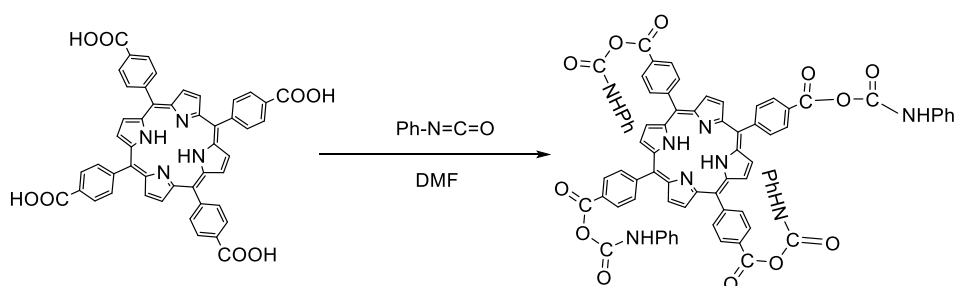


شکل (۱-۲) تصاویر (a) TCPP، (b) SnTCPP سنتز شده.

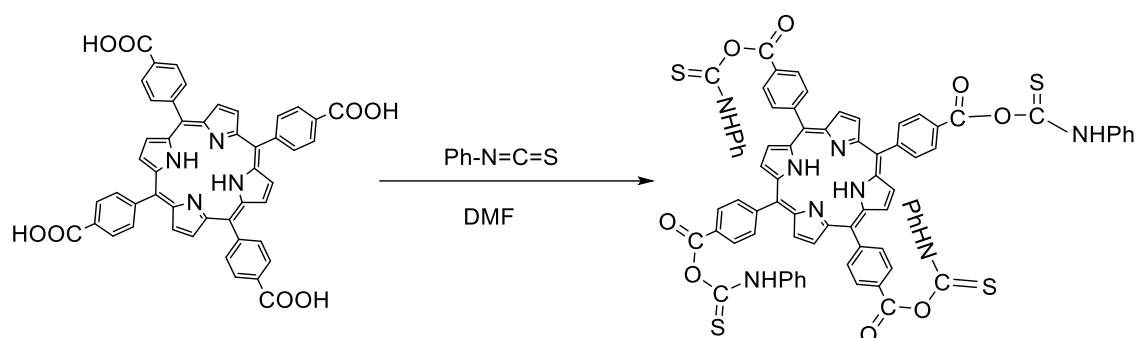
۴-۲- سنتز پورفیرین‌های جدید TCPP- phenyl isocyanate و TCPP- Phenyl isothiocyanate و کمپلکس قلع آن‌ها

۲-۴-۱- سنتز پورفیرین‌های TCPP- phenyl isocyanate و TCPP- Phenyl isothiocyanate

در ابتدا ۰/۰۵ گرم (۰/۰۶۳ میلی مول) TCPP در ۵ ml (حلال DMF حل شد، سپس ۰/۱ میلی لیتر ایزوسیانات (۰/۸۳۵ میلی مول فنیل ایزوتیوسیانات یا ۰/۹۱۵ میلی مول فنیل ایزوسیانات) اضافه گردید و به مدت یک ساعت تحت همزدن قرار گرفت. محلول بدست آمده به اتوکلاو منتقل و در دمای 140°C به مدت ۵ ساعت در کوره قرار داده شد. بعد از اتمام واکنش اتوکلاو در دمای محیط سرد شد و رسوب حاصل جدا شده و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای 60°C خشک گردید (شکل ۲-۲ و ۲-۳). (۳)



شکل (۲-۲) سنتز TCPP- phenylisocyanate (i-TCPP).



شکل (۳-۲) سنتز TCPP-Phenyl isothiocyanate (it-TCPP).

۲-۴-۲ - سنتز کمپلکس قلع پورفیرین‌های TCPP- phenyl isocyanate و (Sn/i-TCPP, Sn/it-TCPP) TCPP-Phenyl isothiocyanate

فلز دار کردن i-TCPP و it-TCPP با فلز قلع، طبق روش بخش ۲-۳-۲ صورت گرفت با این تفاوت که ماده-ی اولیه، مقدار ۰/۰۵ گرم i-TCPP یا it-TCPP می‌باشد.

۲-۵-۲ - سنتز فتوکاتالیزورها

۲-۵-۱ - سنتز بیسموت اکسی هالید

۲-۵-۱-۱ - سنتز بیسموت اکسی برمید (BiOBr)

برای تهیه BiOBr، ۰/۰۱ مول $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۱۵ میلی لیتر HNO_3 حل گردید (محلول الف). محلول (ب) از حل کردن ۰/۰۱ مول KBr و ۰/۰۲ مول CH_3COONa در ۱۰۰ میلی لیتر آب حاصل شد. در ادامه محلول (الف) به محلول (ب) تحت همزدن شدید اضافه گردید. محلول سفید رنگ به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق تحت همزدن قرار گرفت. در نهایت رسوب حاصل جمع آوری شد و در 120°C خشک گردید [۱۵۴].

۲-۵-۱-۲ - سنتز بیسموت اکسی کلرید (BiOCl)

برای تهیه BiOCl، ۰/۰۱ مول $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۱۵ میلی لیتر HNO_3 حل گردید (محلول الف). محلول (ب) از حل کردن ۰/۰۱ مول KCl و ۰/۰۲ مول CH_3COONa در ۱۰۰ میلی لیتر آب حاصل شد. در ادامه محلول (الف) به محلول (ب) تحت همزدن شدید اضافه گردید. محلول سفید رنگ به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق تحت همزدن قرار گرفت. در ادامه رسوب حاصل جمع آوری شد و در 120°C خشک گردید [۱۵۴].

۲-۵-۲ - سنتز BiOBr/SnTCPP

برای تهیه ترکیب BiOBr/SnTCPP نسبت‌های وزنی مختلف ۱۰:۱، ۱۰:۲، ۱۰:۵ و ۱۰:۱۰ سنتز شدند. برای حساس سازی به طور جداگانه در سه بالن ته گرد ۰/۲۴۶ گرم BiOBr ریخته و برای نسبت‌های وزنی ۱۰:۱، ۱۰:۲، ۱۰:۵ و ۱۰:۱۰ به ترتیب ۰/۰۲۴۶، ۰/۰۴۹۲، ۰/۰۱۲۳ و ۰/۰۱۲۳ گرم از SnTCPP جداگانه به هر یک از بالن‌ها اضافه شد و همراه با ۴۰ میلی لیتر حلال DMF (N،N-دی متیل فرمامید) در دمای 150°C به مدت ۶ ساعت رفلاکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شد و با DMF (تا محلول رویی بی‌رنگ شود) و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای 60°C خشک شد.

۲-۵-۳ - سنتز BiOBr/Sn-itTCPP

برای تهیه ترکیب BiOBr/Sn-itTCPP، ۰/۱۲۳ گرم BiOBr، ۰/۰۱۲۳ گرم (۰/۰۰۸۴ میلی مول) Sn-it-TCPP همراه با ۲۰ میلی لیتر حلال DMF در دمای 150°C به مدت ۶ ساعت رفلاکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شده و با DMF (تا محلول رویی بی‌رنگ شود) و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای 60°C خشک شد.

۲-۵-۱- سنتز BiOBr/Sn-iTCPP

برای تهیه ترکیب BiOBr/Sn-iTCPP، ۰/۱۲۳ گرم BiOBr، ۰/۰۱۲۳ گرم (۰/۰۰۸۸ میلی مول) Sn/i-TCPP همراه با ۲۰ میلی لیتر حلال DMF در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شده و با DMF (تا محلول رویی بی‌رنگ شود) و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای ۶۰ °C خشک شد.

۲-۵-۲- سنتز BiOBr/Ag

به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، در سه بالن ته گرد به طور جداگانه مقادیری از BiOBr را به همراه ۷ میلی لیتر آب مقطر ریخته و سپس محلول آبی AgNO_3 با غلظت‌های مختلف اضافه شد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول تازه تهیه شده NaBH_4 به آرامی اضافه می‌گردد و مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت تحت همزدن قرار گرفت. رسوب تشکیل شده در دمای ۶۰ °C خشک شد. مقادیر BiOBr و غلظت Ag در نمونه‌های مختلف در جدول ۲-۳ آورده شده است.

جدول (۲-۳) غلظت Ag در نمونه‌های مختلف.

نمونه	BiOBr/Ag (a)	BiOBr/Ag (b)	BiOBr/Ag (c)
غلظت Ag (mol/l)	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱
BiOBr (g)	۰/۲	۰/۱	۰/۲
(mmol)	۰/۶۵۶	۰/۳۲۸	۰/۶۵۶

۲-۵-۳ - سنتز BiOBr/Ag@TCPP

برای تهیه ترکیب BiOBr/Ag@TCPP نسبت‌های وزنی مختلف ۱:۱۰ و ۱/۵:۱۰ سنتز شد. برای حساس سازی به طور جداگانه در دو بالن ته گرد ۰/۲ گرم BiOBr/Ag اضافه شد و برای نسبت‌های وزنی ۱:۱۰ و ۱/۵:۱۰ به ترتیب ۰/۰۲ و ۰/۰۳ گرم از TCPP جداگانه به هر یک از بالن‌ها اضافه شد و همراه با ۴۰ میلی لیتر حلال DMF در دمای °C ۱۵۰ به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شد و با DMF (تا محلول رویی بی‌رنگ شود) و آب دیونیزه (۴ مرتبه) شستشو داده شد. در نهایت در دمای °C ۶۰ خشک شد.

۲-۵-۴ - سنتز BiOBr/Ag@SnTCPP

برای تهیه ترکیب BiOBr/Ag@SnTCPP نسبت‌های وزنی مختلف ۱:۱۰ و ۱/۵:۱۰ سنتز شد. برای حساس سازی به طور جداگانه در دو بالن ته گرد ۰/۲۴۶ گرم BiOBr/Ag اضافه شد و برای نسبت‌های وزنی ۱:۱۰ و ۱/۵:۱۰ به ترتیب ۰/۰۲۴۶ و ۰/۰۳۶۹ گرم از SnTCPP جداگانه به هر یک از بالن‌ها اضافه شد و در حلال DMF در دمای °C ۱۵۰ به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شده و با DMF (تا محلول رویی بی‌رنگ شود) و آب دیونیزه (۴ مرتبه) شستشو داده شد. در نهایت در دمای °C ۶۰ خشک شد.

۲-۵-۵ - سنتز پلیمر هادی PANI

به منظور تهیه PANI، ۰/۳ میلی لیتر (۳/۲۹ میلی مول، ۰/۳۰۶ گرم) آنیلین در بالنی حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر همراه با ۱۰ میلی گرم (۰/۰۳۴۷ میلی مول) سدیم دودسیل سولفات (SDS) اضافه شد. سوسپانسیون در دمای °C ۵- ثابت نگهداشته شد. سپس ۰/۸۲۹ گرم (۳/۰۶۷ میلی مول) پتاسیم پرسولفات در ۵۰ میلی لیتر HCl با غلظت یک مولار حل شد و تحت همزدن شدید به سوسپانسیون قبلی اضافه گردید، در ادامه به مدت یک شبانه روز در این دما باقی ماند. سپس رسوب حاصل با آب مقطر شستشو داده شد.

۲-۵-۶- سنتز نانوکامپوزیت های PANI/BiOBr

برای تهیه نانوکامپوزیت PANI/BiOBr سه درصد وزنی ۰.۵٪، ۱.۰٪ و ۱.۵٪ در نظر گرفته شده است.

الف) به منظور تهیه نانوکامپوزیت ۰.۵٪ ابتدا ۱/۶۱۱ گرم (۳/۳۲ میلی مول) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۴/۹۸ میلی لیتر HNO_3 حل گردید (محلول الف). محلول (ب) از حل کردن ۰/۳۹۵ گرم (۳/۳۱۹ میلی مول) KBr و ۰/۵۴۵ گرم (۶/۶۴ میلی مول) CH_3COONa در ۳۳/۱۹ میلی لیتر آب حاصل شد. در ادامه ۰/۰۵ گرم PANI اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه دیسپرس گردید. محلول (الف) به محلول (ب) اضافه شد بعد از ۱۲ ساعت رسوب جمع آوری شد و در نهایت در دمای 60°C خشک گردید.

ب) به منظور تهیه نانوکامپوزیت ۱.۰٪ ابتدا ۰/۷۶۳ گرم (۱/۵۷۳ میلی مول) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۲/۳۵ میلی لیتر HNO_3 حل گردید (محلول الف). محلول (ب) از حل کردن ۰/۱۸۷ گرم (۱/۵۷۱ میلی مول) KBr و ۰/۲۸۵ گرم (۳/۴۷۴ میلی مول) CH_3COONa در ۱۵/۷۳ میلی لیتر آب حاصل شد. در ادامه ۰/۰۵ گرم PANI اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه دیسپرس گردید. محلول (الف) به محلول (ب) اضافه شد بعد از ۱۲ ساعت رسوب جمع آوری شده و در نهایت در دمای 60°C خشک گردید.

ج) به منظور تهیه نانوکامپوزیت ۱.۵٪ ابتدا ۰/۹۴۹ گرم (۱/۹۵۶ میلی مول) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۲/۹۳ میلی لیتر HNO_3 حل گردید (محلول الف). محلول (ب) از حل کردن ۰/۲۳۳ گرم (۱/۹۵۷ میلی مول) KBr و ۰/۳۲۱ گرم (۳/۹۱۳ میلی مول) CH_3COONa در ۱۹/۵۷ میلی لیتر آب حاصل شد. در ادامه ۰/۱ گرم PANI اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه دیسپرس گردید. محلول (الف) به محلول (ب) اضافه شد بعد از ۱۲ ساعت رسوب جمع آوری شده و در دمای 60°C خشک شد.

۲-۵-۷- سنتز نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI (BP)

نانوکامپوزیت ۱.۰٪ PANI/BiOBr بهترین تخریب فتوکاتالیزوری را نسبت به نانوکامپوزیت ۰.۵٪ و ۱.۵٪ داشته است و در این ترکیبات BiOBr در حضور PANI سنتز شده است. بنابراین، نانوکامپوزیت ۱.۰٪ وزنی که شامل ۱۰٪ PANI و ۹۰٪ BiOBr است انتخاب شد، و در ادامه، سنتز این ترکیب به صورت معکوس انجام شد (PANI در حضور BiOBr با نسبت ۹۰:۱۰ (BiOBr/PANI) سنتز شد) که در الگوی XRD این نانوکامپوزیت سنتز شده، علاوه بر BiOBr و PANI ترکیب BiOCl هم سنتز شد.

نانوکامپوزیت BP به روش زیر سنتز شد:

برای سنتز نانوکامپوزیت (۹۰:۱۰) BiOBr/BiOCl/PANI، ۰/۱۳۲ میلی لیتر (۱/۴۴۸ میلی مول)، ۰/۱۳۵

گرم) آنیلین در بالنی حاوی ۲۲ میلی لیتر آب مقطر همراه با ۰/۰۰۴۴ گرم (۰/۱۵۲ میلی مول) سدیم دودسیل سولفات (SDS) اضافه شد. از طرفی ۱ گرم (۳/۲۸ میلی مول) BiOBr در ۲۶/۴ میلی لیتر آب دیسپرس شده و به محلول قبلی اضافه شد و ۱۵ دقیقه تحت همزدن قرار گرفت. ۰/۳۶۲ گرم (۱/۳۴ میلی مول) پتاسیم پرسولفات در ۲۱/۸۳ میلی لیتر HCl یک مولار حل شد و به آرامی به محلول قبلی اضافه گردید. در طی این فرآیند دما باید بین ۵-۰ °C باشد. بعد از ۲۴ ساعت محصول جمع آوری شده و در نهایت در دمای ۶۰ °C خشک گردید.

۲-۵-۸- سنتز BiOBr/BiOCl/PANI@TCPP (BPT)

۰/۲ گرم نانوکامپوزیت BP همراه با TCPP (نسبت وزنی ۱:۱۰) به همراه ۴۰ میلی لیتر حلال DMF در یک بالن حاوی مگنت منتقل شد و در دمای ۱۵۰ °C رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شده و با DMF و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای ۶۰ °C خشک شد.

۲-۵-۹- سنتز BiOBr/BiOCl/PANI@SnTCPP (BPST)

۰/۲ گرم نانوکامپوزیت BP همراه با SnTCPP (نسبت وزنی ۱:۱۰) به همراه ۴۰ میلی لیتر حلال DMF در یک بالن حاوی مگنت منتقل شد و در دمای ۱۵۰ °C رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شده و با DMF و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای ۶۰ °C خشک شد.

۲-۵-۱۰- سنتز BP/Ag

به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های BP/Ag، در سه بالن ته گرد به طور جداگانه مقادیری از BP (۰/۲ گرم) به همراه ۷ میلی لیتر آب مقطر و سپس محلول آبی AgNO_3 با غلظت‌های مختلف مخلوط شدند. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول تازه تهیه شده NaBH_4 به آرامی اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت تحت همزدن قرار گرفت. رسوب تشکیل شده در دمای ۶۰ °C خشک گردید. مقادیر BiOBr و غلظت Ag در نمونه‌های مختلف در جدول ۲-۴ آورده شده است.

جدول (۲-۴) غلظت Ag در نمونه‌های مختلف BP/Ag

نمونه	BP/Ag (a)	BP/Ag (b)	BP/Ag (c)
غلظت Ag (mol/l)	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۲
BP (g)	۰/۲	۰/۲	۰/۲

۲-۵-۱۱- سنتز BP/Ag@TCPP

۰/۲ گرم نانوکامپوزیت BP/Ag همراه با TCPP (نسبت وزنی ۱:۱۰) به همراه ۴۰ میلی لیتر حلال DMF در یک بالن حاوی مگنت منتقل شد و در دمای 150°C رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شده و رسوب را با سانتریفیوژ جدا شد و با DMF و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای 60°C خشک شد.

۲-۵-۱۲- سنتز BP/Ag@SnTCPP

۰/۲ گرم نانوکامپوزیت BP/Ag همراه با SnTCPP (نسبت وزنی ۱:۱۰) به همراه ۴۰ میلی لیتر حلال DMF در یک بالن حاوی مگنت منتقل شد و در دمای 150°C رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شده و رسوب را با سانتریفیوژ جدا شد و با DMF و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای 60°C خشک شد.

۲-۵-۱۳- سنتز بیسموت وانادات

به منظور سنتز بیسموت وانادات (BiVO_4)، $2/4242$ (۵ میلی مول) گرم بیسموت نیترات را درون بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته و مقداری آب اضافه کرده و برای حل کردن این نمک ۴/۵ میلی لیتر HNO_3 اضافه شد. پس از حل شدن نمک بالن به حجم رسانده شد. از طرف دیگر ۰/۵۸۴۹ گرم (۵ میلی مول) NH_4VO_3 را در بالن ۵۰ میلی لیتر حل گردید و به حجم رسانده شد. در این سنتز دو محلول با نسبت مولی ۱:۱ استفاده شد. محلول نمک بیسموت به بشری با حجم ۵۰۰ میلی لیتر منتقل شد و ۱ گرم پلی اتیلن گلیکول (PEG)

(20000 به آن اضافه گردید و تحت همزدن شدید کاملاً حل شد. در ادامه محلول NH_4VO_3 قطره قطره به محلول داخل بشر اضافه گردید. در این مرحله pH محلول با اضافه کردن قطره قطره آمونیاک به ۷ رسانده شد (رسوب BiVO_4 تشکیل شد). مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۶۰ دقیقه تحت همزدن مغناطیسی، و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. سپس رسوب زرد رنگ حاصل با سانتریفیوژ جدا گردید و با آب مقطر و اتانول به ترتیب شستشو داده شد. در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C درون آون خشک گردید، سپس به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای 450°C باز پخت گردید.

۲-۵-۱۴- سنتز $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$

برای سنتز ترکیب $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ ، 0.2 گرم ترکیب BiVO_4 همراه با TCPP (نسبت وزنی ۱:۱۰) به همراه ۴۰ میلی لیتر حلال DMF در دمای 150°C به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شد و با DMF و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای 60°C خشک شد.

۲-۵-۱۵- سنتز $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$

برای سنتز ترکیب $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ ترکیب 0.2 گرم BiVO_4 همراه با SnTCPP (نسبت وزنی ۱:۱۰) به همراه ۴۰ میلی لیتر حلال DMF در دمای 150°C به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. سپس محلول در دمای محیط سرد شد و با DMF و آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت در دمای 60°C خشک شد.

۲-۶- واکنش تخریب فتوکاتالیزوری

۲-۶-۱- مواد مصرفی

تمامی مواد شیمیایی استفاده شده برای واکنش تخریب و احیای فتوکاتالیزوری در جدول ۲-۵ آورده شده-اند. در صورت نیاز به استفاده از آب برای محلول سازی از آب دیونیزه استفاده شده است.

جدول (۲-۵) مواد مصرفی برای واکنش تخریب فتوکاتالیزوری.

نام ماده	فرمول مولکولی
متیل اورانژ (MO)	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
هیدروکلریک اسید	HCl
۲، ۴-دی کلرو فنول (DCP)	$Cl_2C_6H_4OH$
رودامین بی (RhB)	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

۲-۶-۲- دستگاه و تجهیزات مورد استفاده

فهرست دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده برای واکنش تخریب فتوکاتالیزوری در جدول ۲-۶ آمده است.

جدول (۲-۶) دستگاه مورد استفاده برای واکنش تخریب فتوکاتالیزوری.

نام دستگاه	مشخصات
طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)	double-beam Perkin-Elmer spectrophotometer (America, lambda 360)
لامپ LED	5W, TC: 6000-6500

۲-۶-۳- تهیه محلول آلاینده‌ها

• تهیه محلول ۱۰ppm متیل اورانژ

۰/۰۱ گرم (۰/۰۳ میلی مول) متیل اورانژ به بالن ژوژه یک لیتری همراه با مگنت منتقل و مقداری آب مقطر اضافه شد و به خوبی همزده شد تا کاملاً حل گردید و بالن به حجم رسانده شد. برای تخریب فتوکاتالیزوری از دو pH طبیعی محلول که حدود ۶ بوده و pH=۳ (اسیدی) استفاده شد. برای اینکه محلول متیل اورانژ به pH اسیدی برسد از اسید کلریدریک رقیق شده استفاده شد.

- تهیه محلول ۱۵ ppm متیل اورانژ

۰/۰۰۳۵ گرم (۰/۰۱ میلی مول) متیل اورانژ به بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری همراه با مگنت منتقل کرده و مقداری آب مقطر اضافه شد و به خوبی همزده شد تا کاملاً حل گردید و بالن به حجم رسانده شد. برای اینکه محلول متیل اورانژ به pH اسیدی (pH=۳) برسد از اسید کلریدریک رقیق شده استفاده شد.

- تهیه محلول ۱۰ ppm ۲، ۴-دی کلرو فنول

۰/۰۱ گرم (۰/۰۶۱ میلی مول) ۲، ۴-دی کلرو فنول به بالن ژوژه یک لیتری همراه با مگنت منتقل شد و مقداری آب مقطر اضافه شد و به خوبی همزده شد تا کاملاً حل گردید و بالن به حجم رسانده شد.

- تهیه محلول ۵ ppm و ۱۰ رودامین B

۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ گرم (۰/۰۱ و ۰/۰۲۱ میلی مول) رودامین B جداگانه به بالن ژوژه یک لیتری همراه با مگنت منتقل و مقداری آب مقطر اضافه شد و به خوبی همزده شد تا کاملاً حل گردید و بالن به حجم رسانده شد.

۲-۶-۴- واکنش تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده‌ها (متیل اورانژ، رودامین B و ۲، ۴-دی کلرو فنول)

۵۰ میلی لیتر محلول آلاینده‌ها (با غلظت‌هایی که در بالا گفته شده است) به همراه مقادیر مختلفی (۰/۰۳ و ۰/۰۲ گرم) از کاتالیزور به داخل ظرف واکنش منتقل شد. لامپ مورد استفاده به منظور تأمین نور مرئی، LED با توان ۵W بود. به منظور سنجش میزان رنگ جذب شده بر روی کاتالیزور و هم چنین ایجاد تعادل جذب-واجذب بین رنگ و کاتالیزور، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد. پس از این مرحله نوردهی آغاز شده و در فواصل زمانی مشخص، از سوسپانسیون‌ها به مقدار ۳ میلی لیتر نمونه برداری شده، سپس جذب نمونه‌ها در محدوده ۸۰۰-۱۹۰ نانومتر با دستگاه طیف سنجی UV-Visible اندازه‌گیری شد.

۲-۶-۵- تست اندازه گیری کل کربن آلی^۱

امکان حذف رنگ با استفاده از فناوری‌های معمول، مانند روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی صورت

¹Total organic carbon

می‌گیرد. اگرچه، این روش‌های معمول آلاینده‌های آلی را بطور کامل نابود نمی‌کنند، اما اغلب می‌توانند آلوده‌کننده ثانویه ایجاد کنند. در نتیجه با گرفتن آنالیز اندازه‌گیری کل کربن آلی می‌توان شاهد حذف این آلاینده‌های خطرناک در محلول‌های باقی مانده در فرآیند فتوکاتالیزوری بود. در ادامه در فرآیند فتوکاتالیزوری از آلاینده رنگی استفاده خواهد شد. به اینصورت که آلاینده رنگی و فتوکاتالیزور در ظرف واکنش تحت نوردهی قرار می‌گیرد. به فواصل زمانی معین نمونه‌گیری شده و با دستگاه اندازه‌گیری کربن آنالیز می‌گردد. مقدار کربن آلی در آلاینده تخریب شده با مقدار کربن محلول اولیه آلاینده مقایسه می‌شود.

۲-۶-۶- آزمایش خود تمیز شونده

الف) ورق استیل

خاصیت خودتمیزشوندگی سطح استیل می‌تواند کاربرد مهم بالقوه باشد که می‌تواند برای محافظت سطح از آلاینده‌ها به کار رود. برای ارزیابی قابلیت خودتمیز شوندگی نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI دو صفحه (۲*۲ سانتی متر) اصلاح شده در محلول MO قرار داده شد. نانوکامپوزیت در محلول اتانول به منظور تهیه محلول دوغاب مانند دیسپرس شد. سپس سطح استیل به روش پوشش دهی چرخشی پوشانده شد و در آون خشک گردید. دو صفحه استیل تهیه شده در ۵۰ میلی لیتر محلول MO با غلظت ۱۰ ppm غوطه ور شدند و برای سنجش میزان رنگ جذب شده بر روی کاتالیزور و هم چنین ایجاد تعادل جذب-واجذب بین رنگ و کاتالیزور، سوسپانسیون در تاریکی هم زده شد. پس از این مرحله نوردهی آغاز شد و در فواصل زمانی ۶۰ دقیقه، از سوسپانسیون‌ها به مقدار ۳ میلی لیتر نمونه برداری شده، سپس جذب نمونه‌ها در محدوده ۸۰۰-۱۹۰ نانومتر از طریق دستگاه طیف سنجی UV-Visible اندازه‌گیری شد

ب) سیمان

استفاده از مواد مبتنی بر سیمان به عنوان فتوکاتالیزورهای خود تمیز شونده یک پیشرفت مهم برای فرآیند فتوکاتالیزوری است. به منظور ارزیابی عملکرد خود تمیز کردن، سیمان سفید با مقدار مشخصی از آب مخلوط شد تا یک مخلوط یکنواخت حاصل گردید، و سپس درون قالب (قطر ۱/۵ سانتی متر) ریخته شد. از طرف دیگر، مقدار مشخصی از کاتالیزور در اتانول دیسپرس شده، روی سطح سیمان پخش شد و سپس در آون با دمای ۶۰ °C خشک گردید. در اینجا، MO به عنوان یک آلاینده آلی برای ارزیابی عملکرد تست خود تمیز شوندگی سیمان آماده شده انتخاب شد. سیمان تهیه شده در ۵۰ میلی لیتر از محلول MO غوطه ور

شد و در شرایط تاریک قرار داده شد تا به تعادل جذب برسد. پس از این مرحله نوردهی با یک لامپ LED 5W آغاز می‌شود و در فواصل معین (۳۰ دقیقه)، ۳ میلی لیتر از محلول نمونه برداری شد و غلظت MO با یک دستگاه طیف سنجی UV-Vis اندازه‌گیری شد.

۷-۲- اندازه‌گیری جریان نوری

اندازه‌گیری‌های جریان نوری با استفاده از یک سلول سه الکترودی شامل الکترود Ag/AgCl اشباع شده، میله پلاتینی و شیشه اکسید قلع فلوئوردار شده (FTO) که با ترکیبات فعال در نور پوشش داده شده به ترتیب بعنوان مرجع، شمارنده، و الکترودهای کارکننده، صورت می‌گیرد (ivium کشور هلند) (ابعاد الکترودهای آماده شده: ۱/۵ در ۲ سانتی متر). الکترودهای کار به صورت زیر آماده شدند:

۰/۱۵ گرم فتوکاتالیزور با ۰/۲ میلی لیتر اتانول مخلوط شده و سپس برای تولید محلول دوغاب مانند به مدت ۶۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس حجم یکسانی از دوغاب با استفاده از میکروپیپت روی سطح شیشه FTO برای پوشاندن کل سطح الکترود ریخته شد. الکترودهای تهیه شده در دمای ۶۰ °C خشک شدند. سعی شد الکترودها به گونه‌ای آماده شوند که ضخامت ترکیبات تهیه شده روی سطح FTO یک دست باشد. در نهایت، پاسخ جریان نوری الکترودهای تهیه شده در محلول ۰/۵ مولار Na_2SO_4 در طول چرخه‌های تکرار خاموش-روشن تحت تابش نور مرئی اندازه‌گیری شد. لامپ LED به عنوان منبع نور مرئی استفاده شد.

۸-۲- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS)

برای تأیید بیشتر و بهتر بهبود کارایی جداسازی بار، طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از یک سلول سه الکترودی شامل الکترود Ag/AgCl اشباع شده، میله پلاتینی، شیشه اکسید قلع فلوئوردار شده (FTO) که با ترکیبات فعال در نور پوشش داده شده به ترتیب بعنوان مرجع، شمارنده، و الکترودهای کارکننده، اندازه‌گیری شد (ابعاد الکترودهای آماده شده: ۱/۵ در ۲ سانتی متر). الکترودهای کار به صورت زیر آماده شدند:

۰/۱۵ گرم فتوکاتالیزور با ۰/۲ میلی لیتر اتانول مخلوط شده و سپس برای تولید محلول دوغاب مانند به

¹Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

مدت ۶۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس حجم یکسانی از دوغاب با استفاده از میکروپیت روی سطح شیشه FTO برای پوشاندن کل سطح الکترود ریخته شد. الکترودهای تهیه شده در دمای 60°C خشک شدند. سعی شد الکترودها به گونه‌ای آماده شوند که ضخامت ترکیبات تهیه شده روی سطح FTO یک دست باشد. اندازه‌گیری EIS نیز در پتانسیل صفر در حضور الکترولیت $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ و KCl در محدوده فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱ کیلوهرتز انجام شد.

فصل ۳:

بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مقدمه

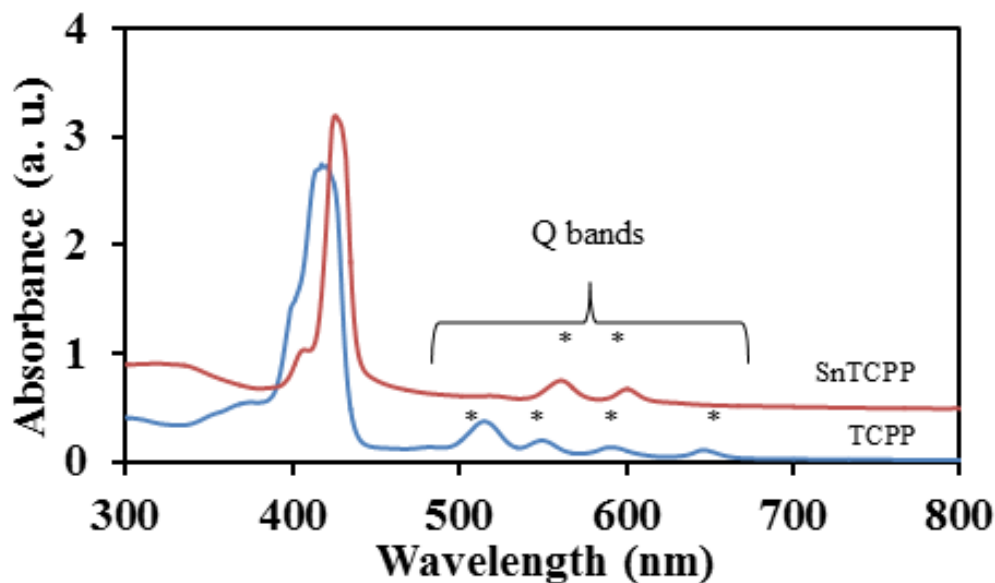
در این فصل به بررسی نتایج حاصل از سنتز هر یک از فتوکاتالیزورها پرداخته شده است. برای شناسایی فتوکاتالیزورهای سنتز شده از روش‌های XRD، FT-IR، UV-Vis، PL، DRS، رامان، تصاویر SEM و EDS و غیره استفاده شده است. در ادامه، عملکرد فتوکاتالیزورها برای تخریب آلاینده‌های آلی و آزمایش‌های خودتمیز شوندگی، تولید جریان نوری و تخریب نوری باکتری آورده شده است.

بخش اول: پورفیرین و متالو پورفیرین

۳-۲- شناسایی تتراکیس (۴- کربوکسی فنیل) پورفیرین (TCPP) و

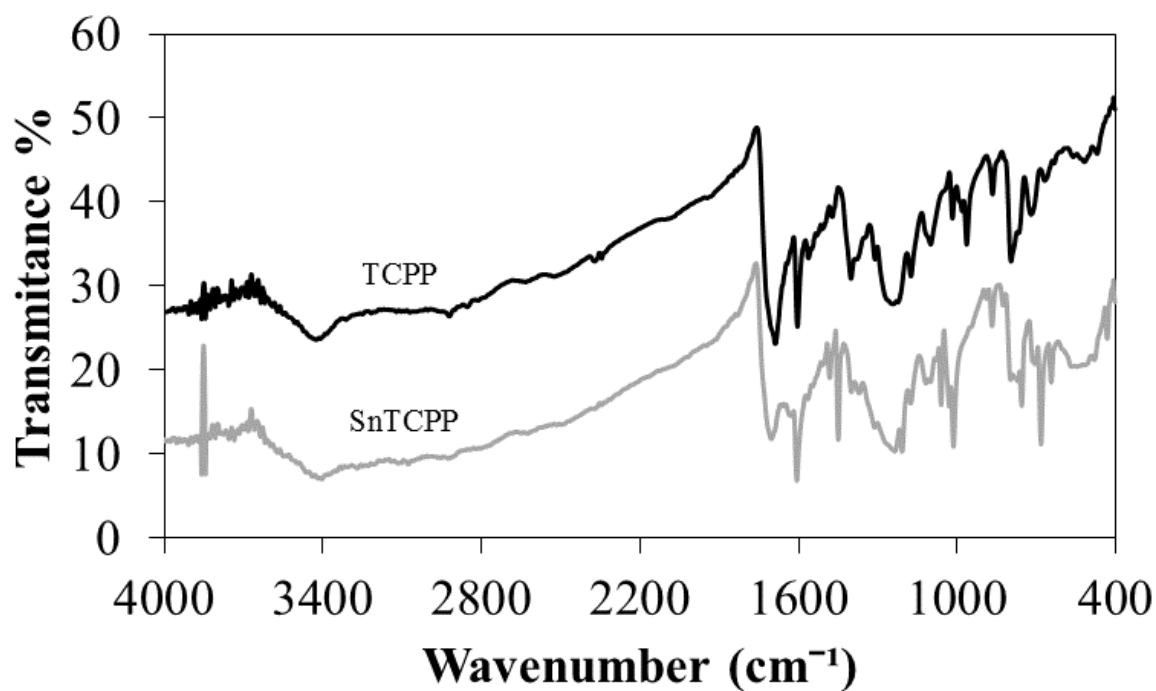
تتراکیس (۴- کربوکسی فنیل) پورفیریناتو قلع (IV) (SnTCPP)

شکل ۳-۱ طیف UV-vis ترکیبات TCPP و SnTCPP را در DMF نشان می‌دهد، که شامل جذب قوی باند سورت در ناحیه ۴۴۰-۴۰۰ نانومتر و جذب ضعیف باند Q در منطقه ۷۰۰-۵۰۰ نانومتر است. پیوند TCPP با قلع فلزی تعداد باند Q را از ۴ باند به ۲ باند (به دلیل تقارن آن‌ها) کاهش می‌دهد، که تأییدی بر سنتز متالوپورفیرین (پورفیرین فلزی) است. باند سورت و باند Q نتیجه انتقال الکترونی $\pi-\pi^*$ حلقه پورفیرین است. این ترکیبات به دلیل جذب شدید در نور مرئی، باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شوند. با وارد کردن فلز به درون حلقه پورفیرین، تغییری در طیف UV-Vis صورت می‌گیرد. طیف جذبی متالوپورفیرین‌ها همانند باز آزاد پورفیرین‌ها می‌باشد، باند سورت در مقایسه با گونه‌های خنثی پورفیرین به طول موج‌های بلندتر جابجا می‌شود. اما بر هم‌کنش اوربیتال‌های فلز مرکزی با اوربیتال سیستم π حلقه پورفیرین باعث کاهش تعداد نوارهای Q از چهار نوار در پورفیرین به دو نوار در متالوپورفیرین می‌شود و این تغییر به دلیل افزایش تقارن مولکول از D_{2h} به D_{4h} که باعث هم‌ترازی در اوربیتال‌ها و غیر مجاز شدن مقداری از انتقالات الکترونی می‌شود. عوامل متعددی مانند: هویت فلز، حالت اکسایش فلز و عدد کوئوردیناسیون بر نوع و موقعیت نوارهای جذبی متالوپورفیرین‌ها تأثیر زیادی دارند. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود SnTCPP نسبت به TCPP جابجایی قرمز (به سمت طول موج‌های بلندتر) داشته است.



شکل (۱-۳) طیف سنجی UV-Visible ترکیب TCPP و SnTCPP در حلال DMF

طیف FT-IR ترکیب TCPP در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ و به صورت قرص KBr در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. جدول ۱-۳ نوع پیوند، نوع ارتعاش و فرکانس آن پیوند را برای ترکیب TCPP نشان می‌دهد. جدول ۲-۳ نوع ارتعاش و فرکانس ارتعاش‌های مربوط به گروه کربوکسیلیک اسید را برای ترکیب TCPP نشان می‌دهد. طیف FT-IR ترکیب SnTCPP در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ و به صورت قرص KBr در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد پیک‌های NH در ناحیه 3400 cm^{-1} ضعیف-تر شده است.



شکل (۲-۳) طیف FT-IR ترکیب TCP و SnTCP.

جدول (۱-۳) فرکانس ارتعاشی عمومی ترکیب TCP

نوع پیوند	نوع ارتعاش	مشخصات پیک	محدوده فرکانس (cm^{-1})	فرکانس TCP سنتر شده (cm^{-1})
NH	کششی	تیز - متوسط	۳۲۰۰-۳۵۰۰	۳۴۰۰
NH	خمشی خارج از صفحه	۲ پیک تیز	۶۸۰، ۷۴۰	۷۸۰، ۷۰۵
C=N- پیرو	کششی	ضعیف	۱۰۰۰-۱۳۵۰	۱۲۵۰
C=N- پیرو	کششی	۲ پیک ضعیف و قوی تیز	۱۶۹۰، ۱۶۴۰	۱۶۰۰، ۱۶۸۰
C=C- آروماتیک	کششی	تیز	۱۴۷۵-۱۶۰۰	۱۶۰۰
C-H- آروماتیک	کششی	ضعیف	۳۰۵۰-۳۱۵۰	۲۹۱۰

جدول (۲-۳) فرکانس‌های ارتعاشی گروه عاملی ترکیب TCP

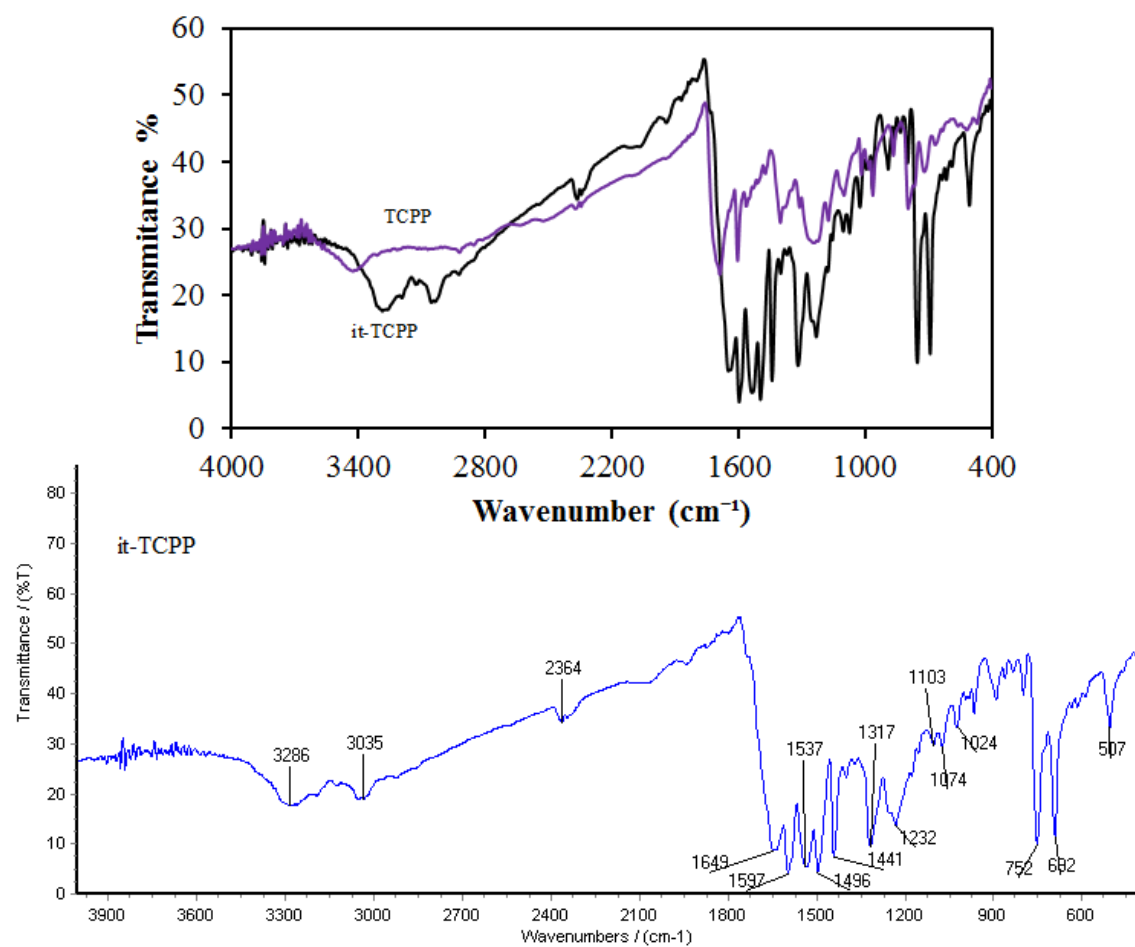
نوع پیوند	نوع ارتعاش	مشخصات پیک	محدوده فرکانس (cm^{-1})	فرکانس TCP (سنتز شده (cm^{-1}))
C=O	کششی	قوی	۱۷۱۰	۱۶۸۷
C-O	کششی	۲ پیک متوسط	(۱۲۱۰-۱۳۲۰) (۱۳۹۵-۱۴۴۰)	۱۳۸۰، ۱۲۵۰
O-H	کششی	پهن	۳۲۰۰-۳۶۵۰	۳۴۰۰

۳-۳- شناسایی و بررسی پورفیرین‌های TCP- (iTCP)

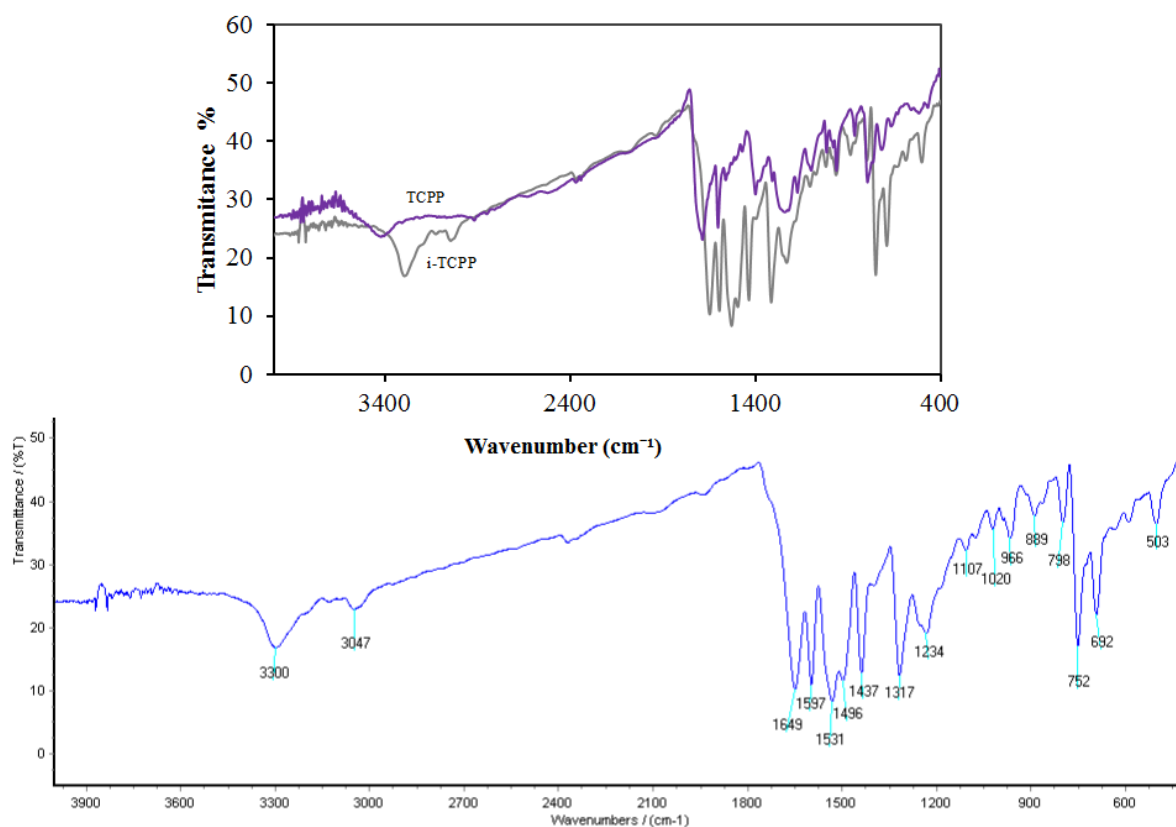
phenylisocyanate و TCP-Phenyl isothiocyanate (iTCP)

پس از اینکه TCP با فنیل ایزوسیانات و فنیل ایزوتیوسیانات عامل‌دار شد، ارتعاش کششی C=O در cm^{-1} ۱۶۸۷ با جذب به نسبت قوی‌تر در cm^{-1} ۱۶۴۹ جایگزین شده است که می‌تواند به ارتعاش کششی کربونیل-های استری در iTCP نسبت داده شود (شکل ۳-۳ و ۴-۳). ارتعاش کششی جدید در cm^{-1} ۱۶۴۶ را می‌توان به حالت کششی کربونیل آمید اختصاص داد. پیک جدید در cm^{-1} ۱۵۳۱ برای iTCP و cm^{-1} ۱۵۳۷ برای iTCP می‌تواند از آمیدها یا استرها به وجود آمده نشأت گرفته و مربوط به جفت شدن ارتعاش کششی C-N با ارتعاش تغییر شکل یافته CHN باشد [۱۵۵، ۱۵۶].

برای ترکیب iTCP آنالیز عنصری (CHN) گرفته شد. همانطور که در جدول ۳-۳ مشاهده می‌شود مقدار تئوری و تجربی نزدیک به هم هستند، علت اختلاف این است که احتمالاً تمامی گروه‌های کربوکسیلات عامل‌دار نشده‌اند. طیف سنجی UV-Visible ترکیب iTCP در حلال DMF در شکل ۳-۵ آورده شده است که باندهای سورت و Q مربوط به پورفیرین مشاهده شده فقط به سمت طول موج‌های بالاتر جابجا شده که بدلیل تغییر گروه‌های جانبی می‌باشد.



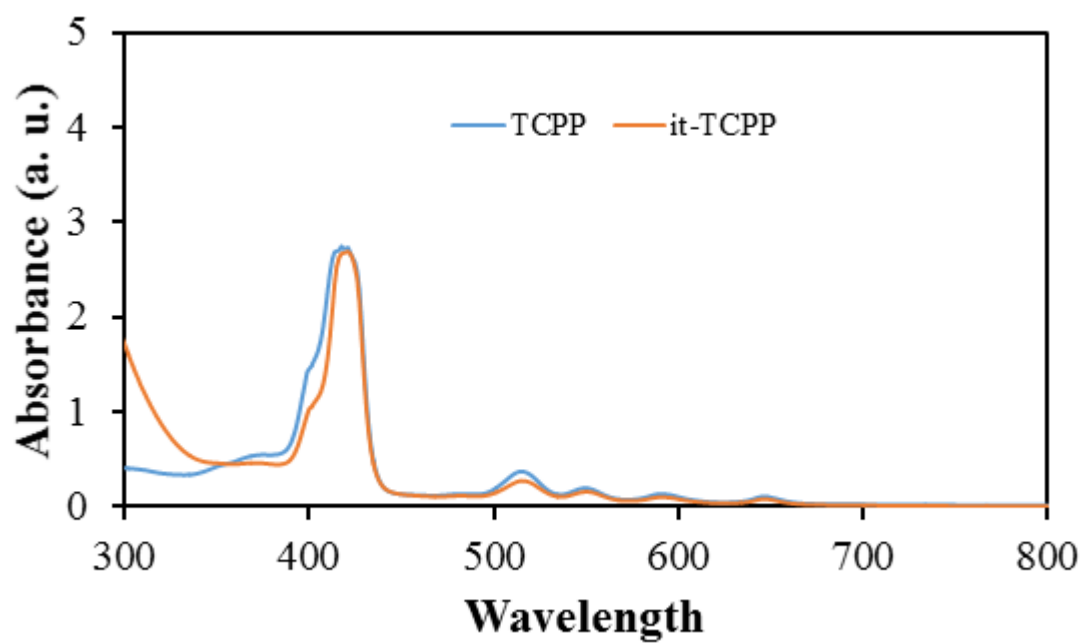
شکل (۳-۳) طیف FT-IR پورفیرین TCP-Phenyl isothiocyanate.



شکل (۴-۳) طیف FT-IR پورفیرین TCPP-Phenyl isocyanate.

جدول (۳-۳) CHN پورفیرین TCPP-Phenyl isocyanate.

	C	N	H
ترکیب %			
i-TCPP تئوری	۷۱/۸	۸/۸	۴/۲۸
i-TCPP تجربی	۷۵/۲۵	۹/۴۰	۴/۷۲



شکل (۳-۵) طیف سنجی UV-Visible ترکیب it-TCPP در حلال DMF.

بخش دوم: سنتز، شناسایی و طراحی فتوکاتالیزور بر پایه نانوصفحه‌های

BiOBr و پورفیرین قلع با افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نور مرئی

فتوکاتالیزور BiOBr ابتدا از طریق یک روش ساده سنتز شد. برای بهبود فعالیت فتوکاتالیزوری نور مرئی BiOBr، با حساس کننده نوری پورفیرین قلع (SnTCPP) برای تولید فتوکاتالیزور اصلاح شده BiOBr/SnTCPP بر روی آن تثبیت شد و با استفاده از آنالیزهای XRD، FE-SEM، FT-IR، EDS، رامن و UV-vis DRS شناسایی شدند. فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/SnTCPP برای تخریب متیل اورانژ (MO)، رودامین (RhB)، و ۲، ۴-دی کلرو فنول (DCP) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳-۴- فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP و BiOBr

۳-۴-۱- شناسایی

طیف FT-IR ترکیب BiOBr در شکل ۳-۶ نشان داده شده است که پیک ارتعاشی مربوط به پیوند فلز-اکسیژن (Bi-O) در 511 cm^{-1} ظاهر شده است، همانطور که انتظار می‌رود وجود پیک Bi-O در طیف فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP نشانگر وجود BiOBr است. در طیف FT-IR ترکیب SnTCPP-Cl_2 ، یک باند کششی C=O در حدود 1703 cm^{-1} مشاهده شد، که متعاقباً در طیف BiOBr/SnTCPP باند کششی C=O نیز مشاهده شده که دلیلی بر تشکیل BiOBr/SnTCPP است. برای تعیین ساختار کریستالی و نوع فاز نمونه های تهیه شده از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد (شکل ۳-۷).

پیک‌هایی در زوایای $57/08$ ، $50/52$ ، $46/16$ ، $39/2$ ، $31/92$ ، $31/56$ ، $25/08$ ، $21/8$ ، $10/76$ درجه مشاهده می‌شود که فاز تتراگونال BiOBr با پارامترهای شبکه $a=b=3/926$ و $c=8/103$ را نشان می‌دهد [۱۵۴]. پیک‌های تیز و قوی نشان دهنده‌ی درصد کریستاله شدن بالای ترکیب است. الگوی XRD ترکیب BiOBr/SnTCPP در شکل ۳a-۷ نشان داده شده است، از مقایسه این دو الگو تغییر قابل توجهی در الگوی XRD برای BiOBr/SnTCPP در مقایسه با BiOBr خالص وجود ندارد. بنابراین، حساس سازی BiOBr با SnTCPP تأثیری در فاصله بین لایه‌ها و ساختار BiOBr نداشته است.

اندازه‌ی بلور را می‌توان با استفاده از پهنای پیک در XRD و معادله‌ی (۱-۳) که معادله‌ی دبای-شرر^۱ نامیده می‌شود، محاسبه کرد:

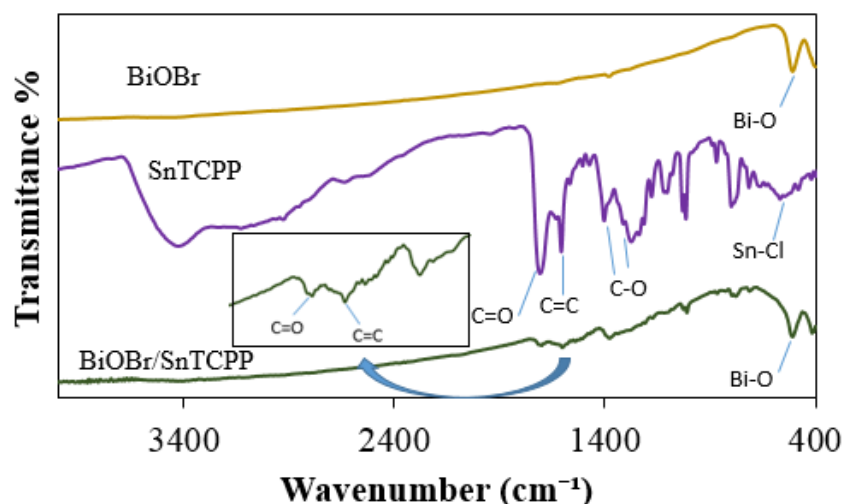
$$L = K\lambda/\beta \cos\theta \quad (1-3)$$

در این رابطه، L اندازه‌ی بلور، λ طول موج پرتو تابیده، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه، K ضریب شکل بلور که یک عدد ثابت است، θ نیز نشان دهنده‌ی نصف زاویه‌ی مشخصه است. اندازه‌ی بلور محاسبه شده برای نانوصفحه‌های BiOBr با استفاده از معادله‌ی شرر ۳۳ nm است. معادله دبای-شرر معمولاً برای بدست آوردن اندازه کریستالیت مورد استفاده قرار می‌گیرد، در صورتیکه شکل و حالت کرنش بلوری مورد غفلت واقع می‌شود.

بنابراین، ما با استفاده از فرمول ویلیامسون-هال (معادله ۲-۳)، با توجه به سهم کریستالیت‌ها و کرنش برای پیک‌ها، اندازه و کرنش بلوری را محاسبه کردیم [۱۵۷ و ۱۵۸]:

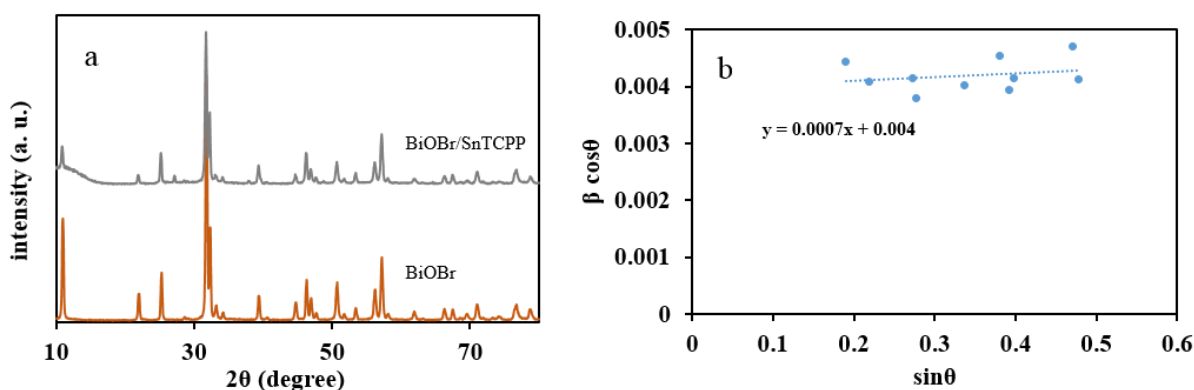
$$\beta \cos\theta = C \sin\theta + K\lambda/L \quad (2-3)$$

که k ضریب شکل (برابر با 0.9)، λ طول موج، θ موقعیت پیک‌ها، و L میانگین اندازه کریستالیت می‌باشد. شکل ۳b-۸ نمودار $\beta \cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ (نمودار W-H) برای نانوصفحه‌های BiOBr نشان می‌دهد. خط مستقیم نشان دهنده توزیع اندازه کریستالیت همگن است. نتایج نشان داد که اندازه کریستالیت تخمین زده شده حدود ۳۴ نانومتر برای نانوصفحه‌های BiOBr است.



شکل (۳-۶) طیف FT-IR ترکیب SnTCPP و فتوکاتالیزورهای BiOBr، BiOBr/SnTCPP

¹ Debye-scherrer equation



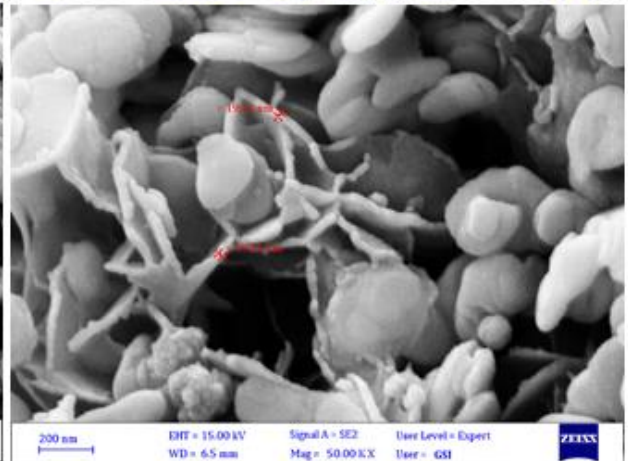
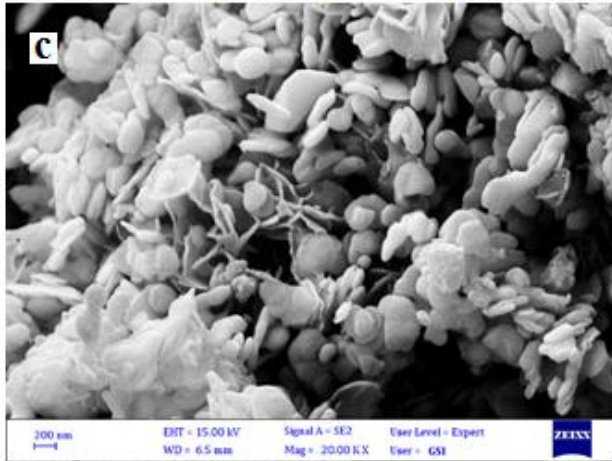
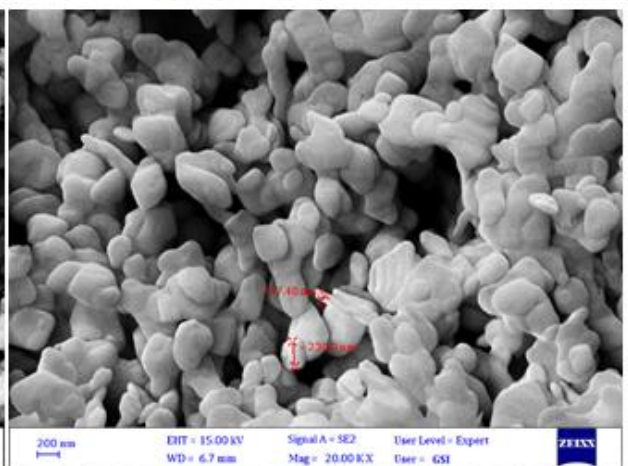
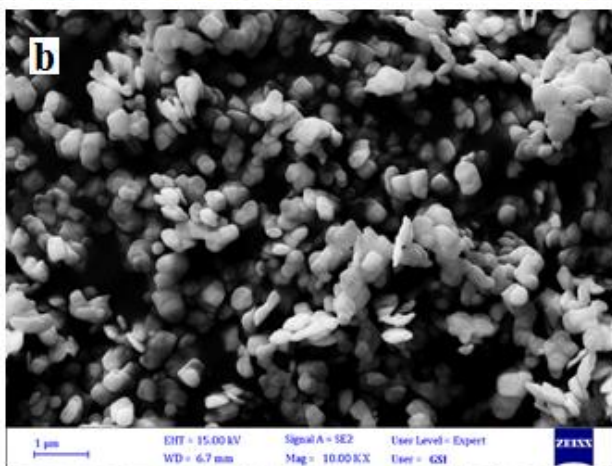
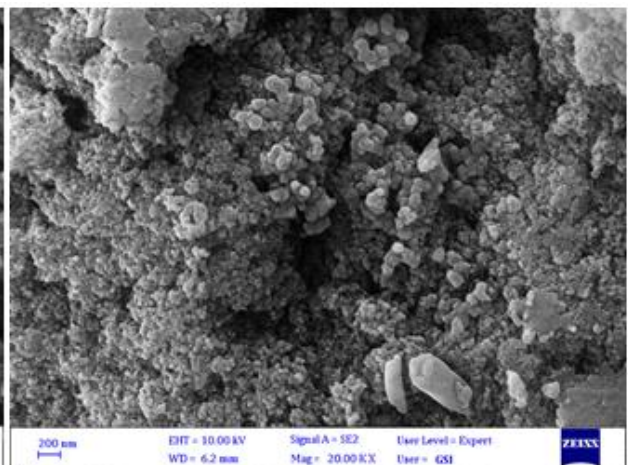
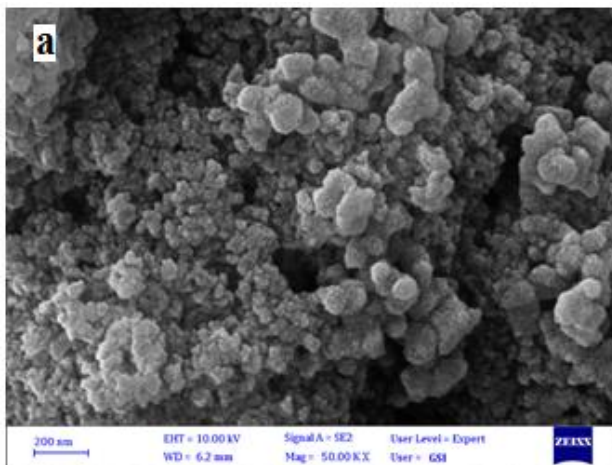
شکل (۷-۳) (a) الگوی XRD ترکیب BiOBr و BiOBr/SnTCPP، (b) طرح ویلیامسون-هال نانوصفحه BiOBr.

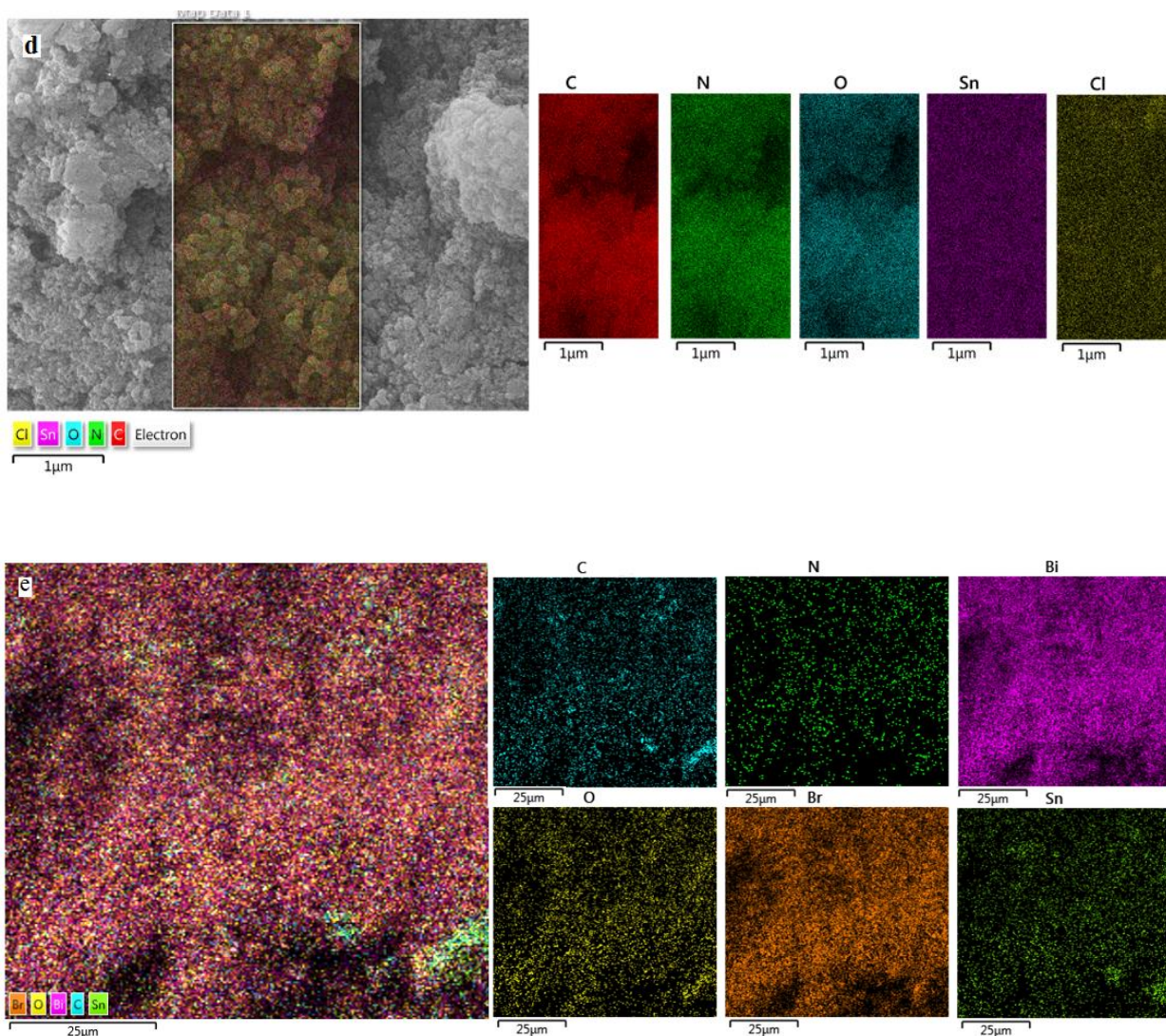
مورفولوژی نمونه‌های SnTCPP، BiOBr و BiOBr/SnTCPP با FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل (a) ۸-۳ نشان داده شده است، پورفیرین قلع دارای مورفولوژی نانوذرات می‌باشد، که هر یک از این نانوذرات از تجمع نانو ذراتی با اندازه‌هایی در ابعاد نانو حاصل شده است.

شکل (b) ۸-۳ تصاویر SEM فاز تتراگونال BiOBr را نشان می‌دهد. ترکیب BiOBr از مقدار زیادی صفحات نسبتاً یکنواخت تشکیل شده است که دارای مورفولوژی نانوصفحه با سطحی صاف می‌باشد. برخی صفحات در یک خوشه گل مانند جمع می‌شوند. مورفولوژی منحصر به فرد نانوصفحه با قطر متوسط تقریباً ۲۰-۵۰ نانومتر می‌تواند به وضوح مشاهده شود. تصاویر SEM نانوصفحه‌های BiOBr حساس شده با SnTCPP در شکل (c) ۸-۳ نشان داده شده است.

بین نانو صفحه BiOBr و SnTCPP سطح تماس خوبی ایجاد شده و این پیوند باعث انتقال بارهای تولید شده با نور از SnTCPP به BiOBr می‌شود. ساختار سطح BiOBr/SnTCPP شبیه به BiOBr است و نانوصفحه‌ها با SnTCPP انباشته شده است. با توجه به تصاویر حضور ترکیبات پورفیرین مورفولوژی نانوصفحه‌های BiOBr را تغییر نداده است. برای نشان دادن عناصر ترکیبات SnTCPP و BiOBr/SnTCPP، آنالیز EDS (به صورت Map) انجام شد. شکل (d) ۸-۳ توزیع عناصر C، O، N، Cl و Sn را برای SnTCPP نشان می‌دهد.

همانطور که در آنالیز EDS مربوط به فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP نشان داده شده است (شکل (e) ۸-۳)، عناصر Bi، O، Br، C، N و Sn به وضوح توزیع شده است. مشاهده می‌شود که عناصر کاملاً بصورت تصادفی و یکنواخت توزیع شده‌اند بر این اساس، حضور عنصر Sn می‌تواند نشانگر حساس شدن BiOBr با SnTCPP باشد.





شکل (۳-۸) تصاویر SEM (a) SnTCPP، (b) BiOBr، (c) BiOBr/SnTCPP و آنالیز EDS (d) SnTCPP، (e) BiOBr/SnTCPP.

به منظور اندازه‌گیری نوار شکاف نانوصفحه‌های BiOBr و بررسی بهتر نقش کامپوزیت کردن در جابه‌جایی نوار شکاف آن‌ها به سمت طول موج‌های بلندتر (نور مرئی)، آنالیز فرابنفش- مرئی انعکاسی حالت جامد (DRS) مورد بررسی قرار گرفت. DRS ترکیب BiOBr در شکل (b) ۳-۹ آورده شده است که براساس جذب بر طول موج در گستره‌ی ۲۵۰-۸۰۰ nm رسم شده است. این جذب از برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت ناشی می‌شود. محدوده جذب نور، نقش مهمی را در فرآیند فتوکاتالیزوری به خصوص تخریب نوری آلاینده‌ها تحت تابش نور مرئی بر عهده دارد. همانطور که در این شکل مشخص است، طیف پودر خالص BiOBr لبه جذب را در ۴۴۰ نانومتر نشان می‌دهد.

یکی از روش‌های محاسبه‌ی شکاف انرژی استفاده از رابطه (۳-۳) یعنی رابطه‌ی پلانک^۱ است.

$$E = h\nu \quad (3-3)$$

در این رابطه E نشان دهنده‌ی انرژی فوتون بر حسب ژول (J)، h ثابت پلانک برابر 6.62×10^{-34} ژول ثانیه (J.s) و ν فرکانس موج الکترومغناطیس تابیده شده با واحد یک به روی ثانیه ($1/s$) است. رابطه‌ی پلانک را می‌توان به صورت رابطه‌ی (۳-۵) بازنویسی کرد که در آن c معادل سرعت نور یعنی 3×10^8 متر بر ثانیه (m/s) و λ طول موج بر حسب متر است.

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (3-4)$$

با جایگزین کردن دو مقدار ثابت سرعت نور و ثابت پلانک در صورت رابطه‌ی (۳-۴) و تبدیل واحد مقدار به دست آمده از ژول در متر (J.m) به الکترون ولت در نانومتر (eV.nm)، این رابطه تبدیل به رابطه‌ی (۳-۵) می‌شود.

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (3-5)$$

حال با جایگزین کردن طول موج لبه‌ی جذبی حاصل شده از آنالیز DRS بر حسب نانومتر در رابطه‌ی (۳-۵) انرژی شکاف بین دو تراز ظرفیت و هدایت به طور مستقیم بر حسب eV به دست می‌آید. مقدار محاسبه شده از طریق رابطه‌ی پلانک برای نانو صفحه BiOBr ۲/۸ eV است.

یکی دیگر از روش‌های محاسبه‌ی شکاف انرژی استفاده از داده‌های حاصل از طیف UV-Vis برای محاسبه‌ی مقدار ضریب جذب (α) است. با قرار دادن ضریب جذب در رابطه‌ی تائوس^۲ (رابطه‌ی ۳-۶) و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب ($h\nu$) و برون‌یابی نمودار، مقدار شکاف انرژی برای نانوصفحه‌های BiOBr بدست می‌آید.

$$\sqrt{\alpha E} = B(E - E_g) \quad (3-6)$$

همان‌طور که در شکل (c) ۳-۹ مشاهده می‌شود شکاف انرژی برای نانوصفحه‌های سنتز شده در محدوده‌ی ۲/۸ eV است. در طیف SnTCPP (شکل (a) ۳-۹) باند سورت در ۴۰۰ نانومتر و دو باند Q در ۵۵۸ و ۶۰۲ نانومتر مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل (b) ۳-۹ مشخص می‌شود، با پورفیرین‌دار شدن BiOBr، میزان جذب نیز به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. ترکیبات پورفیرین به واسطه‌ی دارا بودن طیف جذبی وسیع و ضریب جذب بالا قادر به جذب بالای نور می‌باشند. نتایج مذکور مشخص می‌کنند که حساس‌سازی با پورفیرین، بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr در نور مرئی مؤثر بوده است.

آنالیز DRS مهم‌ترین روش به منظور بررسی عامل دار شدن اکسیدهای فلزی با ترکیبات پورفیرین می‌باشد. نکته قابل توجه دیگر در شکل (b) ۳-۹، حضور نوار سورت و نوارهای Q در ترکیب حساس شده با پورفیرین

¹ Planck

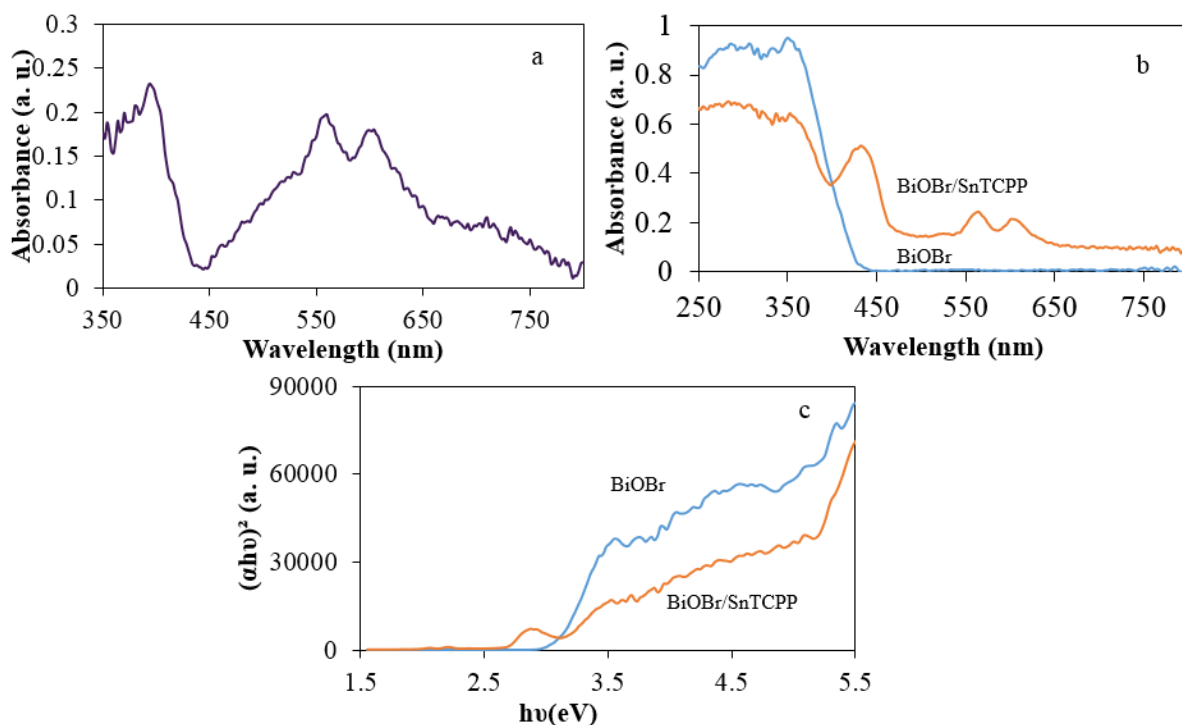
² Taus

است که حضور پورفیرین را در ترکیب BiOBr/SnTCPP تأیید می‌کند. با قراردادن SnTCPP بر روی سطح BiOBr لبه‌ی جذبی آن به سمت ناحیه مرئی انتقال پیدا کرده است، این نشان دهنده‌ی آن است که فتوکاتالیزور موردنظر در اثر برهمکنش شیمیایی با این ترکیبات از لحاظ شکاف انرژی اصلاح شده است و باند $2/8 \text{ eV}$ به محدوده‌ی پایین‌تر انتقال پیدا کرده است. برهم‌کنش قوی بین حالت π^* SnTCPP و باند هدایت BiOBr، باعث پایداری حالت π^* پورفیرین و کاهش انرژی انتقال π به π^* و در نتیجه جابه‌جایی پیک به طول موج‌های بلندتر می‌شود. بنابراین، هرچه برهم‌کنش بین پورفیرین و باند هدایت BiOBr قوی‌تر، جابه‌جایی قرمز مشاهده شده در طیف بیشتر می‌شود. شکل ۳b-۹ میزان جذب نور مرئی را در محدوده BiOBr/SnTCPP ۸۰۰-۲۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. در نتیجه، فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP یک دامنه جذب وسیع تری را در طیف نوری نسبت به BiOBr به نمایش گذاشت. طیف BiOBr/SnTCPP یک باند سورت در ۴۳۴ نانومتر و دو باند Q در دامنه ۵۶۶ - ۶۰۶ نانومتر به نمایش گذاشت. همچنین، پتانسیل-های CB و VB نانوصفحه BiOBr را می‌توان با فرمول‌های زیر بدست آورد [۱۵۹ و ۱۶۰]:

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g$$

که در آن E_{VB} پتانسیل باند ظرفیت و E_{CB} پتانسیل باند هدایت است، X الکترونگاتیوی BiOBr که میانگین الکترونگاتیوی اتم‌های سازنده می‌باشد، مقدار X برای BiOBr، $6/178 \text{ eV}$ است. E^e انرژی الکترون‌های آزاد در مقیاس هیدروژن (حدود $4/5 \text{ eV}$) است، E_g شکاف انرژی BiOBr می‌باشد. در اینجا، E_{VB} و E_{CB} نانوصفحه BiOBr، به ترتیب $3/078 \text{ eV}$ و $0/278 \text{ eV}$ محاسبه شد.



شکل (۳-۹) طیف DRS (a)، SnTCPP (b) و BiOBr/SnTCPP (c) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و BiOBr

در طیف رامان BiOBr شکل ۳-۱۰، پیک‌های قوی در 126 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی A_{1g} پیوند Bi-Br اختصاص داد، پیک در 154 cm^{-1} ارتعاش کششی مربوط به پیوند Bi-Br می‌باشد، و همچنین پیک در 370 cm^{-1} ناشی از ارتعاش پیوند Bi-O است [۱۴۷ و ۱۶۱].

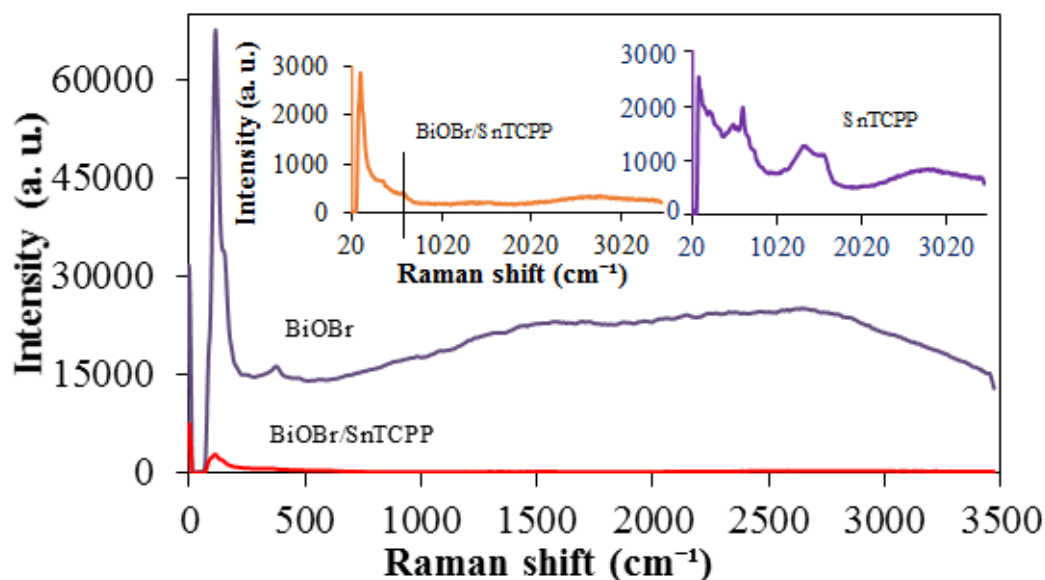
در شکل ۳-۱۰، طیف سنجی رامان SnTCPP نشان می‌دهد که پیک‌های متمایز مربوط به انتقالات شدید رامانی بین سطوح اولیه حالت‌های ارتعاشی تقارن مختلف است. پیک‌ها در محدوده 1590 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} به پیوند C-C اختصاص داده می‌شوند [۱۶۲]. پیک مشاهده شده در 1589 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی حلقه‌های فنیل است [۱۶۳]. طیف رامان فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP همچنین پیک‌های ذکر شده را با شدت ضعیف نشان می‌دهد، که می‌تواند به دلیل پوشش پیک‌های BiOBr با پیک‌های SnTCPP باشد. همچنین، در طیف رامان BiOBr/SnTCPP، پیک‌ها به فرکانس پایین‌تر جابجا می‌شوند.

فعالیت فتوکاتالیزوری نیمه‌رساناها معمولاً با الکترون-حفره‌های تولید شده با نور انجام می‌شود. بنابراین، برای توضیح بیشتر راندمان جدایی حامل‌های بار، طیف PL برای BiOBr و BiOBr/SnTCPP برای ارزیابی کارایی تفکیک حامل‌های بار تولید شده با نور مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۳-۱۱) [۱۶۴].

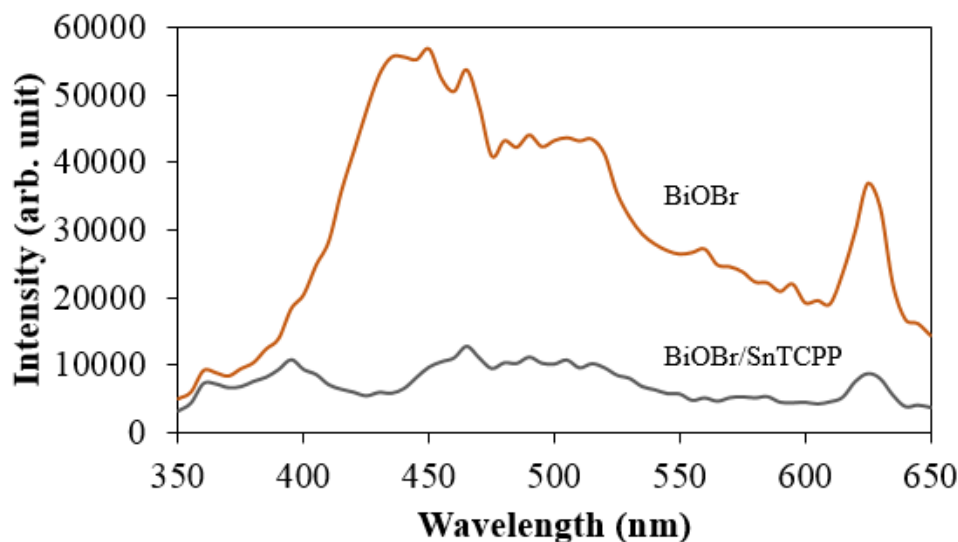
انتشار PL ترکیبات BiOBr و BiOBr/SnTCPP به شکل پودری با استفاده از طول موج تحریک ۲۰۰ نانومتر مشخص شد. پیک‌های اصلی در 435 nm - 520 nm و 625 nm نانومتر برای BiOBr نشان داده شده است

[۱۶۵]. شدت انتشار BiOBr خالص بیشتر است و این شدت بازترکیبی بالاتری را که برای BiOBr اتفاق می‌افتد نشان می‌دهد [۱۶۶].

شدت PL فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP کمتر است و شدت کمتر PL معمولاً نشان دهنده بازده تفکیک بیشتر بارهای تولید شده با نور و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتری است [۱۶۷ و ۱۶۸].



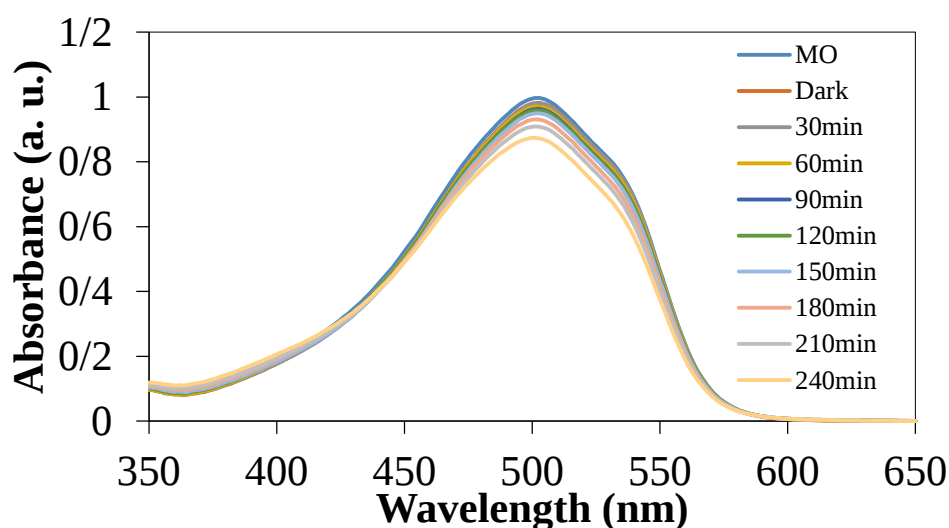
شکل (۳-۱۰) طیف رامان ترکیب SnTCPP، فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/SnTCPP



شکل (۳-۱۱) طیف فتولومینسانس فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/SnTCPP

۳-۴-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری SnTCPP در تخریب نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ

فرآیند تخریب نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ با غلظت ۱۰ ppm (pH=۳) در حضور SnTCPP تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. در ۰/۰۳ گرم از فتوکاتالیزورهای حساس شده با SnTCPP، ۰/۰۳ گرم آن شامل SnTCPP می‌باشد. برای این منظور ۰/۰۳ گرم ترکیب SnTCPP را با ۵۰ میلی لیتر متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی قرار داده شده است تا سهم تخریب SnTCPP مشخص گردد. در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه از سوسپانسیون نمونه برداری شده و جذب نمونه‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. طیف مربوط به تخریب متیل اورانژ با SnTCPP تحت نور مرئی در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است. با توجه به طیف UV-vis مشاهده شده در شکل، SnTCPP در بازه‌ی زمانی ۲۴۰ دقیقه تقریباً ۱۲٪ از متیل اورانژ را تخریب کرده است.



شکل (۳-۱۲) طیف تخریب متیل اورانژ با SnTCPP.

۳-۴-۳- فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr و نانوکامپوزیت BiOBr/SnTCPP در تخریب نوری آلاینده‌ها

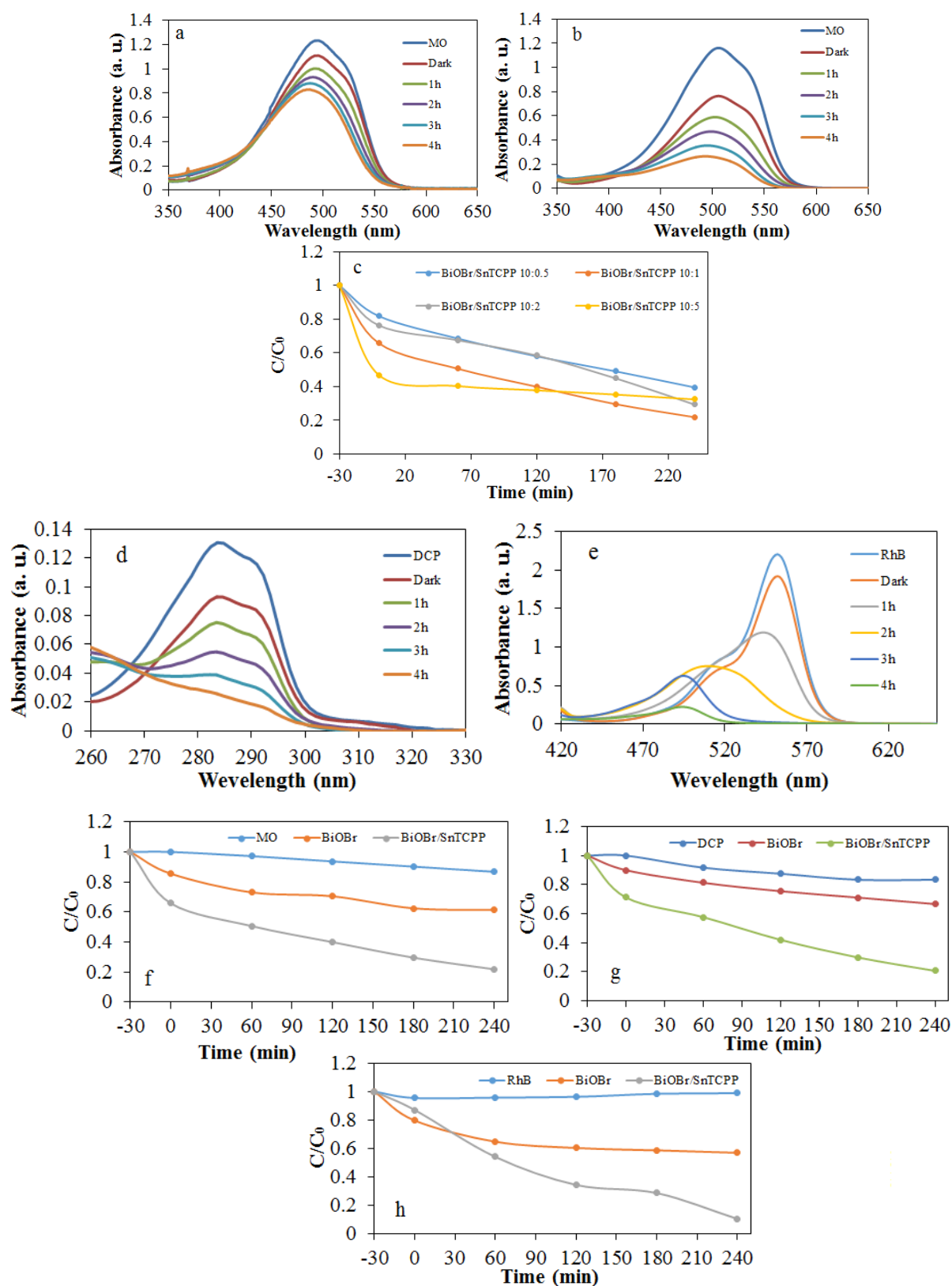
برای ارزیابی بیشتر عملکرد فتوکاتالیزوری ترکیبات BiOBr و BiOBr/SnTCPP، یک سری آزمایشات برای تخریب نوری آلاینده‌های آلی تحت تابش نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳-۱۳ راندمان

فتوکاتالیزوری BiOBr و BiOBr/SnTCPP را نشان می‌دهد. RhB و MO دو نوع رنگ آزو آلی هستند که اغلب به عنوان آلاینده برای مطالعه عملکرد فتوکاتالیزوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این کار، RhB، MO و DCP به عنوان آلاینده برای بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr و BiOBr/SnTCPP تحت تابش نور مرئی انتخاب شدند.

شکل (a-c, f) ۱۳-۳ تغییرات غلظت MO با زمان تابش بر فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/SnTCPP را نشان می‌دهد. به عنوان یک مقایسه، فتولیز مستقیم MO تحت شرایط یکسان انجام شد، که تخریب MO خیلی ناچیز است. راندمان تخریب MO با BiOBr حدود ۳۸ درصد تحت تابش نور مرئی بود، نتایج در شکل (a) ۱۳-۳ مشاهده می‌شود.

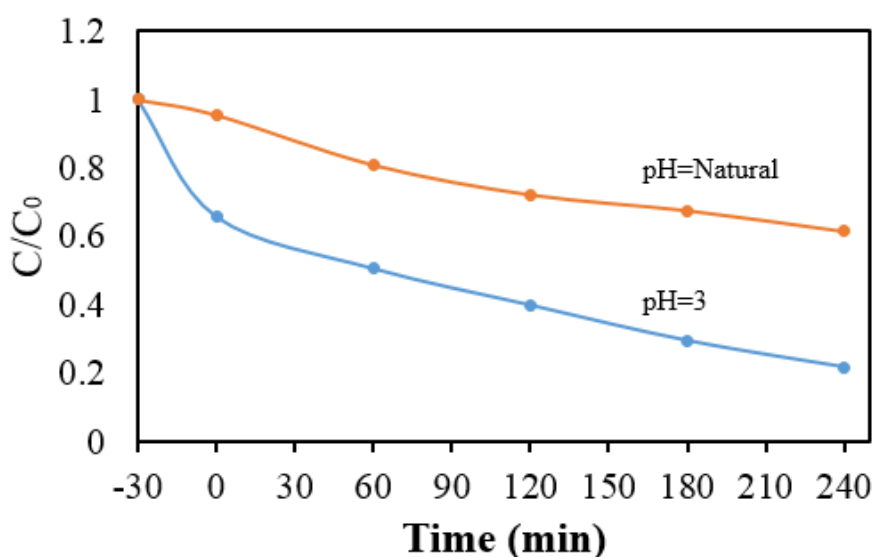
فعالیت فتوکاتالیزوری نمونه‌های آماده شده برای تخریب نوری MO ارزیابی شده و نتایج در شکل (b, c, f) ۱۳-۳ ارائه شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، راندمان تخریب نوری MO برای فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP در مقایسه با BiOBr افزایش می‌یابد. شایان ذکر است، میزان تخریب نوری با افزایش نسبت وزنی SnTCPP افزایش می‌یابد و نتایج ۶۰٪، ۷۸٪، ۷۱٪ و ۶۲/۵٪ برای فتوکاتالیزورهای BiOBr/SnTCPP با نسبت وزنی ۱۰:۰/۵، ۱۰:۱، ۱۰:۲ و ۱۰:۵ بدست آمده است. مقدار مناسب SnTCPP ممکن است عملکرد جذب نور در ناحیه مرئی افزایش دهد و به جداسازی و انتقال حامل‌های بار تولید شده کمک کند و منجر به یک فعالیت فتوکاتالیزوری بهبود یافته شود. کاهش عملکرد فتوکاتالیزوری در بارگذاری مقدار بیشتر SnTCPP ممکن است به دلیل مهار شدن نور و نرسیدن به سطح کاتالیزور باشد. فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP با نسبت ۱۰:۱ در ۳۰ دقیقه تاریکی ۳۴/۲۵٪ از MO جذب می‌شود. در ادامه وقتی تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد، بعد از یک ساعت تنها ۴۹/۳۹٪ از MO تخریب می‌شود. همچنین دو، سه و چهار ساعت بعد از تابش، به ترتیب ۶۰٪، ۷۰/۴۲٪ و ۷۸/۱۶٪ از محلول MO تخریب می‌شود. بنابراین، زمان بهینه را همان ۴ ساعت در نظر گرفته شد چون زمان‌های کمتر از ۴ ساعت تخریب کمتری داشته و ادامه دادن فرآیند بیشتر از ۴ ساعت، زمان طولانی شد در صورتیکه هر چه زمان در فرآیند فتوکاتالیزوری کمتر باشد بهتر است و نشان دهنده کیفیت و قدرت بیشتر فتوکاتالیزور است.

فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/SnTCPP برای تخریب DCP تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی به دست آمده برای تخریب DCP در شکل (d, g) ۱۳-۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که حدود ۳۳٪ و ۸۰٪ DCP به ترتیب با فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/SnTCPP تخریب شده‌اند. شکل (e, h) ۱۳-۳ تخریب فتوکاتالیزوری RhB را نشان می‌دهد. راندمان تخریب RhB با فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/SnTCPP به ترتیب در حدود ۴۳٪ و ۹۰٪ بود. تحت تابش نور مرئی، فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP فعالیت فتوکاتالیزوری بسیار بهتری نسبت به BiOBr نشان داد.

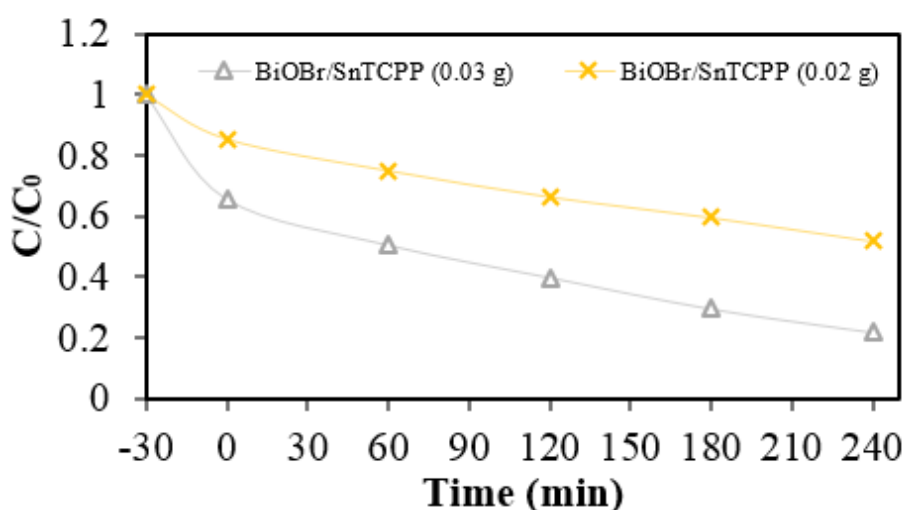


شکل (۳-۱۳) نمودار تخریب نوری MO (a) و BiOBr (b) و $0.3/0$ گرم BiOBr/SnTCPP (c) نمودار سینتیکی نسبت وزنی مختلف فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP و (f, g) و (h) نمودار سینتیکی تخریب نوری MO، DCP و RhB در حضور فتوکاتالیزورهای BiOBr/SnTCPP و BiOBr تحت تابش نور مرئی.

برای نانوکامپوزیت BiOBr/SnTCPP پارامترهای مختلفی از قبیل مقدار کاتالیزور، غلظت و pH محلول MO و زمان بهینه شده است که مطابق نتایجی که در شکل ۳-۱۴ بدست آمده pH بهینه، اسیدی (pH=۳) می باشد که ۷۸٪ از متیل اورانژ را تخریب کرده است در صورتی که محلول متیل اورانژ با pH اولیه آب مقطر درصد کمتری از متیل اورانژ را تخریب می کند (۳۸/۴۹٪). همچنین زمان بهینه با توجه به نتایجی که در بالا ذکر شده است ۲۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. برای اینکه مقدار بهینه فتوکاتالیزور را بدست آوریم دو مقدار ۰/۰۳ و ۰/۰۲ گرم از فتوکاتالیزور را مورد آزمایش قرار دادیم که مقدار ۰/۰۳ گرم بیشترین (۷۸٪) میزان تخریب نسبت به مقدار ۰/۰۲ گرم (۴۸٪) داشته است (شکل ۳-۱۵). در مقادیر بیشتر از ۰/۰۳ گرم فرآیند جذب صورت گرفت.



شکل (۳-۱۴) تخریب نوری متیل اورانژ در دو pH مختلف با نانوکامپوزیت BiOBr/SnTCPP.

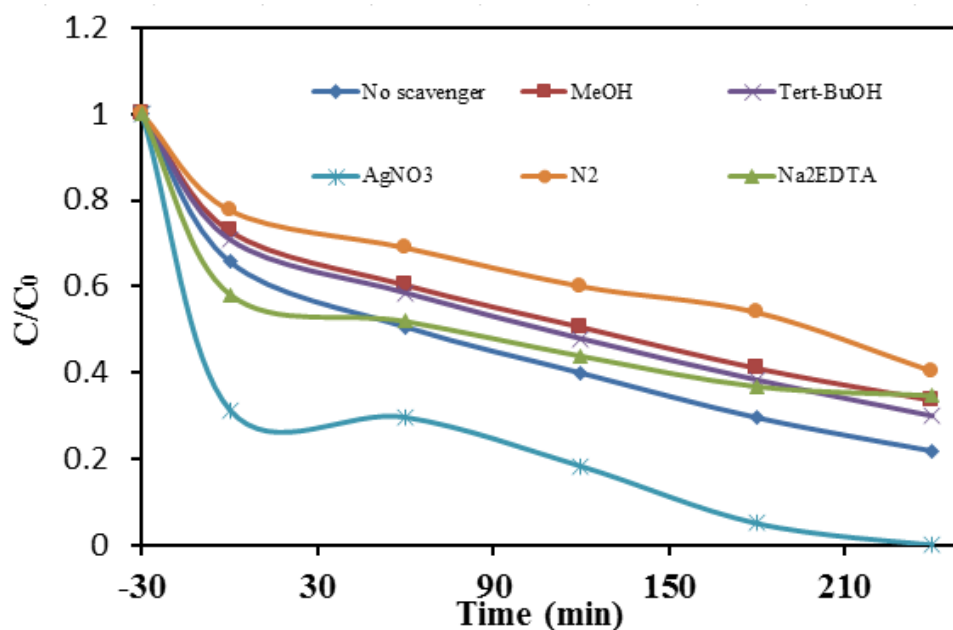


شکل (۳-۱۵) تخریب نوری متیل اورانژ با دو مقدار مختلف نانوکامپوزیت BiOBr/SnTCPP.

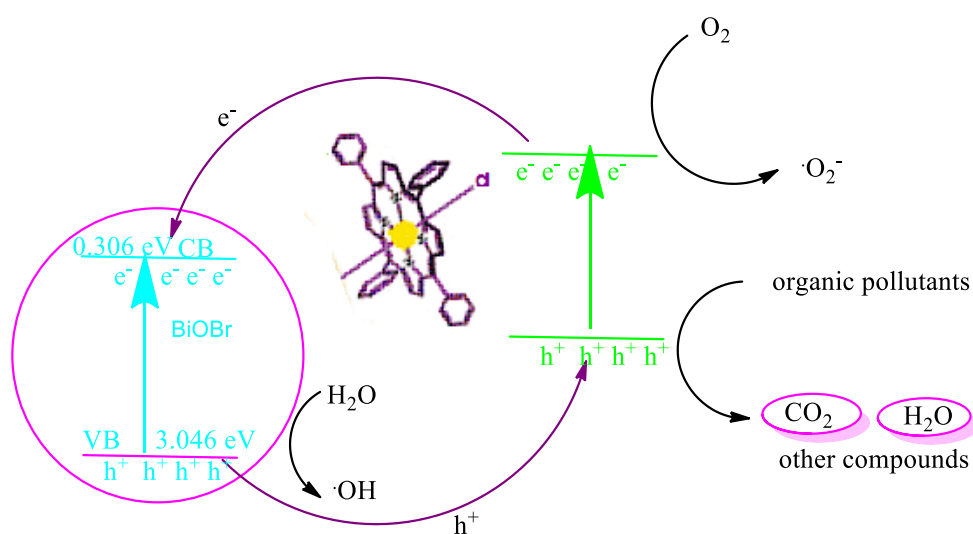
بطور کلی مشخص شده است که رادیکال هیدروکسیل و رادیکال آنیون سوپراکسید گونه‌های احتمالی فعال در فرآیند فتوکاتالیزوری هستند. گونه‌های فعال مختلفی در فرآیندهای فتوکاتالیزوری تأثیر دارند که سهم هر یک از گونه‌ها به نوع فتوکاتالیزور و آلاینده‌ها بستگی دارد. با استفاده از آزمایش به دام اندازه‌ها، نقش گونه‌های فعال از قبیل حفره‌ها، رادیکال‌های هیدروکسید و رادیکال‌های سوپراکسید را می‌توان بررسی کرد. برای بررسی مکانیسم واکنش فتوکاتالیزوری ترکیب BiOBr/SnTCPP، تخریب نوری MO در حضور دام اندازه‌های مختلف مانند tert-BuOH، MeOH، Na₂EDTA، AgNO₃ و N₂ انجام شد.

همانطور که در شکل ۳-۱۶ مشاهده می‌شود tert-BuOH، MeOH، Na₂EDTA و N₂ فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/SnTCPP را مهار می‌کنند. این می‌تواند ناشی از تولید رادیکال‌های OH و O₂ در فرآیند فتوکاتالیزوری باشد. مشاهده تخریب نوری آلاینده مورد مطالعه با BiOBr/SnTCPP نشان می‌دهد که رادیکال‌های OH[•] و O₂^{•-} گونه‌های اصلی موجود در فرآیند تخریب نوری هستند. این موضوع توجه را به خود جلب می‌کند که عملکرد تخریب نوری با افزودن AgNO₃ بهبود یافته است. این پدیده به احتمال زیاد مربوط به استفاده شدن e⁻ با افزودن دام اندازه AgNO₃ است که به طور مؤثر سرعت جداسازی الکترون‌ها و حفره‌ها را بهبود می‌بخشد و در نتیجه تخریب افزایش می‌یابد.

فعالیت فتوکاتالیزوری نیمه هادی‌ها به عوامل مختلفی از جمله درجه بلورینگی، ساختار سطح، مساحت سطح و انرژی شکاف باند بستگی دارد. نانوصفحه‌های BiOBr باعث ایجاد گونه‌های رادیکال تحت تابش نور مرئی می‌شوند. فعالیت نانوصفحه‌های BiOBr به دلیل مساحت سطح بالا و توزیع اندازه کریستالی کوچک است. الگوی انتقال بار و افزایش فعالیت نوری BiOBr حساس شده با SnTCPP در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. در فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP به دلیل وجود دو لیگاند کلر محوری در SnTCPP.Cl₂، اتصال بین BiOBr و SnTCPP از طریق لیگاندهای کلر در SnTCPP.Cl₂ و گروه‌های OH موجود در سطح BiOBr برقرار می‌شود. حضور این اتصال و همچنین اتم فلزی مرکزی در انتقال الکترون‌ها از پورفیرین به نیمه هادی BiOBr بسیار مهم است. انتقال الکترون تأثیر قابل توجهی در تخریب نوری آلاینده‌ها دارد. در این فتوکاتالیزور، الکترون‌های برانگیخته در پورفیرین از طریق اتصالات محوری به BiOBr منتقل می‌شوند و SnTCPP به عنوان کانال در این فرآیند انتقال الکترون عمل می‌کند. وجود اتصالات لیگاند محوری SnTCPP.Cl₂ در فرآیند انتقال الکترون از اتم فلزی در مرکز حلقه پورفیرین به BiOBr بسیار مؤثر است.



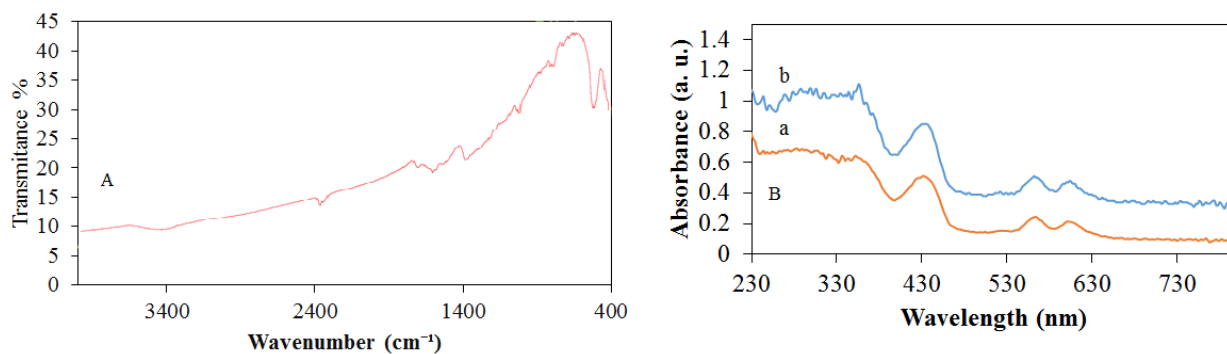
شکل (۳-۱۶) بررسی مکانیسم فتوکاتالیزوری BiOBr/SnTCCP در حضور دام اندازه‌های مختلف.



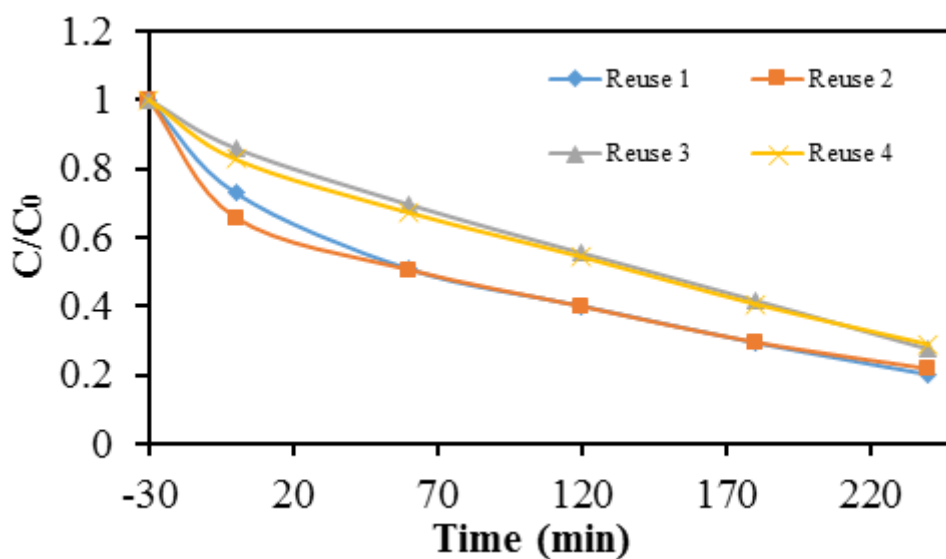
شکل (۳-۱۷) طرحی از انتقال بار در فرآیند فتوکاتالیزوری BiOBr/SnTCCP تحت تابش نور مرئی.

ویژگی‌های مهم یک فتوکاتالیزور کارآمد بازیابی آسان آن، مقاومت در برابر نور و طول عمر طولانی است. پس از اتمام تخریب نوری MO، فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCCP جدا شد، با استون و آب شسته شد و خشک گردید. طیف FT-IR و DRS حضور SnTCCP را در فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCCP تأیید می‌کند (شکل a, (۳-۱۸ b). همانطور که در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است، فتوکاتالیزور جمع‌آوری شده و برای ارزیابی عملکرد آن در یک چرخه جدید از تخریب نوری MO از آن استفاده می‌شود. در آزمایش‌های دوم، سوم و

چهارم، میزان تخریب MO با فتوکاتالیزورهای بازیابی شده کاهش کمتری داشته است. همانطور دیده می-شود پس از ۴ چرخه، بیش از ۷۲٪ MO تخریب شده است.



شکل (۳-۱۸) طیف FT-IR فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP بعد از تخریب نوری MO ، (B) طیف DRS فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP (a) قبل و (b) بعد از تخریب نوری MO.



شکل (۳-۱۹) بررسی بازیابی فتوکاتالیزور BiOBr/SnTCPP در تخریب نوری MO.

بخش سوم: سنتز، مطالعه فتوکاتالیزور بر پایه نانوصفحه‌های BiOBr/Sn-

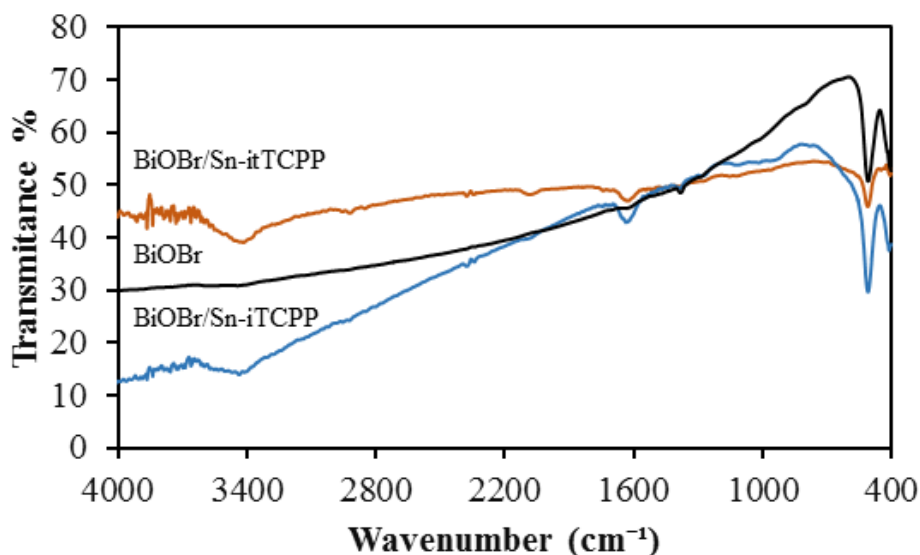
BiOBr/Sn-iTCPP و itTCPP و بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری

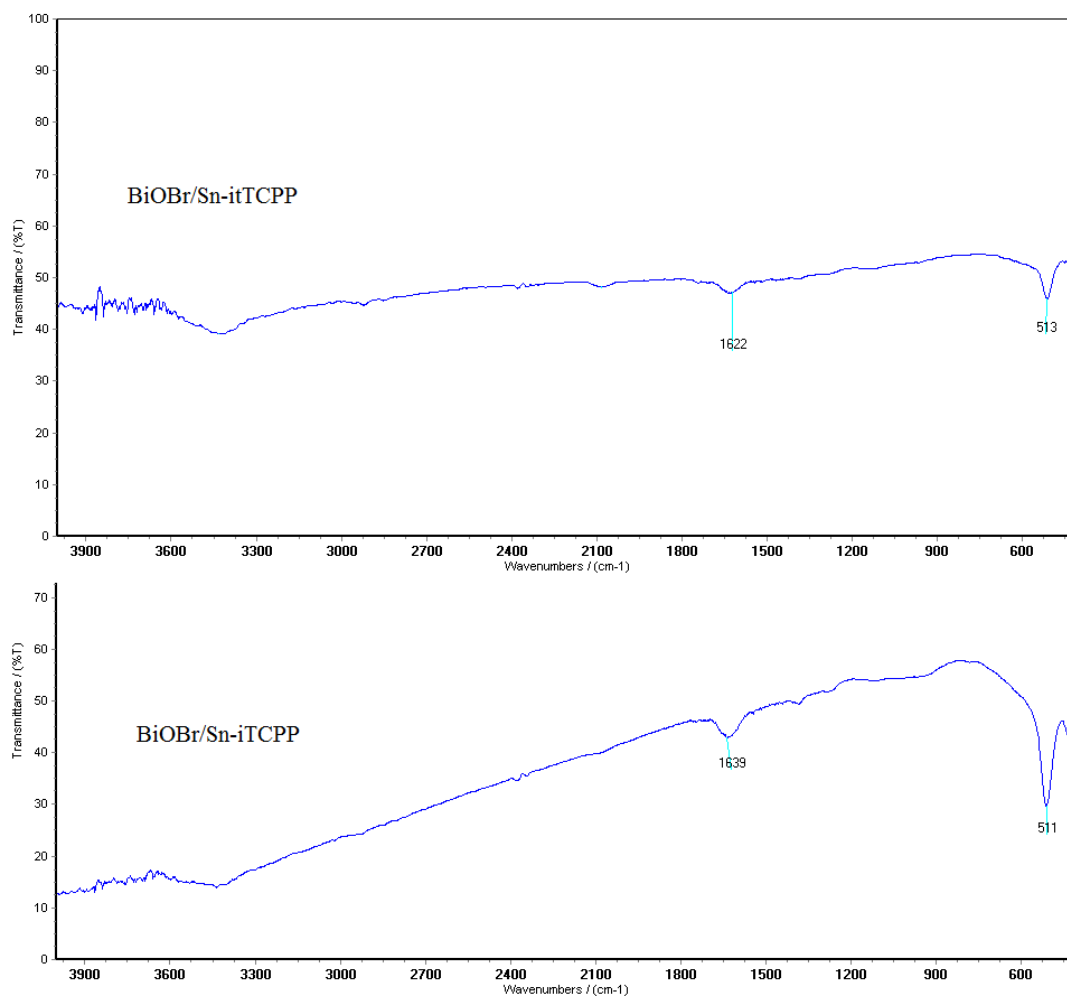
در این بخش کمپلکس‌های فلزی پورفیرین‌های جدید سنتز شده iTCPP و itTCPP به عنوان حساس کننده نوری بر روی BiOBr تثبیت شدند و با استفاده از آنالیزهای FE-SEM، FT-IR، EDS شناسایی شدند. علاوه بر این، فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/iTCPP و BiOBr/itTCPP برای تخریب MO مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۳-۵- فتوکاتالیزور BiOBr/Sn-iTCPP و BiOBr/Sn-itTCPP

۳-۵-۱- شناسایی

طیف FT-IR نشان داده شده در شکل ۳-۲۰ طیف BiOBr، BiOBr/Sn-iTCPP و BiOBr/Sn-itTCPP را نشان می‌دهد. پس از حساس کردن BiOBr با Sn-iTCPP و Sn-itTCPP، ارتعاش کششی کربونیل‌های استری به ترتیب در 1639 cm^{-1} و 1622 cm^{-1} ظاهر شده است.

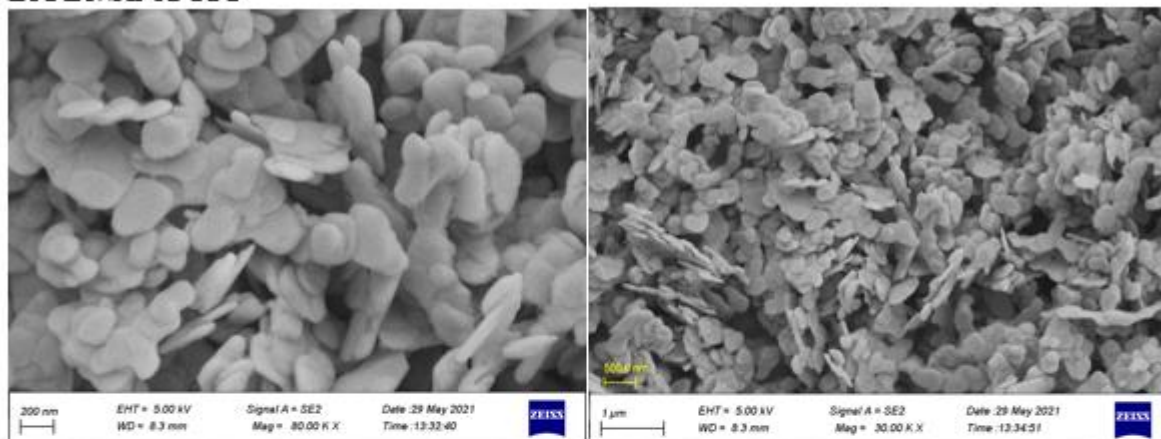




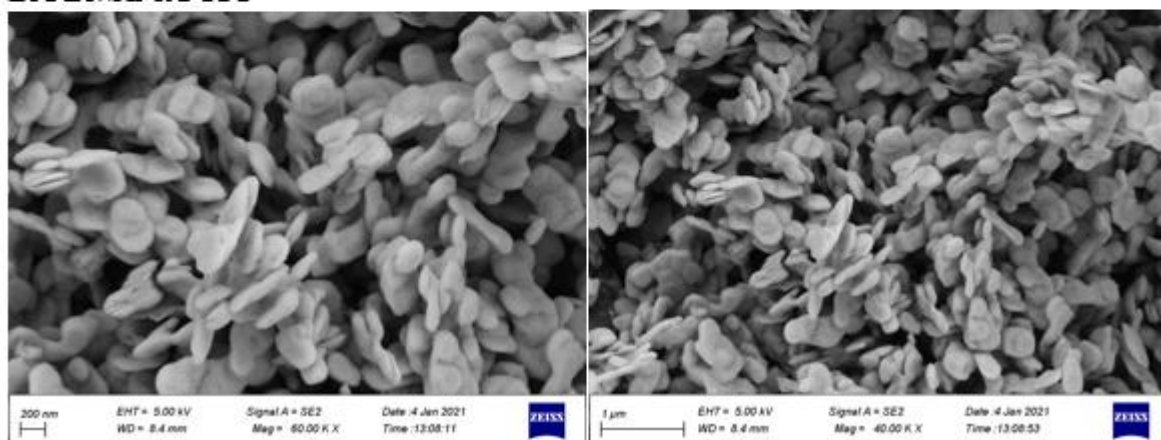
شکل (۳-۲۰) طیف FT-IR ترکیبات BiOBr، BiOBr/Sn-iTCP و BiOBr/Sn-itTCP.

تصاویر SEM نانوصفحه‌های BiOBr حساس شده با Sn-iTCP و Sn-itTCP در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است. پس از اینکه بین نانوصفحه BiOBr و پورفیرین اتصال برقرار شد نانوذرات پورفیرین بر روی سطح نانوصفحه BiOBr قرار گرفت. مورفولوژی این ترکیبات شبیه به BiOBr است و سطح نانوصفحه‌ها با Sn-iTCP و Sn-itTCP انباشته شده است. با توجه به تصاویر حضور ترکیبات پورفیرین مورفولوژی نانوصفحه‌های BiOBr را تغییر نداده است. برای نشان دادن عناصر ترکیبات، آنالیز EDS انجام شد. شکل ۳-۲۲ حضور عنصر Sn را تأیید می‌کند. پیک‌های دیگر که نامگذاری نشده‌اند مربوط به طلا می‌باشند.

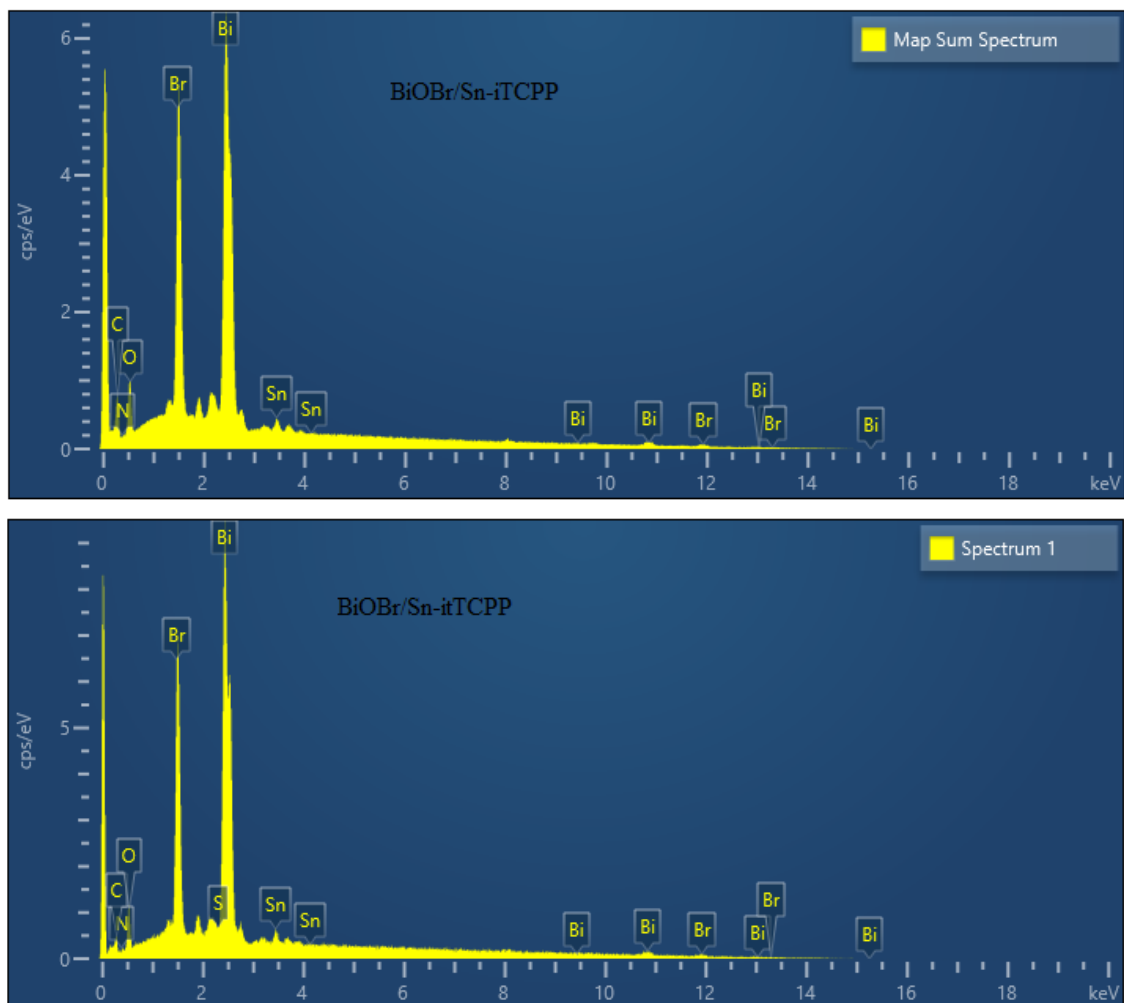
BiOBr/Sn-*it*TCPP



BiOBr/Sn-*it*TCPP



شکل (۳-۲۱) تصاویر SEM ترکیبات BiOBr/Sn-*it*TCPP و BiOBr/Sn-*it*TCPP.



شکل (۳-۲) طیف EDS ترکیبات BiOBr/Sn-ITCPP و BiOBr/Sn-ITCPP.

۳-۵-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/Sn- و BiOBr/Sn-ITCPP

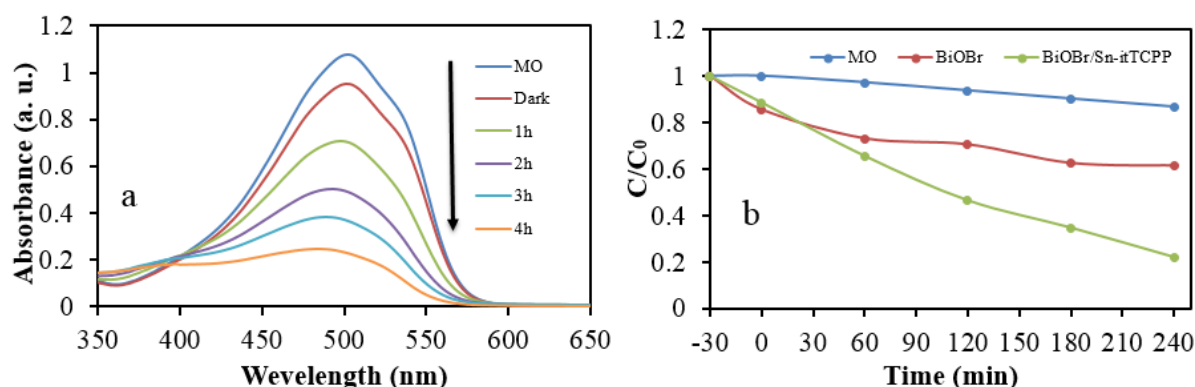
ITCPP در تخریب نوری آلاینده متیل اورانژ

برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیزوری BiOBr/Sn-ITCPP و BiOBr/Sn-ITCPP، تخریب نوری آلاینده آلی MO تحت تابش نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳-۲۳ راندمان فتوکاتالیزوری BiOBr/Sn-ITCPP را نشان می‌دهد.

شکل (a) ۳-۲۳ تغییرات غلظت MO با زمان تابش بر فتوکاتالیزور BiOBr/Sn-ITCPP را نشان می‌دهد. به عنوان یک مقایسه، فتولیز مستقیم MO تحت شرایط یکسان انجام شد، که تخریب MO خیلی ناچیز بوده است. تخریب MO با BiOBr حدود ۳۸٪ تحت تابش نور مرئی بود، نتایج در شکل مشاهده می‌شود.

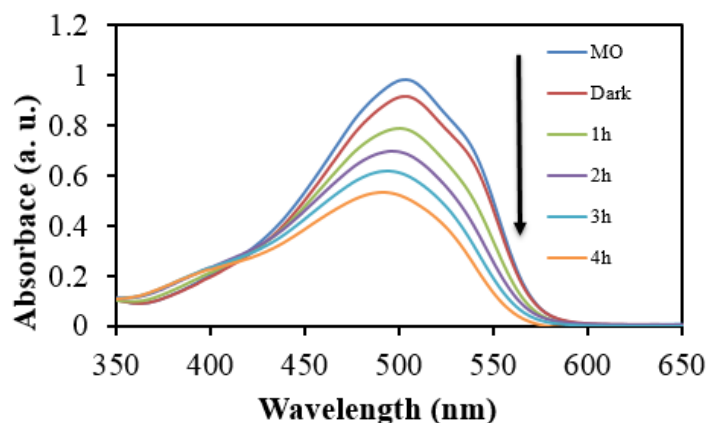
همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، راندمان تخریب نوری MO برای فتوکاتالیزور BiOBr/Sn-itTCPP در مقایسه با BiOBr افزایش می‌یابد.

فتوکاتالیزور BiOBr/Sn-itTCPP در ۳۰ دقیقه تاریکی ۱۱/۴۳٪ از MO را جذب می‌کند. در ادامه وقتی تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد، بعد از یک ساعت تنها ۳۴/۴۳٪ از MO تخریب می‌شود. همچنین دو، سه و چهار ساعت بعد از تابش، به ترتیب ۵۳/۵۴٪، ۶۵/۳٪ و ۷۷/۹۴٪ از محلول MO تخریب می‌شود. بنابراین، زمان بهینه را همان ۴ ساعت در نظر گرفتیم چون زمان‌های کمتر از ۴ ساعت تخریب کمتری داشته و ادامه دادن فرآیند بیشتر از ۴ ساعت، زمان طولانی می‌شود در صورتیکه هر چه زمان در فرآیند فتوکاتالیزوری کمتر باشد نشان دهنده کیفیت و قدرت بیشتر فتوکاتالیزور می‌باشد.



شکل (۳-۲۳) (a) نمودار تخریب نوری MO در حضور ترکیب BiOBr/Sn-itTCPP و (b) نمودار سنتیکی تخریب نوری MO در حضور فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/Sn-itTCPP تحت تابش نور مرئی.

شکل ۳-۲۴ تغییرات غلظت MO با زمان تابش بر فتوکاتالیزور BiOBr/Sn-itTCPP را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، راندمان تخریب نوری MO برای فتوکاتالیزور BiOBr/Sn-itTCPP نسبت به BiOBr تا حدودی افزایش می‌یابد، اما این افزایش در مقایسه با ترکیب BiOBr/Sn-itTCPP کمتر می‌باشد.

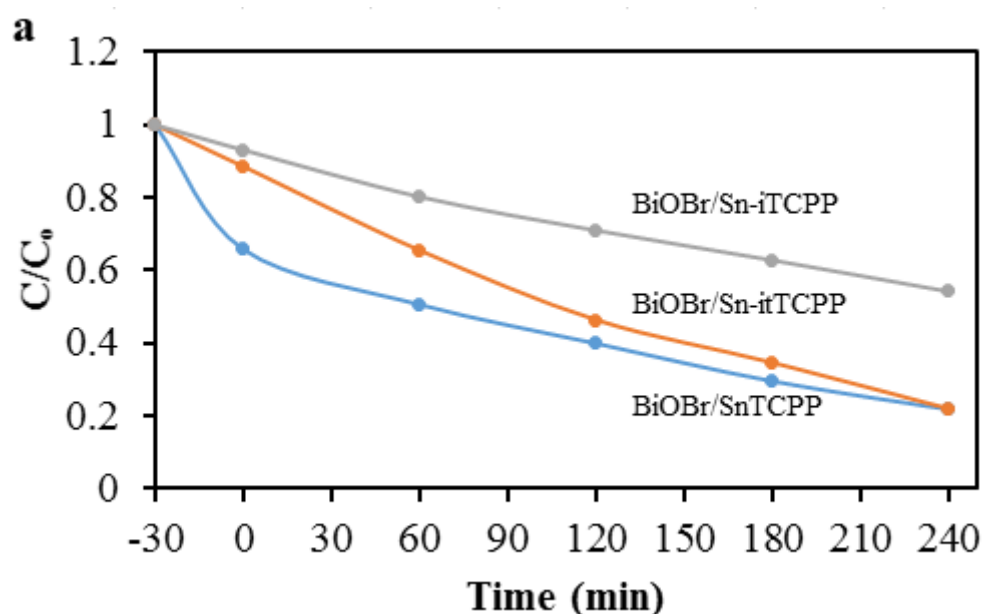


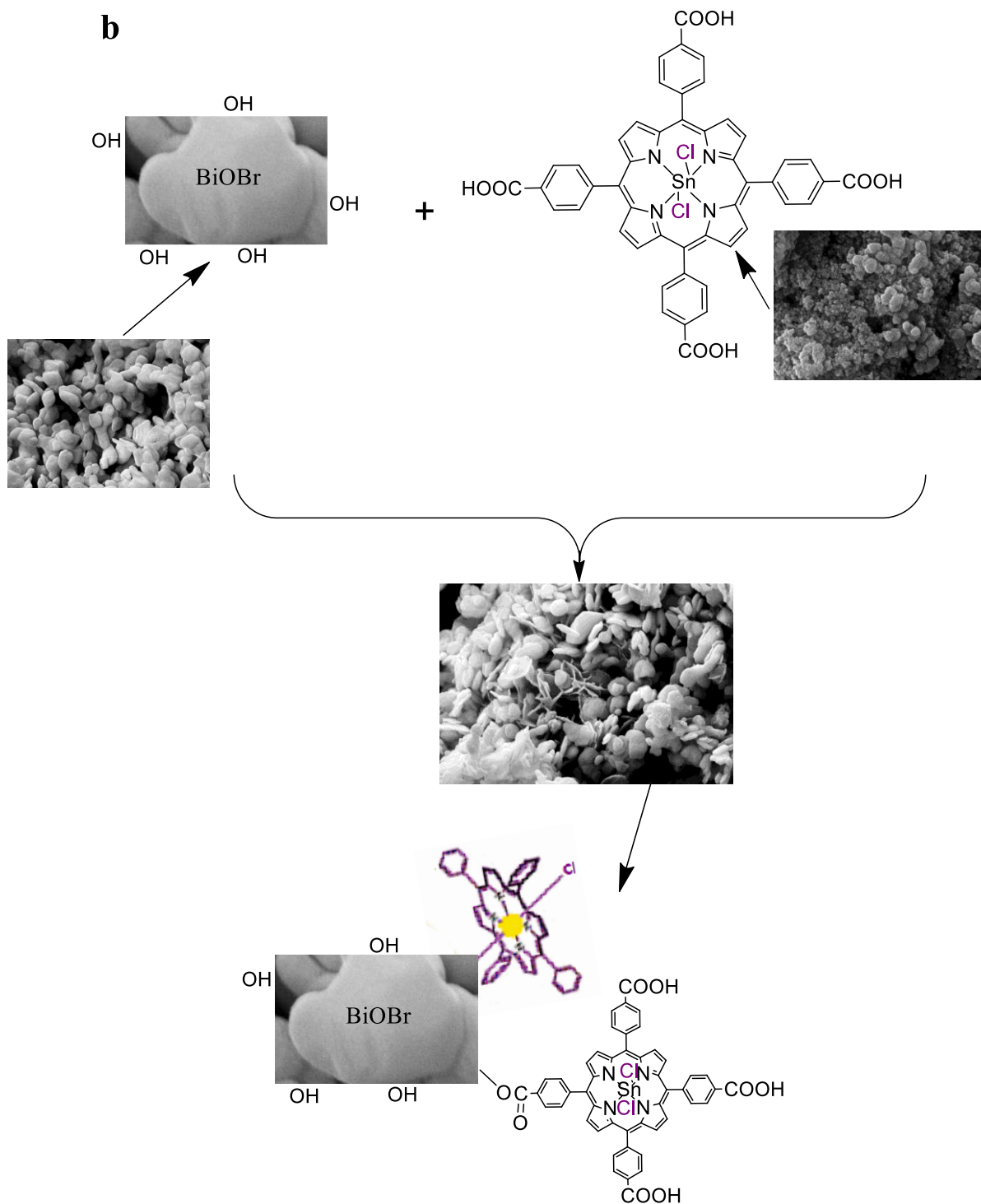
شکل (۳-۲۴) نمودار تخریب نوری MO در حضور ترکیب BiOBr/Sn-itTCP

۳-۵-۳- مقایسه کارایی فتوکاتالیزورهای BiOBr/Sn-itTCPP و BiOBr/SnTCPP

نتایج فتوکاتالیزوری ترکیب BiOBr حساس شده با پورفیرین‌های فلزی سنتز شده Sn-TCPP , Sn-itTCPP در شکل ۳a-۲۵ مشاهده می‌شود. مطابق نتایج ارائه شده در شکل، ترکیبات BiOBr/SnTCPP و BiOBr/Sn-itTCPP فعالیت فتوکاتالیزوری یکسانی را نشان دادند و ترکیب BiOBr/Sn-itTCPP فعالیت نوری کمتری داشته است.

پورفیرین‌های فلزی itTCPP و فقط از طریق فلز مرکزی به ترکیبات متصل می‌شوند درحالی‌که پورفیرین فلزی TCPP علاوه بر فلز مرکزی به وسیله چهار اتم اکسیژن کربوکسیلات هم متصل می‌شود (شکل ۳b-۲۵). بنابراین، در ادامه کار از پورفیرین TCPP استفاده شده است.





شکل (۳-۲۵) (a) مقایسه منحنی تغییرات سینتیکی غلظت متیل اورانژ بر حسب زمان ترکیبات BiOBr/SnTCPP, BiOBr/Sn-iTCPP, BiOBr/Sn-irTCPP و (b) شماتیک از چگونگی اتصال SnTCPP با BiOBr.

بخش چهارم: مطالعه و بررسی مکانیسم اثر فتوکاتالیزوری تابش نور مرئی

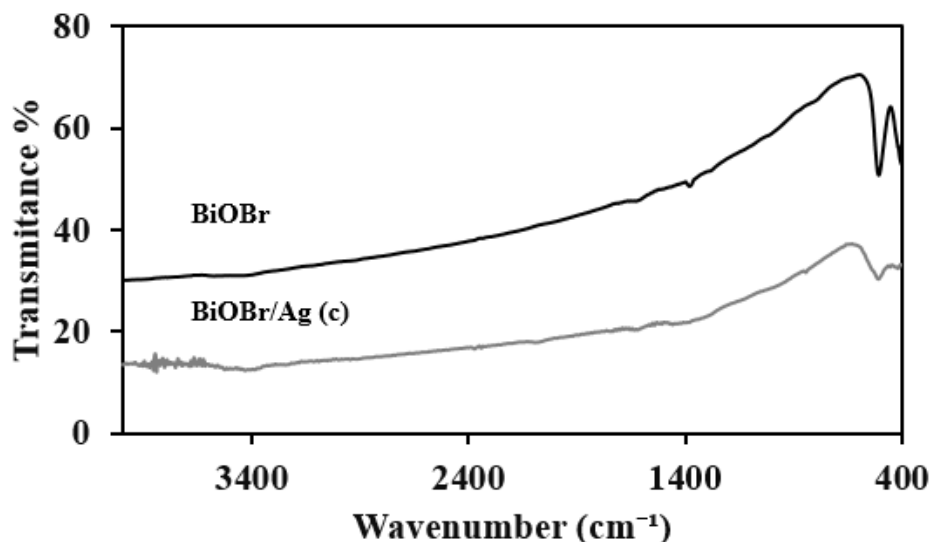
نانوکامپوزیت BiOBr/Ag

برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr، نانوصفحه‌های BiOBr سنتز شده با نانوذرات نقره که فتوکاتالیزور اصلاح شده BiOBr/Ag را تشکیل می‌دهند، آلائیده شد. نانوکامپوزیت BiOBr/Ag با درصدهای مختلف نقره سنتز شد تا درصد بهینه آن در فرآیند فتوکاتالیزوری مشخص شود. برای شناسایی نمونه‌های تهیه شده از تکنیک‌های PL، DRS، XRD، EDS، SEM، FT-IR و Raman استفاده شد. فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag تهیه شده با تجزیه ۲،۴-دی کلرو فنول، متیل اورانژ و رودامین B مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت فتوکاتالیزوی بالا به دلیل جداسازی مؤثر و مهار باز ترکیبی جفت‌های الکترون-حفره تولید شده با نور است.

۳-۶- فتوکاتالیزور BiOBr/Ag

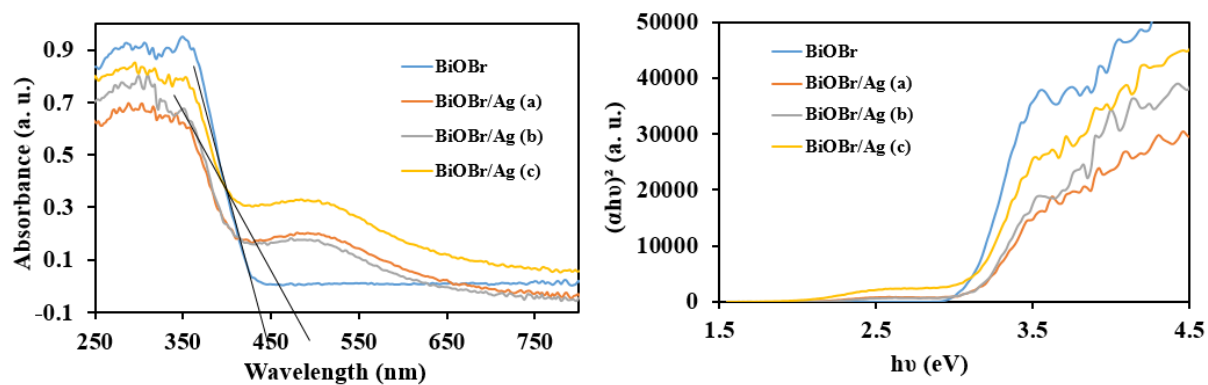
۳-۶-۱- شناسایی

طیف FT-IR نشان داده شده در شکل ۳-۲۶ نمونه‌های BiOBr و BiOBr/Ag (c) را نشان می‌دهد. در طیف BiOBr، پیک ارتعاش برای پیوند فلز-اکسیژن (Bi-O) در حدود 511 cm^{-1} ظاهر شد، و همان پیک را می‌توان برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag (C) در حدود 513 cm^{-1} مشاهده کرد و حضور BiOBr را نشان می‌دهد. علاوه بر این، شدت باند مشخصه در طیف BiOBr پیوند Bi-O برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag ضعیف‌تر شد.



شکل (۳-۲۶) طیف FT-IR نانو صفحه BiOBr و BiOBr/Ag (c).

افزایش جذب نور مرئی باعث ایجاد بیشتر حامل‌های بار تولید شده با نور می‌شود که برای بهبود عملکرد فتوکاتالیزوری نیمه هادی بسیار مهم است. شکل ۳-۲۷ طیف DRS برای نانوصفحه BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag (a, b, c) را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در ناحیه نور مرئی جذب‌های مختلفی از خود نشان دادند. همانطور که در شکل ۳-۲۷ مشهود است، یک پیک در ۴۴۰ نانومتر برای BiOBr خالص مشاهده می‌شود، که می‌تواند به پیک جذب مشخصه برای BiOBr که مربوط به شکاف باند E_g ۲/۸ است، اختصاص یابد. نقره بدیهی است که لبه جذبی BiOBr را به جهت طول موج‌های بالاتر تغییر می‌دهد. در مقایسه با BiOBr خالص، جذب BiOBr/Ag به ناحیه نوری مرئی گسترش می‌یابد، که می‌توان به حضور Ag نسبت داد. پس از بارگذاری نانوذرات نقره، طیف جذبی BiOBr/Ag (c) پیک رزونانس پلاسمون سطح ۴۶۰ نانومتر نشان می‌دهد. جذب قوی نقره می‌تواند جذب خوبی در ناحیه مرئی برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag ایجاد کند. علاوه بر این، جذب نوری افزایش یافته می‌تواند تعداد الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده برای شرکت در واکنش فتوکاتالیزوری و عملکرد فتوکاتالیزوری را افزایش دهد. لبه‌های جذب (λ_g) و انرژی شکاف باند تخمین زده شده (E_g) برای ترکیبات سنتز شده در جدول ۳-۴ مشاهده می‌شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت BiOBr/Ag (c) می‌تواند به طور مؤثری توانایی جذب نور این ترکیب را بهبود بخشد.

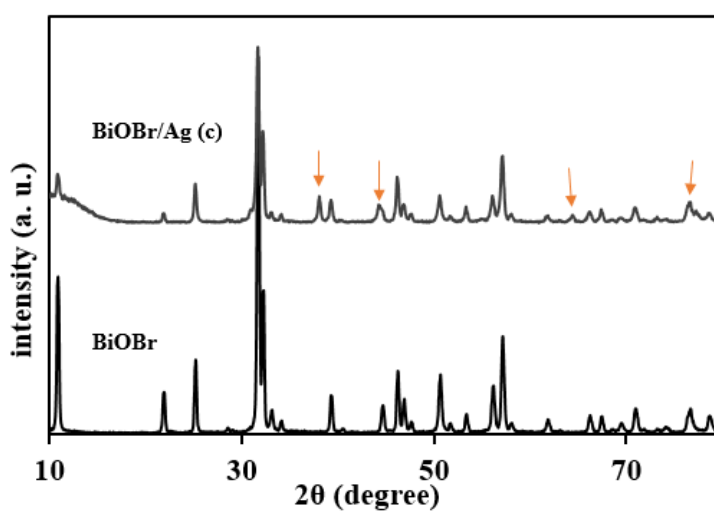


شکل (۳-۲۷) طیف DRS فتوکاتالیزورهای BiOBr و BiOBr/Ag (a, b, c).

جدول (۳-۴) لبه جذبی و انرژی باند گپ محاسبه شده فتوکاتالیزورها.

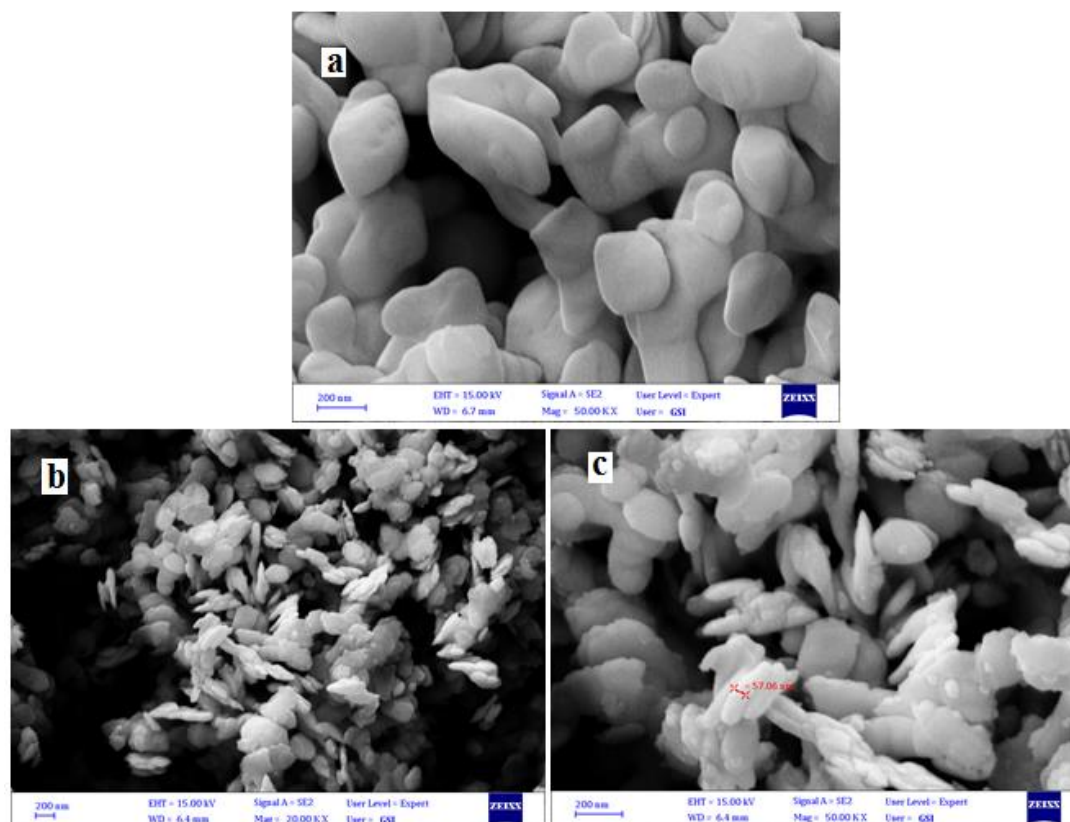
Sample	λ_g (nm)	E_g (eV)
BiOBr	440	2.8
BiOBr/Ag (a)	430	2.9
BiOBr/Ag (b)	430	2.9
BiOBr/Ag (c)	460	2.7

الگوی XRD برای BiOBr/Ag در شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است، به طور مؤثر وجود نقره در این ترکیب را تأیید می‌کند. پیک‌های مربوط به نقره با فلش مشخص شده است.

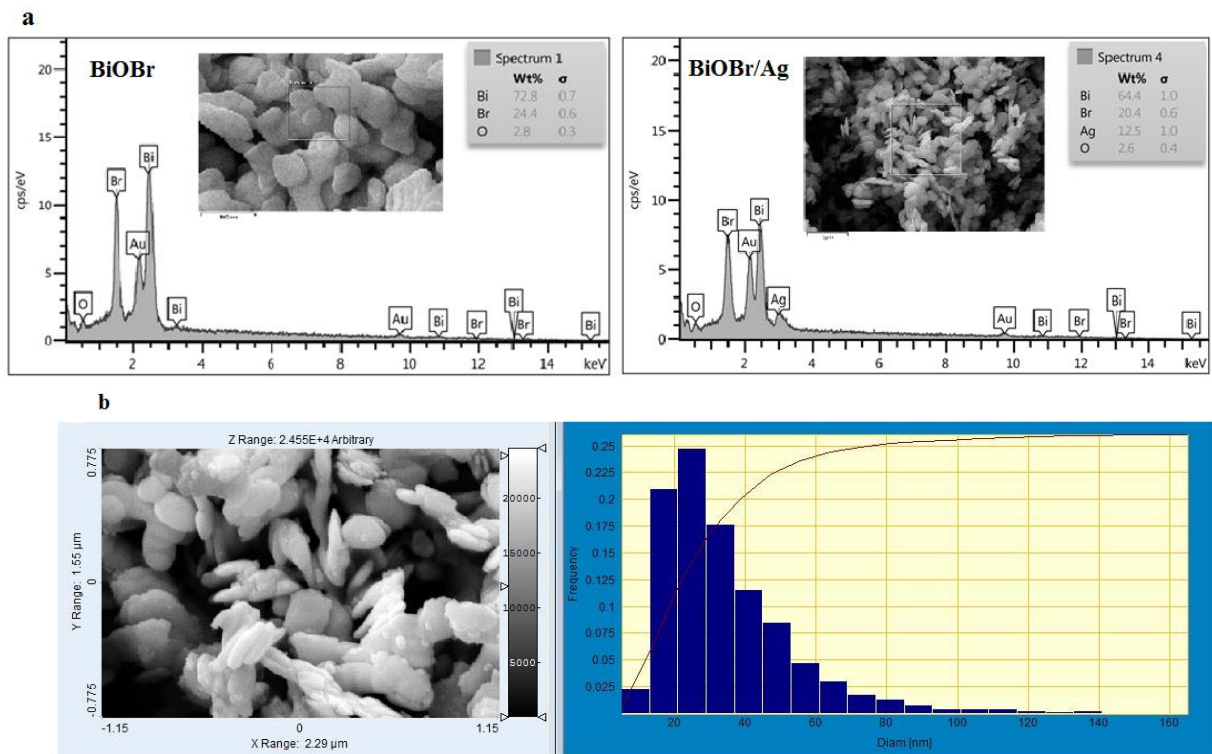


شکل (۳-۲۸) الگوی XRD BiOBr و BiOBr/Ag (c).

تصاویر SEM و EDS نمونه‌ها در شکل ۳-۲۹ و ۳-۳۰ ارائه شده است. همانطور که در شکل (b, c) ۳-۲۹ نشان داده شده است بعضی از ذرات کوچک را می‌توان به وضوح بر روی سطح صاف نانوصفحه‌های BiOBr مشاهده کرد، که نانوذرات نقره توزیع خوبی با اندازه ذرات یکنواخت در سطح نانوصفحه‌های BiOBr دارند. پس از اصلاح با نانوذرات نقره، ضخامت نانوصفحه‌های BiOBr کمتر شد و دارای سطح ناهمواری می‌باشند. علاوه بر این، اجزای عنصری BiOBr و BiOBr/Ag (c) با EDS تعیین شد. پیک‌های مرتبط با O، Br و Bi را می‌توان در شکل (a) ۳-۳۰ مشاهده کرد. شکل (a) ۳-۳۰ طیف EDS نانوکامپوزیت BiOBr/Ag را نشان می‌دهد، که در آن پیک ضعیف نقره به دلیل مقدار کم آن مشاهده می‌شود. توزیع اندازه ذرات Ag با تجزیه و تحلیل هیستوگرام مورد بررسی قرار گرفت. هیستوگرام حاصل از SEM در شکل (b) ۳-۳۲ نشان داده شده است. در هیستوگرام، هر نوار به محدوده‌ها می‌پردازد. میله‌های بلندتر نشان می‌دهد که داده‌های بیشتری در آن محدوده قرار می‌گیرند. همانطور که مشاهده می‌شود، توزیع اندازه ذرات نقره در محدوده ۳۰-۱۵ نانومتر و بیشترین جمعیت برای ۲۳ نانومتر است.

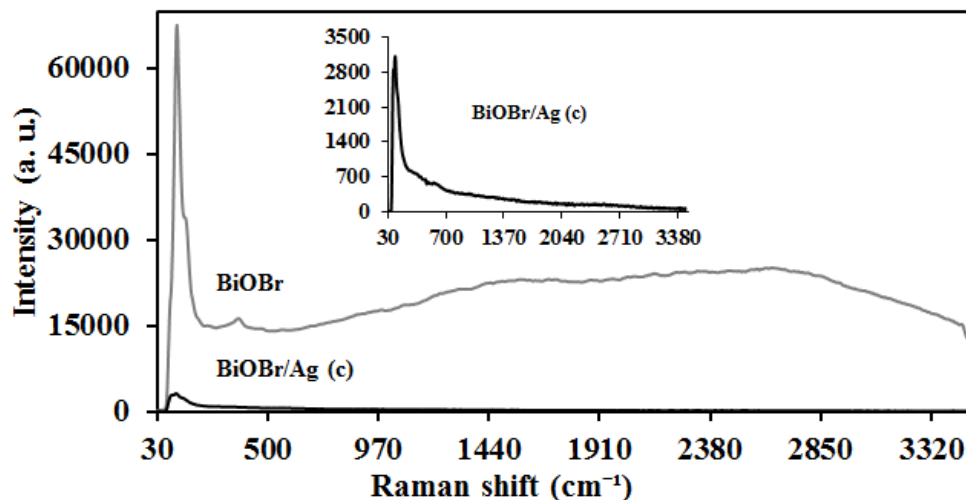


شکل (۳-۲۹) تصاویر SEM (a) BiOBr، (b) و (c) BiOBr/Ag



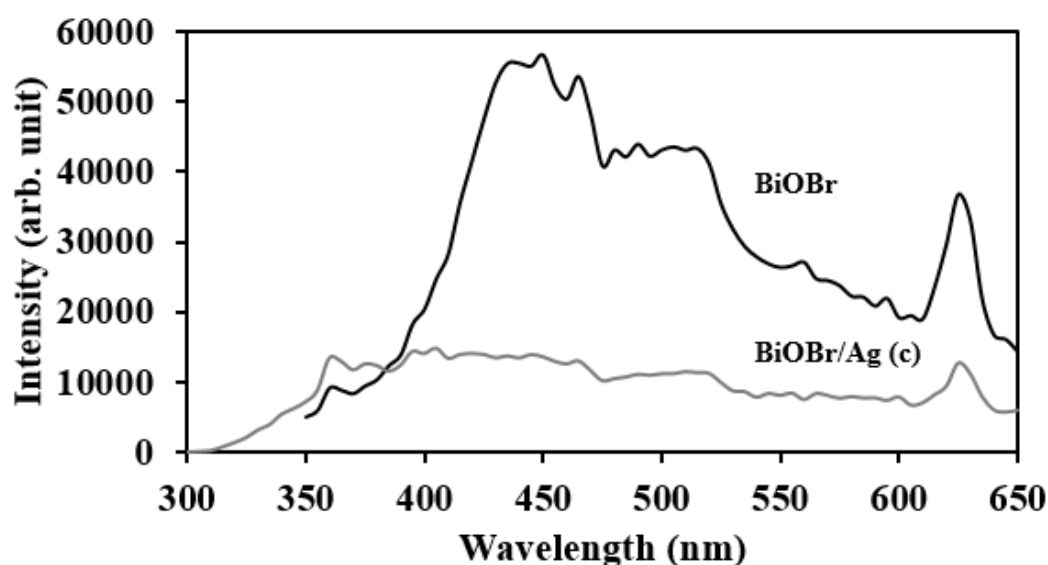
شکل (۳-۳۰) (a) طیف EDS BiOBr و (c) BiOBr/Ag و (b) توزیع اندازه ذرات (هیستوگرام) BiOBr/Ag

طیف رامان ترکیبات BiOBr و BiOBr/Ag در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است. پیک‌های BiOBr/Ag نشان داد که تشکیل نانوکامپوزیت هیچ تأثیری در شکل مشخصه ذاتی BiOBr ندارد. از آنجا که مقدار نانوذرات نقره بارگذاری شده بر روی نانوصفحه‌های BiOBr بسیار کم است، سیگنال‌های رامان برای نانوذرات نقره روی بستر BiOBr ضعیف است، و برخی از پیک‌های مشخصه رامان نشان داده نمی‌شوند. همچنین شدت پیک‌های BiOBr بسیار کاهش یافت.



شکل (۳-۳۱) طیف رامان BiOBr و (c) BiOBr/Ag.

طیف PL در شکل ۳-۳۲ نشان می‌دهد که نمونه‌های مورد مطالعه دارای پیک‌های انتشار در حدود ۵۲۹-۴۳۵ نانومتر و ۶۲۵ نانومتر در طول موج برانگیختگی ۲۰۰ نانومتر واقع شده‌اند. طیف PL به منظور بررسی بازترکیبی الکترون-حفره نانوصفحه‌های BiOBr و نانوذرات نقره گرفته شد. عموماً، بازترکیبی بالای جفت الکترون-حفره‌ها منجر به شدت فلورسانس بالا و فعالیت فتوکاتالیزوری کم می‌شود [۱۶۴]. همانطور که در شکل ۳-۳۲ نشان داده شده است، شدت انتشار برای BiOBr خالص بالاترین و شدت پیک PL با بارگذاری Ag کاهش می‌یابد. طیف PL نشان می‌دهد که الکترون‌های تولید شده با نانوصفحه‌های BiOBr می‌توانند به طور مؤثر با نانوذرات نقره به دام افتند. این می‌تواند توضیحی برای فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتر نانوکامپوزیت BiOBr/Ag در مقایسه با BiOBr باشد [۱۶۹ و ۱۷۰].



شکل (۳-۳۲) طیف PL BiOBr و BiOBr/Ag (c)

۳-۶-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/Ag در تخریب

نوری آلاینده‌ها

عملکرد فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag (a, b, c) با تخریب نوری MO, DCP و RhB تحت تابش نوری مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده، نانوکامپوزیت BiOBr/Ag (c) بهترین عملکرد و پایداری را داشته است (۳۳-۳a,c). برای مقایسه، ما به طور جداگانه مطالعات فتوکاتالیزوری را برای آلاینده‌های مورد مطالعه در زیر تابش نور مرئی طراحی کردیم، نتایج به دست آمده در شکل ۳-۳۳ نشان داده شده است. در کلیه موارد، بهترین میزان تخریب نزدیک به ۸۰-۶۰ درصد پس از ۲۴۰ دقیقه

تابش بود.

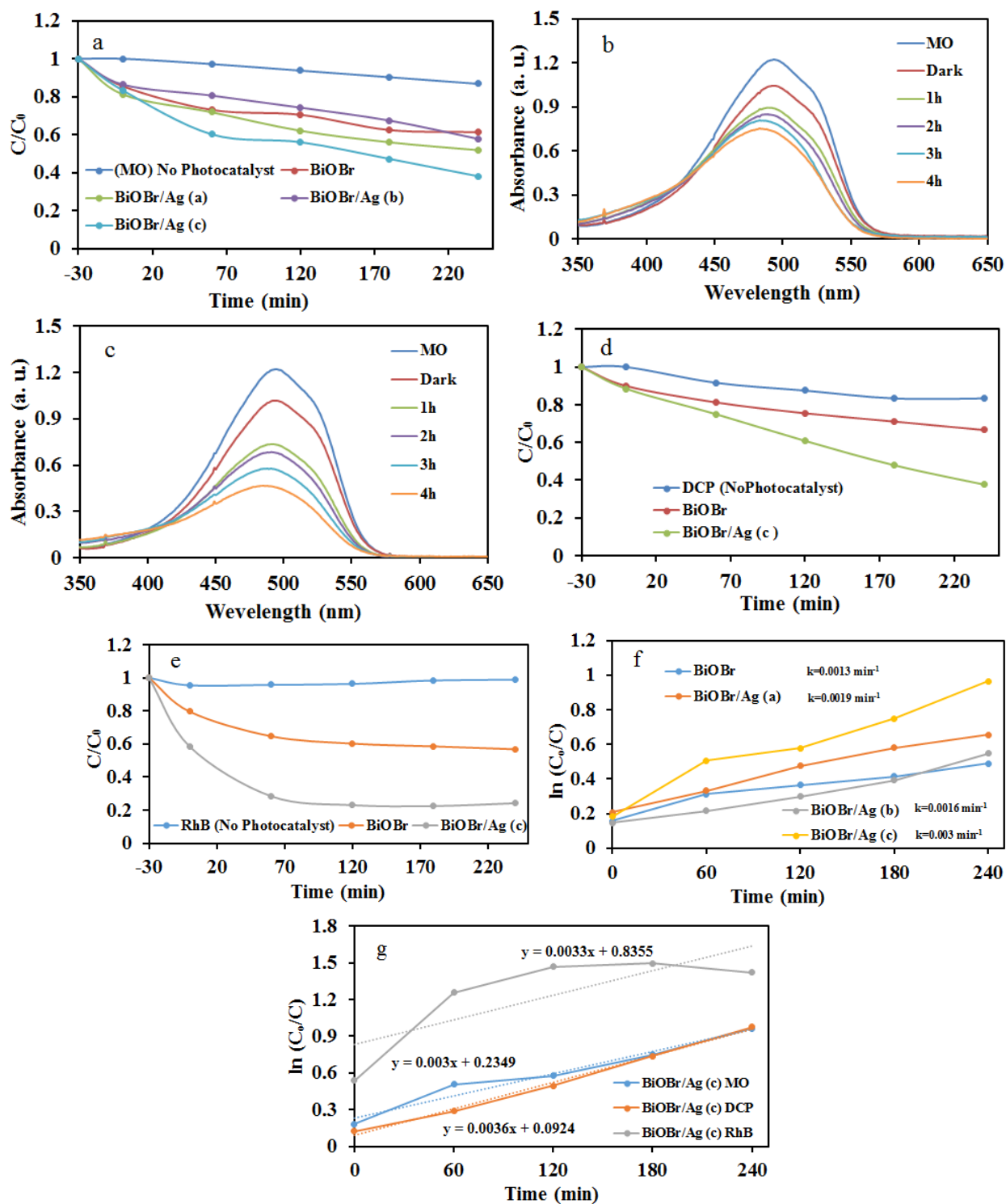
در تخریب نوری MO، پس از ۲۴۰ دقیقه تابش، مشاهده شد که BiOBr/Ag راندمان تخریب بسیار بهتری نسبت به BiOBr (۳۳-۳b) نشان داد. در نتیجه تخریب، ترکیبی که در آن غلظت نقره ۰/۲ مولار بود بهترین نتیجه (حدود ۶۱٪) را داشت، در حالیکه نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag (a) ۴۸٪ و BiOBr/Ag (b) ۴۲٪ پس از ۲۴۰ دقیقه تخریب کردند (۳۳-۳a). بنابراین، BiOBr/Ag (c) بالاترین میزان فتوکاتالیزوری را نشان داد، که حدود ۲ برابر بیشتر از میزان BiOBr بود. علاوه بر این، DCP و RhB با غلظت ۰/۶ گرم بر لیتر نانوکامپوزیت BiOBr/Ag(c) نیز برای ارزیابی فعالیت فتوکاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت.

شکل (d, e) ۳۳-۳ بازده فتوکاتالیزوری BiOBr و BiOBr/Ag (c) برای تخریب DCP و RhB تحت تابش نور مرئی نشان می‌دهد. بسیاری از عوامل ممکن است فعالیت فتوکاتالیزوری بالای BiOBr/Ag (c) از قبیل توانایی آن در جذب مولکول‌های آلاینده، توانایی جذب نور در ناحیه مرئی، و میزان جداسازی و انتقال الکترون-حفره‌های ایجاد شده در نور را نشان دهند. نانوکامپوزیت BiOBr/Ag (c) توانست پس از ۲۴۰ دقیقه ۶۲٪ از DCP و ۷۶٪ از RhB را تخریب کند. فعالیت نوری فتوکاتالیزور BiOBr/Ag (c) بالاتر از BiOBr خالص بود. حضور نانوذرات نقره می‌تواند تا حد زیادی از بازترکیبی جفت الکترون-حفره‌های تولید شده با نور در BiOBr جلوگیری کند، بنابراین باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری تحت تابش می‌شود. همانطور که در شکل ۳۳-۳f نشان داده شده است، سینتیک تخریب نوری MO فتوکاتالیزورهای مختلف نیز مورد بررسی قرار گرفت. اگر تخریب نوری MO به عنوان یک واکنش شبه مرتبه اول در نظر گرفته شود، سینتیک واکنش فتوکاتالیزور آن را می‌توان به صورت زیر بیان کرد (معادله ۳-۷):

$$\ln(C_0/C) = kt + A$$

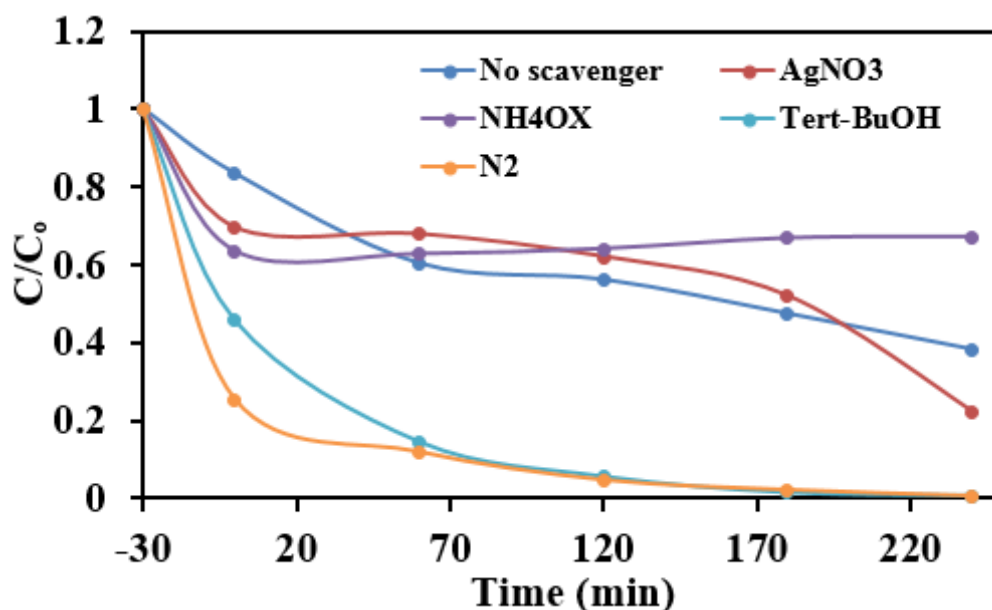
(۳-۷)

که در آن k سرعت واکنش تخریب نوری در دقیقه است، t نشان دهنده زمان واکنش است، و C_0/C غلظت MO نرمال شده را بیان می‌کند. مقدار k برای BiOBr خالص کمتر از همه نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag است. بالاترین فعالیت کاتالیزوری متعلق به نمونه BiOBr/Ag (c) است ($k=0.003 \text{ min}^{-1}$)، بیش از دو برابر نانوصفحه BiOBr ($k=0.0013 \text{ min}^{-1}$) می‌باشد. منحنی‌های تخریب نوری DCP و RhB به صورت $\ln(C_0/C)$ برحسب زمان در شکل ۳۳-۳g نشان داده شده است. با توجه به شکل سرعت تخریب RhB بیشتر می‌باشد.



شکل (۳-۳) تخریب نوری (a) MO با BiOBr و ترکیبات BiOBr/Ag سنتز شده، منحنی جذب بر حسب طول موج برای تخریب نوری MO (b) نانوصفحه‌های BiOBr و (c) BiOBr/Ag (c) تخریب نوری (d) DCP و (e) RhB در حضور BiOBr و نانوکامپوزیت BiOBr/Ag (f)، سینتیک تخریب رنگ MO با نمونه‌های تهیه شده و (g) سینتیک تخریب MO، RhB و DCP تحت تابش نور مرئی.

با استفاده از آزمایش دام اندازه‌ها نقش گونه‌های فعال مانند حفره‌ها و رادیکال هیدروکسید و رادیکال سوپراکسید را می‌توان تشخیص داد. بنابراین، برخی دام اندازه‌ها از جمله AgNO_3 ، NH_4OX ، tert-BuOH و همچنین جو N_2 برای بررسی مکانیسم فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag انتخاب شدند. همانطور که در شکل ۳-۳۴ مشاهده می‌شود، NH_4OX فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag را مهار می‌کند. مشاهده تخریب فتوکاتالیزوری بالا با BiOBr/Ag نشان می‌دهد که حفره‌ها گونه اصلی درگیر در فرآیند فتوکاتالیزوری هستند. بنابراین، حفره‌ها گونه فعال موجود در فرآیند فتوکاتالیزوری هستند.



شکل (۳۴-۳) مکانیسم فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/Ag در حضور دام اندازه‌های مختلف.

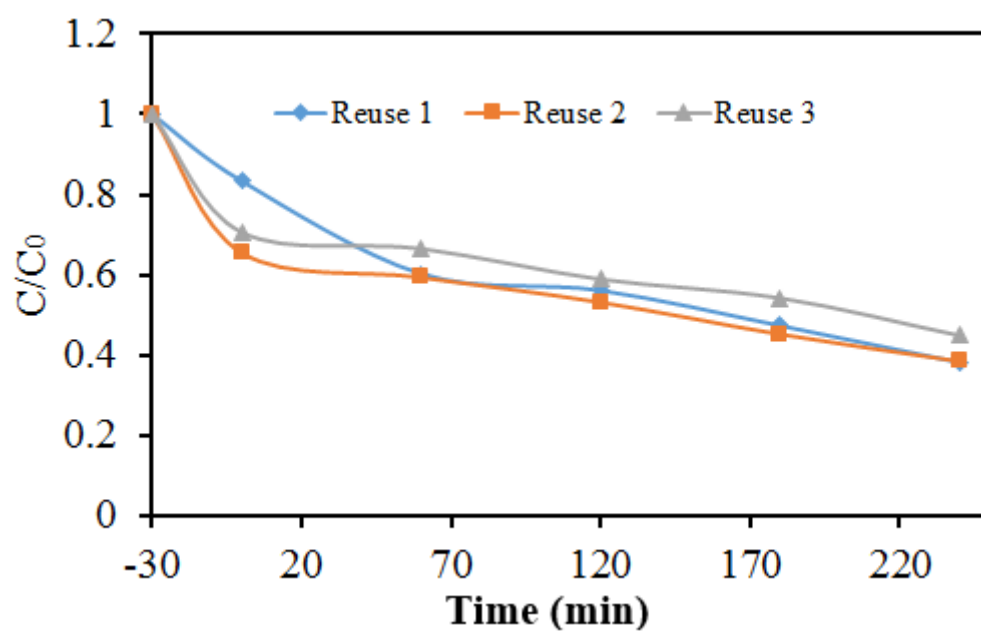
بر اساس نتایج تجربی به دست آمده، مکانیسم ممکن برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نور مرئی BiOBr/Ag را می‌توان مطابق با شکل ۳-۳۵ پیشنهاد کرد. DRS نشان داد که BiOBr/Ag می‌تواند به راحتی تحت تابش نور مرئی تحریک شود. بنابراین، به دلیل تحریک آسان الکترون‌ها در BiOBr از VB به CB تحت تابش نور مرئی، حفره در VB تولید شود. بازترکیبی با واکنش الکترون‌های تولید شده نوری با اکسیژن مولکولی (O_2) موجود در محیط برای تشکیل $\text{O}_2^{\cdot-}$ جلوگیری می‌شود که باعث تخریب آلاینده می‌شود. همانطور که در طیف PL (شکل ۳-۳۲) نشان داده شده است، شدت انتشار BiOBr بالاترین است و شدت پیک‌ها با بارگذاری Ag کاهش می‌یابد. طیف PL نشان می‌دهد که الکترون‌های تولید شده با نانوصفحه‌های BiOBr می‌توانند به طور مؤثر با نانوذرات نقره به دام افتند. بنابراین در نانوکامپوزیت BiOBr/Ag ، انتقال بار بهبود یافته و از بازترکیبی الکترون-حفره ها جلوگیری می‌کند. همچنین الکترون‌های موجود در نانوذرات نقره با O_2 موجود در محیط واکنش داده و $\text{O}_2^{\cdot-}$ تولید می‌کند.

از طرف دیگر، حفره‌های تولید شده با نور بر روی سطح BiOBr با مولکول‌های H_2O موجود در محیط برای تولید رادیکال‌های OH واکنش می‌دهند و باعث تخریب آلاینده می‌شوند. انتقال بار و افزایش فعالیت حساس شده با نانوذرات نقره در شکل ۳-۳۵ خلاصه شده است.



شکل (۳-۳۵) طرحی از انتقال بار در تخریب فتوکاتالیزوری با BiOBr/Ag.

مطابق با شکل ۳-۳۶ فتوکاتالیزور (c) BiOBr/Ag برای ارزیابی عملکرد آن در یک چرخه جدید از تخریب نوری MO جمع آوری شده است. در آزمایش دوم، میزان تخریب MO کاهش کمتری را نشان داد. فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag تنها با مقدار کمی (کمتر از ۶٪) پس از سه مرتبه بازیافت کاهش یافته است.



شکل (۳-۳۶) بررسی بازیابی فتوکاتالیزور (c) BiOBr/Ag در تخریب نوری MO.

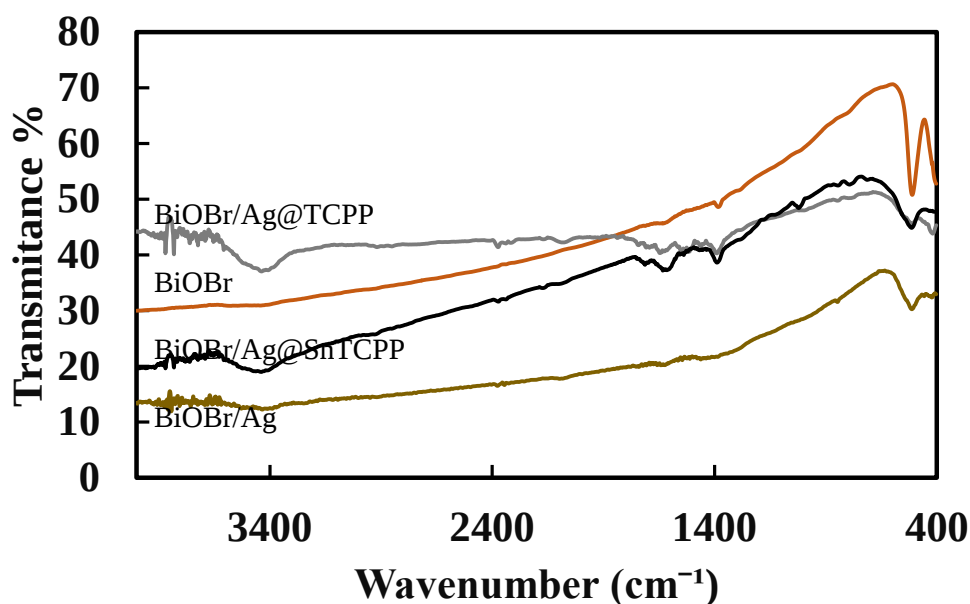
بخش پنجم: سنتز، طراحی و استفاده از نانوکامپوزیت‌های جدید BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP در تخریب آلاینده رنگی

یک موضوع مهم برای بهبود فرآیند فتوکاتالیزوری جلوگیری از بازترکیبی الکترون-حفره‌های ناشی از تحریک نوری فتوکاتالیزوری است، بدین منظور راه‌کارهای مختلفی از قبیل کامپوزیت کردن ترکیبات که روشی مناسب برای کاهش بازترکیبی می‌باشد استفاده شده است. از طرف دیگر، برای بهینه‌سازی و استفاده از نور مرئی، ترکیبات می‌توانند با اجزای فعال در نور مرئی کامپوزیت شوند. در این بخش، برای استفاده بیشتر از نور خورشیدی و فعال‌سازی بیشتر کامپوزیت در نور مرئی، حساس‌سازی با پورفیرین و کمپلکس قلع آن انجام گرفت. در نتیجه، سنتز نانوکامپوزیت‌های جدید BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP گزارش شد و با استفاده از آنالیزهای XRD، FE-SEM، FT-IR، EDS، رامان و UV-vis DRS شناسایی شدند. علاوه بر این، فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های حساس با پورفیرین برای تخریب متیل اورانژ (MO) به عنوان آلاینده آلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP نسبت به BiOBr و BiOBr/Ag فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتری دارند. ارتباط بین پورفیرین، Ag و BiOBr فعالیت فتوکاتالیزوری را به طور چشمگیری بهبود بخشیده است، که علاوه بر محدود کردن بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره تولید شده، سرعت انتقال الکترون‌های تولید شده با نور را تا حد زیادی ارتقا داده است.

۷-۳- فتوکاتالیزور BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP

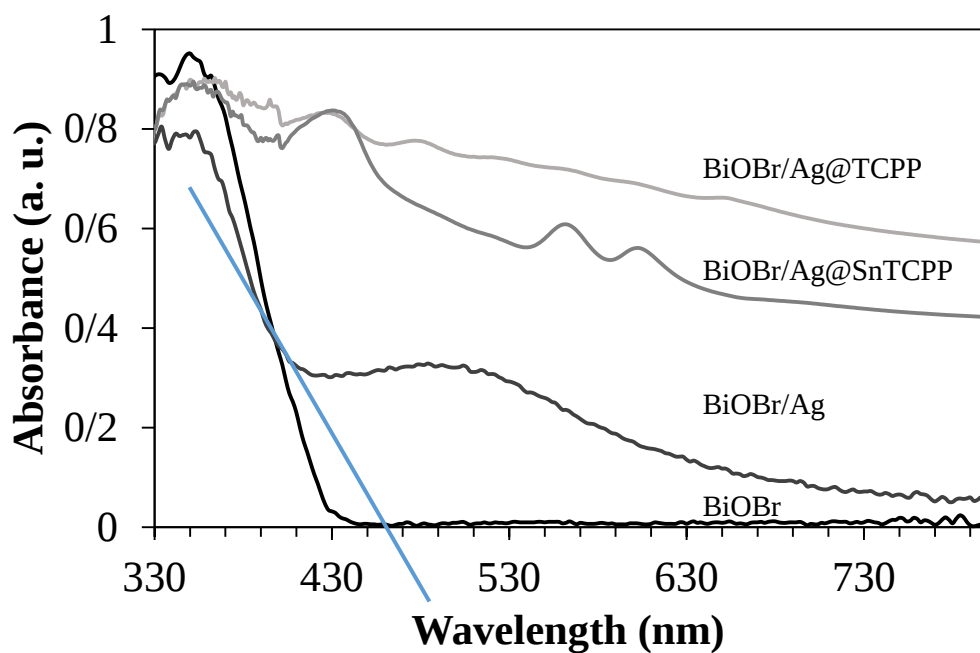
۷-۳-۱- شناسایی

طیف FT-IR نشان داده شده در شکل ۳-۳۷ طیف نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. پس از تثبیت TCPP و SnTCPP روی سطح BiOBr/Ag (شکل ۳-۳۷)، باند کششی C=O در حدود 1650 cm^{-1} و 1718 cm^{-1} مشاهده شد. در طیف BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP پیک در 1549 cm^{-1} و 1608 cm^{-1} به ترتیب می‌توان به کشش C=C حلقه‌های بنزوئید اختصاص داد. همچنین، پیک مشخصه برای گروه C=O نشان می‌دهد که پورفیرین در سطح نانوصفحه‌ها قرار دارد.



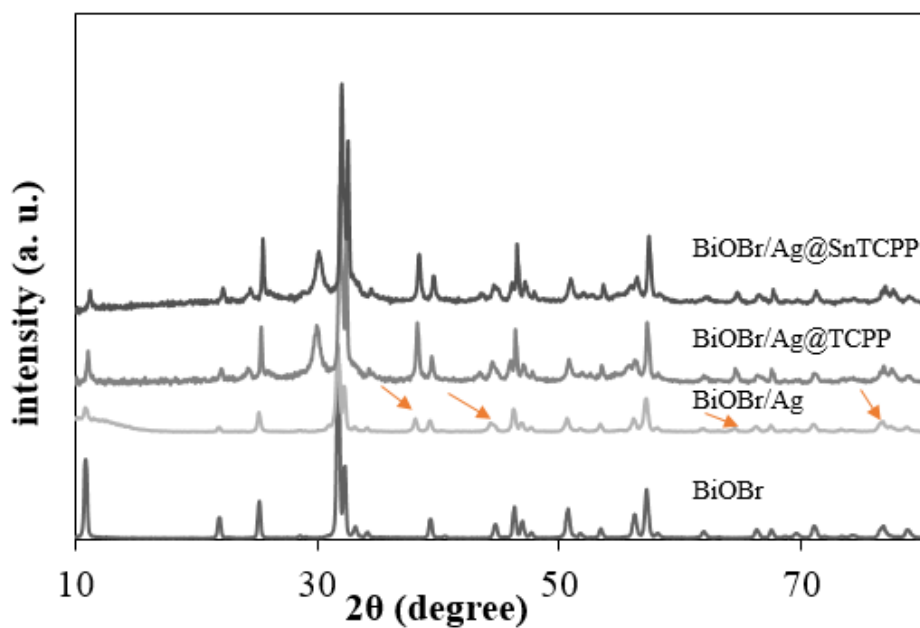
شکل (۳-۳۷) طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP .

افزایش جذب نور مرئی باعث ایجاد بیشتر حامل‌های بار تولید شده با نور می‌شود که برای بهبود عملکرد فتوکاتالیزوری نیمه هادی بسیار مهم است. همانطور که از شکل ۳-۳۸ مشخص می‌شود، با پورفیرین‌دار کردن BiOBr/Ag ، میزان جذب نیز به میزان قابل توجهی افزایش داشته است. در طیف نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag پورفیرین‌دار شده، باند سورت در 430 nm و باندهای Q در 670 nm تا 690 nm مشاهده می‌شود. ترکیبات پورفیرین به واسطه‌ی دارا بودن طیف جذبی وسیع و ضریب جذب بالا قادر به جذب بالای نور می‌باشند.



شکل (۳-۳۸) طیف DRS نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP.

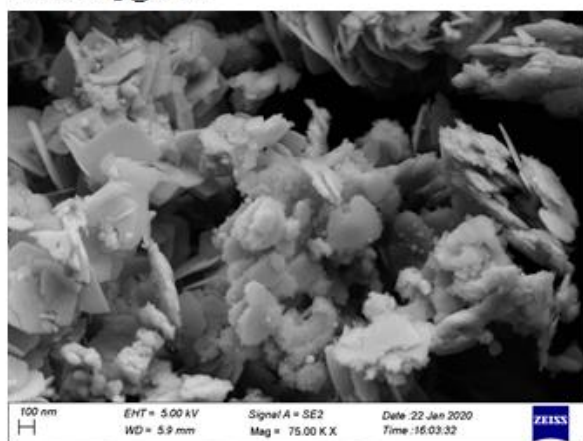
الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP در شکل ۳-۳۹ نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که تغییر قابل توجهی در الگوی XRD نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با BiOBr/Ag وجود ندارد. بنابراین، حساس‌سازی BiOBr/Ag با ترکیبات پورفیرین تأثیر کمی در فاصله بین لایه‌ها و ساختار BiOBr/Ag داشت.



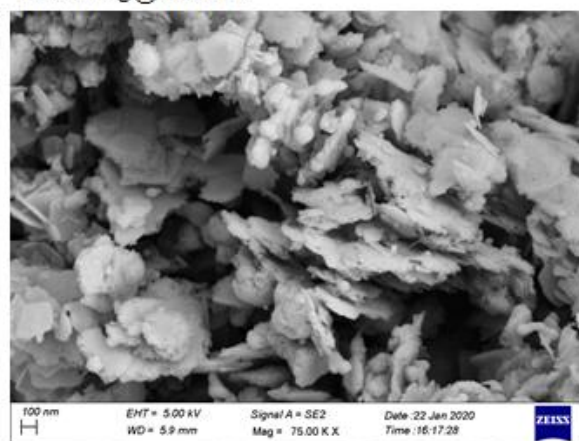
شکل (۳-۳۹) الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP.

تصاویر SEM نانوصفحه‌های BiOBr/Ag حساس شده با TCPP و SnTCPP در شکل ۳-۴۰ نشان داده شده است. سطح نانوصفحه‌های BiOBr/Ag به نانوذرات پورفیرین و کمپلکس آن متصل شده است، تصور بر این است که تماس خوب بین این دو ترکیب باعث انتقال حامل‌های تولید شده با نور از پورفیرین به BiOBr/Ag شود. ساختار سطح BiOBr/Ag@Porphyrin شبیه به BiOBr است و به نظر می‌رسد نانوصفحه‌ها با پورفیرین‌ها پوشیده شده اما ضخامت آن نسبتاً باریک‌تر می‌باشند. برای نشان دادن عناصر ترکیبات BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP آنالیز EDS به صورت نقشه عنصری سطحی انجام شد. همانطور که در آنالیز EDS به صورت نقشه عنصری سطحی (Map) مربوط به نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP نشان داده شده است (۳-۴۱)، عناصر Bi، O، Br، C، N و Ag برای BiOBr/Ag@TCPP و عناصر Bi، O، Br، C، N، Ag و Sn برای BiOBr/Ag@SnTCPP به وضوح توزیع شده است.

BiOBr/Ag@TCPP

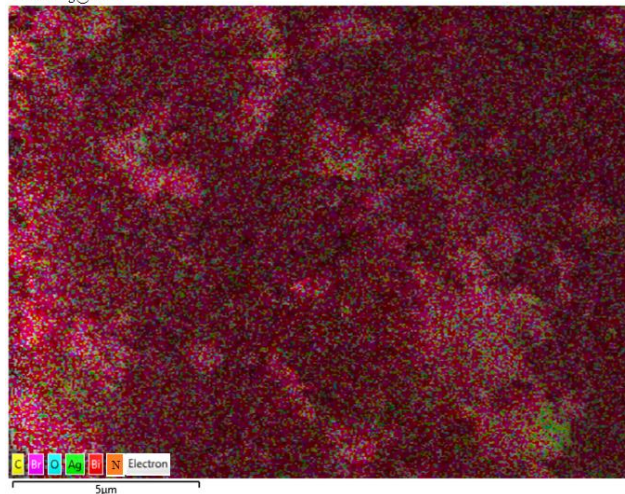


BiOBr/Ag@SnTCPP



شکل (۳-۴۰) تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP.

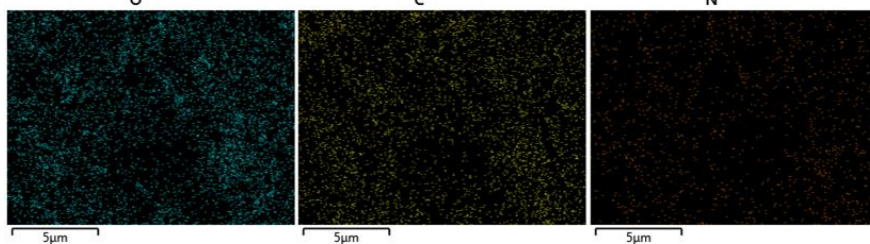
BiOBr/Ag@TCPP



O

C

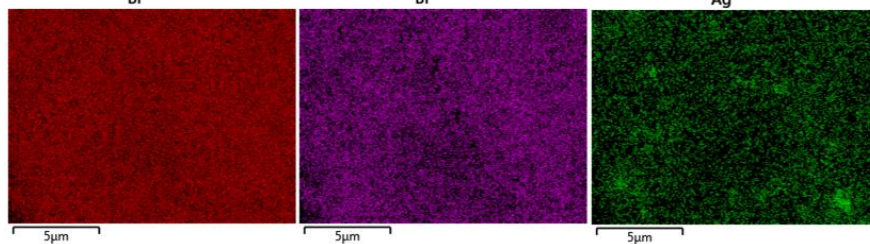
N



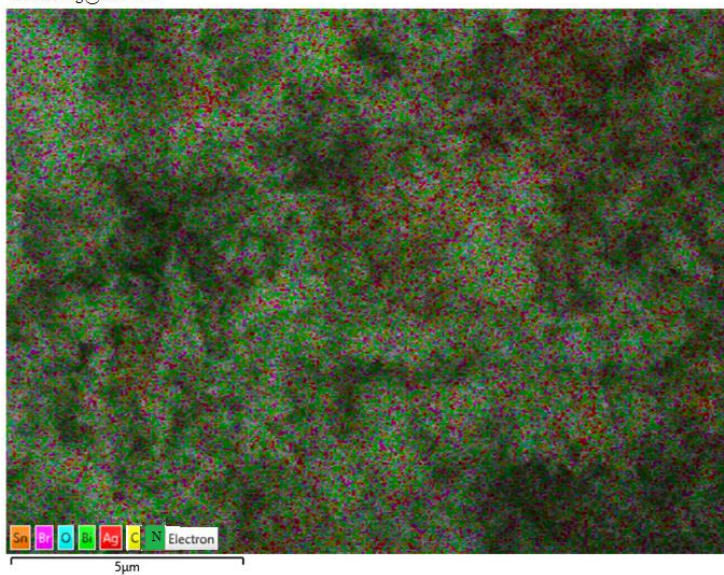
Bi

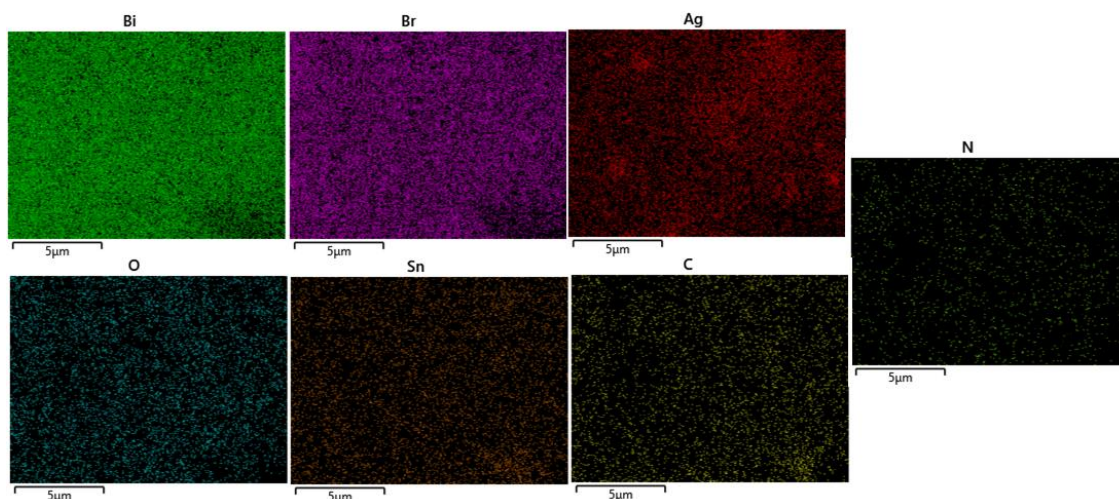
Br

Ag



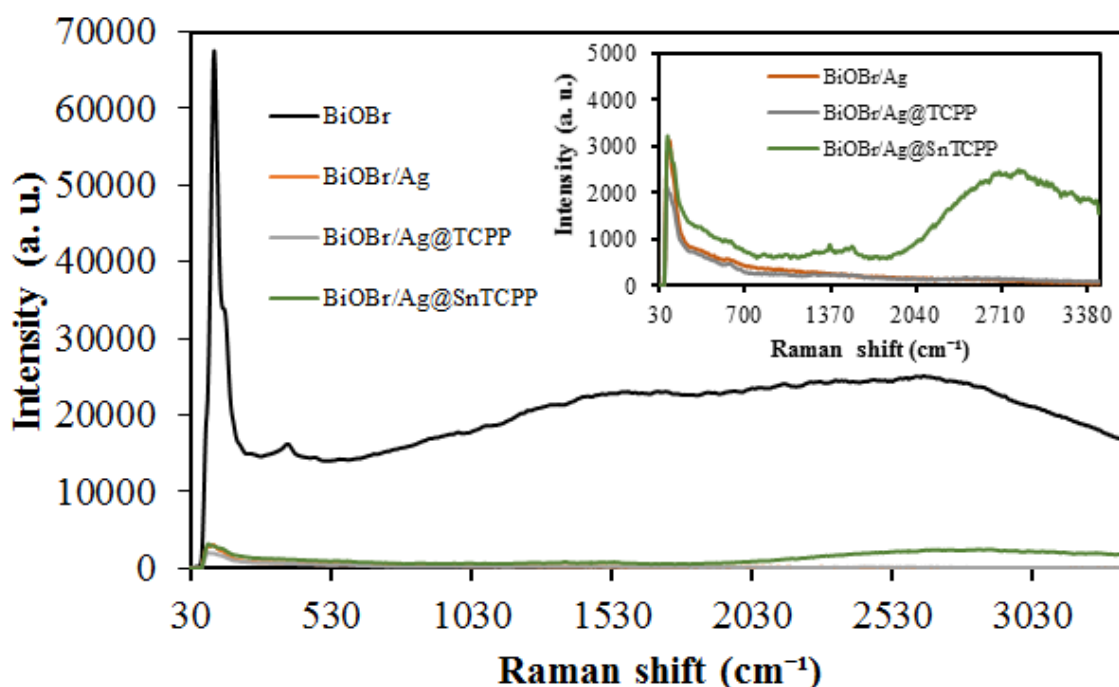
BiOBr/Ag@SnTCPP





شکل (۳-۴۱) آنالیز EDS به صورت Map نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP .

طیف رامان ترکیبات BiOBr/Ag ، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در شکل ۳-۴۲ نشان داده شده است. با مقایسه طیف رامان BiOBr (بخش ۳-۴-۱) پیک‌های BiOBr/Ag نشان داد که تشکیل نانوکامپوزیت هیچ تأثیری در شکل مشخصه ذاتی BiOBr ندارد. از آنجا که مقدار نانوذرات نقره بارگذاری شده بر روی نانوصفحه‌های BiOBr بسیار کم است، سیگنال‌های رامان برای نانوذرات نقره روی بستر BiOBr ضعیف است، و برخی از پیک‌های مشخصه رامان نشان داده نمی‌شوند. همچنین شدت پیک‌های BiOBr بسیار کاهش یافت. مطابق شکل ۳-۴۲ حضور پورفیرین در طیف رامان BiOBr تأثیری ندارد، تنها شدت انتشار نانوکامپوزیت‌ها به دلیل باز ترکیبی ضعیف جفت‌های e^-h^+ به منظور افزایش راندمان نوری نسبت به BiOBr کاهش یافت. پیک‌های BiOBr در طیف رامان BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP قابل مشاهده است.

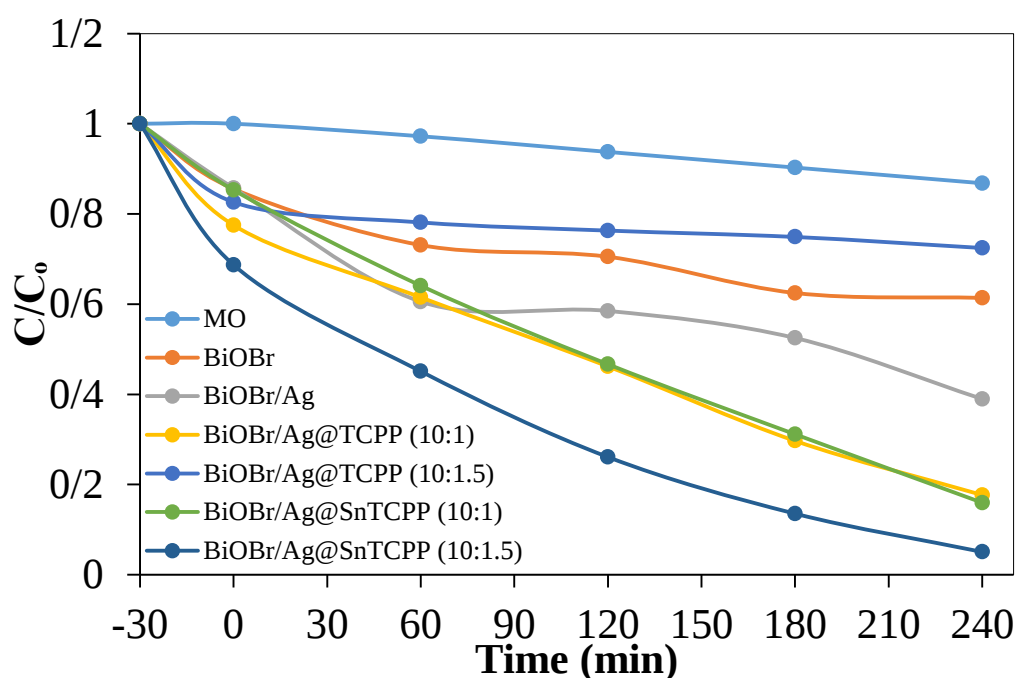


شکل (۳-۴۲) طیف رامان نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP.

۳-۷-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP

مطابق شکل ۳-۴۳ بهترین میزان تخریب ۹۵٪ برای نانوکامپوزیت BiOBr/Ag@SnTCPP پس از ۲۴۰ دقیقه تابش بود که بهترین عملکرد و پایداری را داشته است. در تخریب نوری MO، پس از ۲۴۰ دقیقه تابش، مشاهده شد که BiOBr/Ag (حدود ۶۱٪) راندمان تخریب بسیار بهتری نسبت به BiOBr (۳۸٪) دارد. بنابراین، میزان فتوکاتالیزوری نسبتاً خوبی را نشان داد، که بیشتر از ۱/۵ برابر از میزان BiOBr بود. حضور نانوذرات نقره می‌تواند تا حد زیادی از بازترکیبی جفت الکترون-حفره‌های تولید شده با نور در BiOBr جلوگیری کند، بنابراین باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی می‌شود. درحالی‌که نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP با نسبت ۱۰:۱ و ۱۰:۵ به ترتیب ۸۰٪ و ۳۸٪ پس از ۲۴۰ دقیقه تخریب کردند. نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@SnTCPP با نسبت ۱۰:۱ و ۱۰:۵ به ترتیب ۸۴٪ و ۹۵٪ پس از ۲۴۰ دقیقه تخریب کردند. پورفیرین‌ها به دلیل جذب قوی در نور مرئی باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شوند. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، استفاده از نور مرئی باعث راندمان بالا و فرآیند تخریب نوری بهتر می‌شود. بنابراین، اگر مقدار پورفیرین کم باشد، جذب نور مرئی و فعالیت

فتوکاتالیزوری کمتر می‌باشد. همچنین می‌توان گفت که مقدار بیشتر باشد، جذب نور مرئی افزایش می‌یابد. به دلیل اینکه، گروه هیدروکسیل سطح نانوصفحه با پورفیرین واکنش می‌دهد اگر مقدار پورفیرین خیلی زیاد باشد، سطح نانوصفحه‌ها پوشانده شده و همچنین، پورفیرین الگومره شده و احتمالاً نور به نانوصفحه نخواهد رسید. بسیاری از عوامل از قبیل توانایی در جذب مولکول‌های آلاینده، توانایی جذب نور در ناحیه مرئی، و میزان جداسازی و انتقال الکترون-حفره‌های ایجاد شده در نور باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP می‌شود. با توجه به نتایج تخریب نوری نانوکامپوزیت حساس شده با پورفیرین فلزی (BiOBr/Ag@SnTCPP) بالاترین میزان خواص فتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی را دارد.



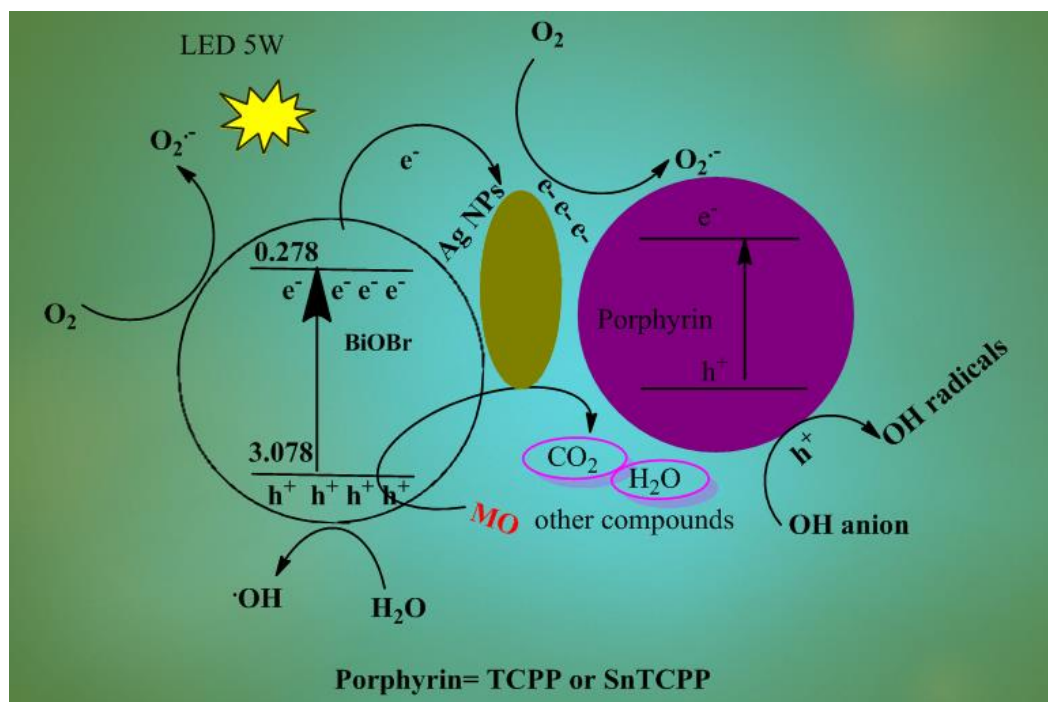
شکل (۳-۴) تخریب نوری MO با فتوکاتالیزورهای سنتز شده تحت تابش نور مرئی.

حساس سازی نانوکامپوزیت BiOBr/Ag با پورفیرین باعث بهبود راندمان فتوکاتالیزوری آن می‌شود. براساس اطلاعات بدست آمده، فرآیند احتمالی انتقال بارها بر روی فتوکاتالیزور BiOBr/Ag@SnTCPP و BiOBr/Ag@TCPP در شکل ۳-۴ ارائه شده است. تحت تابش نور مرئی، BiOBr و پورفیرین هر دو به دلیل شکاف انرژی کم می‌توانند به راحتی جفت‌های e^-h^+ تولید کنند. بدلیل اینکه پتانسیل‌های HOMO و LUMO پورفیرین [۱۷۱ و ۱۷۲] نسبت به پتانسیل‌های VB و CB نانوصفحه‌های BiOBr منفی‌تر است، الکترون‌های تولید شده با نور از LUMO پورفیرین می‌تواند به CB نانوصفحه BiOBr انتقال یابد، در عین حال، حفره‌های تولید شده از VB نانوصفحه‌های BiOBr به HOMO پورفیرین انتقال می‌یابد. در نتیجه

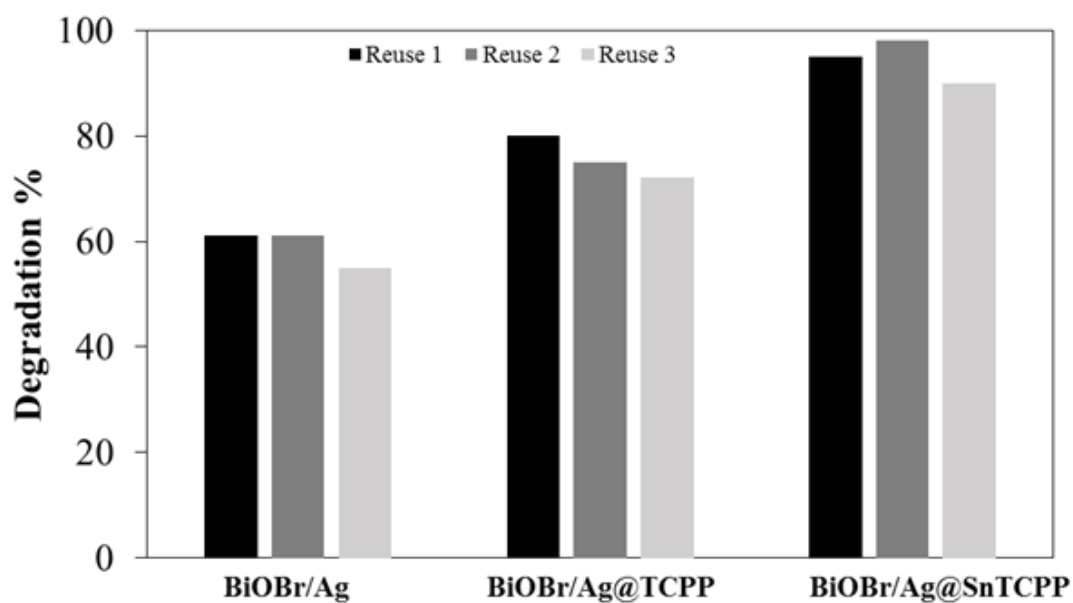
ممکن است الکترون‌ها روی CB نانوصفحه‌های BiOBr جمع شوند، درحالی‌که حفره‌ها روی HOMO پورفیرین، که انتقال و جداسازی حامل‌های بار را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. نانوذرات Ag بارهای BiOBr و پورفیرین را می‌پذیرد و به عنوان یک پل انتقال بار عمل می‌کند. الکترون‌های موجود در CB نانوصفحه‌های BiOBr می‌توانند به Ag منتقل شوند، و با حفره‌های موجود در HOMO پورفیرین ترکیب شوند. الکترون‌هایی که در اثر تابش نور در LUMO پورفیرین ایجاد شده است می‌توانند پس از واکنش با O_2 موجود در محیط $O_2^{\cdot -}$ تولید کنند. از طرفی، حفره‌های VB نانوصفحه‌های BiOBr آلاینده آلی را اکسید می‌کنند تا CO_2 و H_2O و یا سایر محصولات را تولید کنند.

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزورها موضوع مهمی در واکنش‌های کاتالیزوری است. تشکیل گونه‌های رادیکال عامل مهمی در تخریب آلاینده‌های آلی در فرآیند فتوکاتالیزوری است. با این حال، گونه‌های رادیکال تولید شده همچنین توانایی تخریب مولکول‌های پورفیرین را دارند. حمله اکسیداتیو مولکول پورفیرین با گونه‌های رادیکال اغلب مسئول فرآیند تخریب پورفیرین ناشی از نور است که با کاهش در گروه‌های مشخصه پورفیرین در طیف FT-IR ترکیبات مشخص می‌شود. قابلیت استفاده مجدد از فتوکاتالیزورها برای تخریب رنگ MO تحت شرایط واکنش یکسان مورد آزمایش قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳-۴۵ نشان داده شده است، فتوکاتالیزور BiOBr/Ag برای ارزیابی عملکرد آن در یک چرخه جدید از تخریب نوری MO جمع آوری شده است. در آزمایش دوم، میزان تخریب MO کاهش کمتری را نشان داد. فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag تنها با مقدار کمی (کمتر از ۶٪) پس از سه مرتبه بازیابی کاهش یافته است. برای آزمایش پایداری فتوکاتالیزورها در تخریب نوری MO تحت تابش نور مرئی، سه چرخه متوالی مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج پایداری نوری پس از سه بار بازیابی، تغییر کمتری در روند فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP نشان داده شده است.

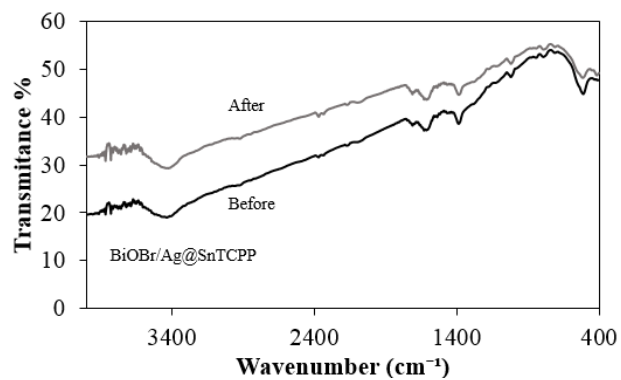
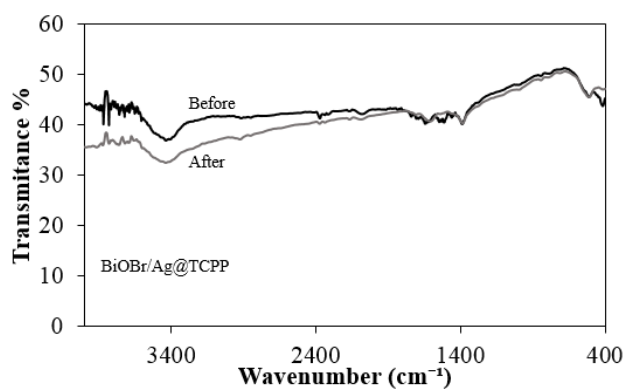
نانوکامپوزیت BiOBr/Ag@TCPP بعد از سه چرخه متوالی از ۸۰٪ تخریب به ۷۲٪ و نانوکامپوزیت BiOBr/Ag@SnTCPP از ۹۵٪ به ۹۰٪ رسیده است که این نشان دهنده پایداری بالای فتوکاتالیزور در فرآیند فتوکاتالیزوری است. به منظور تعیین ثبات و پایداری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، طیف FT-IR از نانوکامپوزیت‌ها قبل و بعد از فرآیند فتوکاتالیزوری انجام شده است (شکل ۳-۴۶). همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، گروه‌های مشخصه پورفیرین در طیف FT-IR پس از واکنش فتوکاتالیزوری مشاهده می‌شوند. تفاوتی در طیف نانوکامپوزیت‌ها قبل و بعد از واکنش فتوکاتالیزوری وجود ندارد، که نشان می‌دهد پورفیرین نانوکامپوزیت‌ها در واکنش فتوکاتالیزوری تجزیه نمی‌شود، و ساختار نانوکامپوزیت‌ها پس از اتمام واکنش فتوکاتالیزوری بدون تغییر می‌باشد.



شکل (۳-۴۴) طرحی از انتقال بار در تخریب فتوکاتالیزوری BiOBr/Ag حساس شده با ترکیبات پورفیرین.



شکل (۳-۴۵) بازیابی نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag، BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در تخریب نوری MO.



شکل (۳-۴۶) پایداری نانوکامپوزیت‌های BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP در تخریب نوری MO.

بخش ششم: تهیه و اندازه‌گیری خواص نانوکامپوزیت سه جزئی BiOBr/BiOCl/PANI برای کاربردهای فتوکاتالیزوری بسیار کارآمد نور

مرئی

در این بخش، ما سنتز نانوکامپوزیت سه تایی BiOBr/BiOCl/PANI را با استفاده از روش هم‌رسوبی ساده گزارش کردیم. فتوکاتالیزور با FT-IR, PL, XRD, TEM, Map, FE-SEM, UV-Vis DRS و Raman شناسایی شد. اثر هم افزایی PANI می‌تواند سرعت بازترکیبی بارهای تولید شده نوری را طولانی‌تر کند. بنابراین، فعالیت‌های فتوکاتالیزوری و فتوالکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. سپس، عملکرد تخریب MO با نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. لامپ مورد استفاده برای شبیه سازی نور خورشید در این فرآیند فتوکاتالیزوری، LED 5-W بود که کمتر گزارش شده است. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت (Bi:PANI 90:10) BiOBr/BiOCl/PANI بازده فتوکاتالیزوری بالاتری دارد. بر اساس آزمایش‌های دام اندازه‌ها، $O_2^{\cdot -}$ نقش مهمی در تخریب MO ایفا می‌کند. ارتباط بین BiOBr, BiOCl و PANI فعالیت فتوکاتالیزوری را بهبود بخشید، که علاوه بر محدود کردن بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره تولید شده با نور، سرعت مهاجرت الکترون‌های تولید شده را افزایش داد.

۳-۸- فتوکاتالیزور سه جزئی BiOBr/BiOCl/PANI

۳-۸-۱- شناسایی

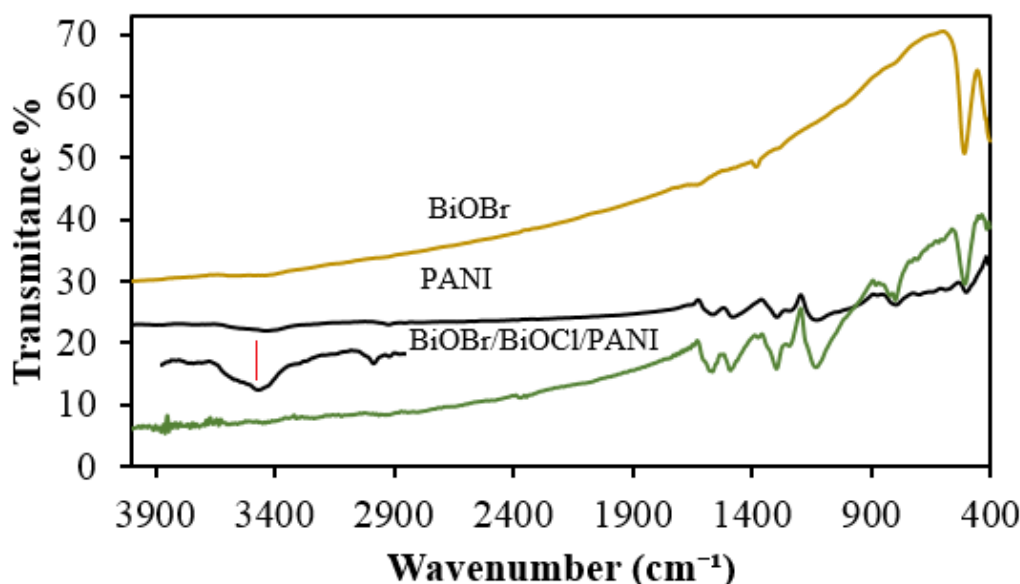
طیف FT-IR ترکیبات در شکل ۳-۴۷ نشان داده شده است که پیک ارتعاشی مربوط به پیوند فلز-اکسیژن (Bi-O) برای BiOBr در 511 cm^{-1} ظاهر شده است. طیف FT-IR نانوذرات PANI شامل تمام پیک‌های مشخصه PANI است. دو پیک در 1566 cm^{-1} و 1481 cm^{-1} به ترتیب به $C=C$ حلقه‌های کینونوئید^۱ و بنزنوئید^۲ پلی آنیلین است.

پیک جذبی در 1296 cm^{-1} ارتعاشات کششی N-H یک حلقه بنزن و پیک در 1244 cm^{-1} مطابق با ارتعاش کششی C-N است. پیک جذبی 1130 cm^{-1} مربوط به NH^+ کششی آنیلین است. پیک جذبی در cm^{-1}

¹ quinonoid

² benzenoid

¹۷۹۶ با ارتعاش خمشی C-H در خارج از صفحه حلقه بنزن ایجاد می‌شود. پیک قوی در 3429 cm^{-1} به نوارهای کششی N-H و O-H و همچنین پیک در 2924 cm^{-1} به C=C-H نامتقارن مربوط است [۱۷۳-۱۷۵]. این پیک‌ها در طیف FT-IR نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI ظاهر شدند. مطابق با طیف FT-IR، سنتز موفقیت آمیز نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI اثبات شده است.

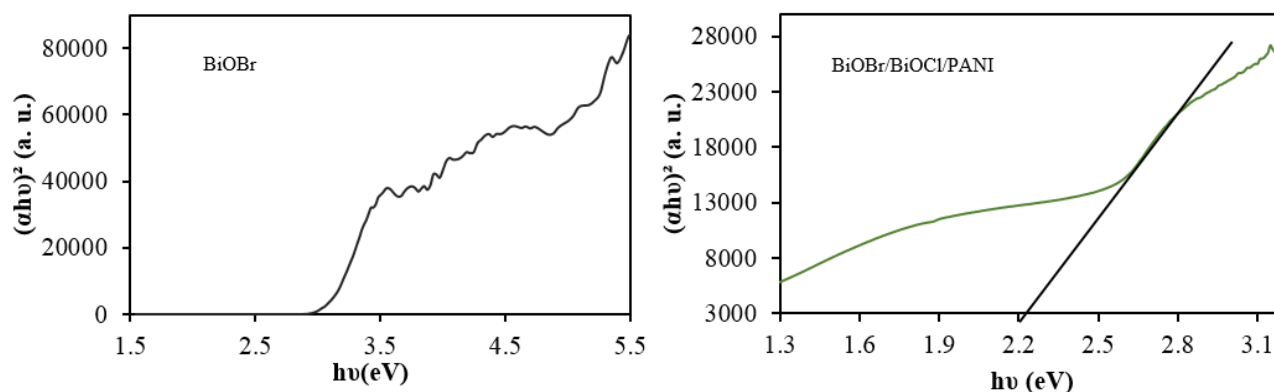
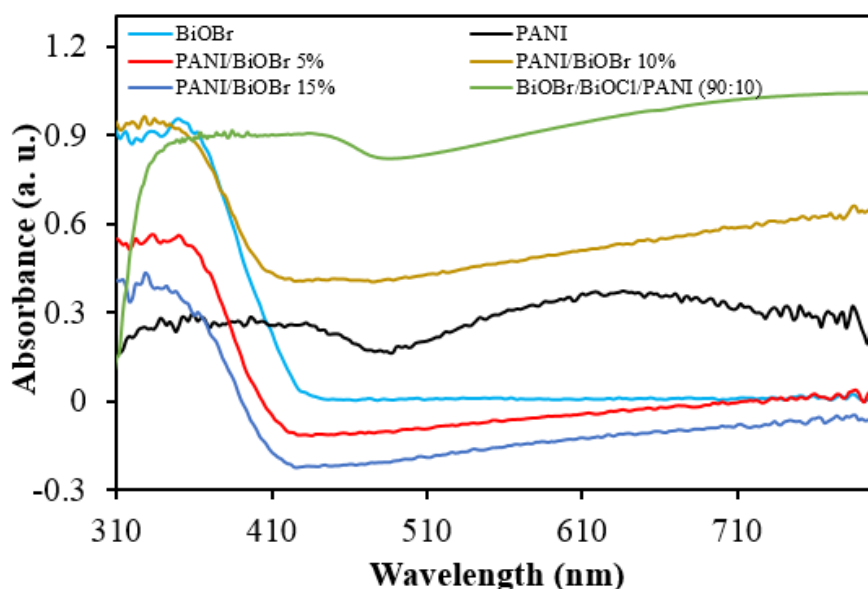


شکل (۳-۴۷) طیف FT-IR نمونه‌های PANI، BiOBr و فتوکاتالیزور BiOBr/BiOCl/PANI.

شکل ۳-۴۸ طیف DRS نانوصفحه‌های BiOBr، PANI، (۱۵٪، ۱۰٪، ۵٪) PANI/BiOBr و نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI (۹۰:۱۰ Bi:PANI) را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشهود است، یک پیک در ۴۴۰ نانومتر برای BiOBr خالص مشاهده می‌شود، که پیک جذبی مشخصه برای BiOBr که مربوط به شکاف باند 2.8 eV است. همانطور که در طیف DRS نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI مشاهده می‌شود، PANI لبه جذبی BiOBr را به جهت طول موج بلندتر تغییر می‌دهد. این امر به دلیل جذب PANI در ناحیه مرئی، افزایش انتقال بار سطح از BiOBr و افزایش جداسازی بارهای تولید شده با نور، باعث کاهش بازترکیبی الکترون-حفره می‌شود.

قسمت شیب‌دار هر دو طیف نشان می‌دهد که جذب نور مرئی ناشی از ناخالصی نیست بلکه انتقال شکاف انرژی می‌باشد. PANI در ناحیه فرابنفش و مرئی جذب قوی دارد. لبه جذبی نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI جابجایی قرمز در مقایسه با BiOBr نشان می‌دهد. شدت جذب نانوکامپوزیت با سنتز PANI در حضور BiOBr افزایش یافته است. شایان ذکر است که لبه جذبی (550 nm) برای نانوکامپوزیت در مقایسه با BiOBr خالص (440 nm) و نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr جابجایی قرمز

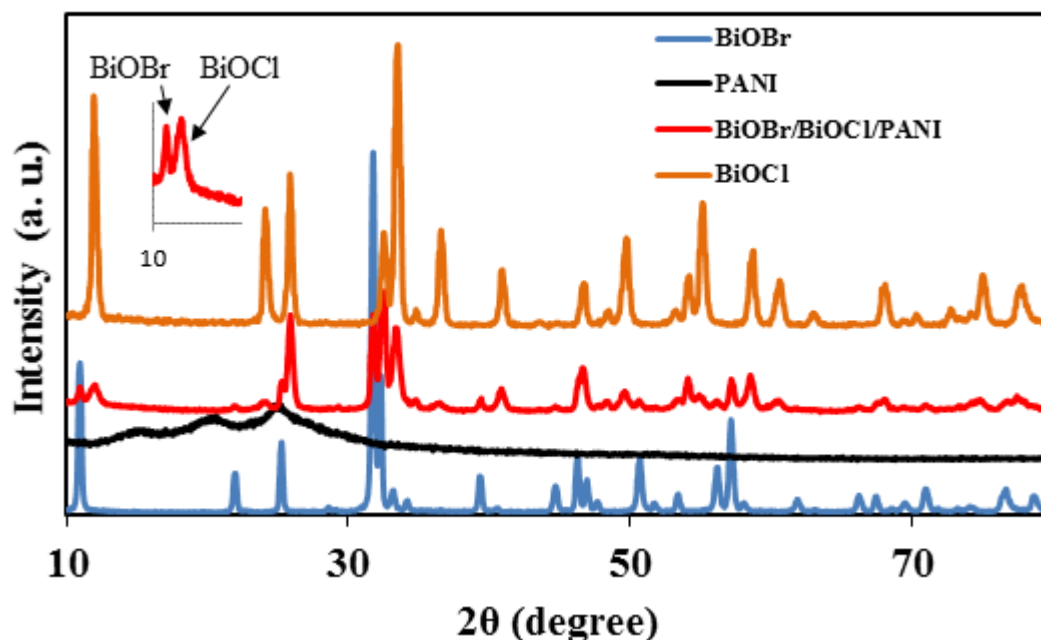
داشته است. در نمودار تاوس، مماس بر محور X باعث می‌شود تقریب خوبی از شکاف انرژی برای BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI به دست آید، که شکاف انرژی BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI محاسبه شده و به ترتیب تقریباً ۲/۸ eV و ۲/۲۵ بدست آمد.



شکل (۳-۴۸) طیف DRS ترکیبات PANI و BiOBr، فتوکاتالیزورهای PANI/BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI.

الگوی پراش پرتو ایکس BiOBr، PANI و نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI در شکل ۳-۴۹ آورده شده است. الگوی XRD ترکیب PANI پیک پهنی در $2\theta = 20^\circ - 25^\circ$ نشان می‌دهد که نشانگر طبیعت آمورف آن است. الگوی XRD ترکیب BiOCl در شکل پیک‌های بسیار قوی را در 2θ در $40/94^\circ$ ، $46/74^\circ$ ، $54/24^\circ$ و $58/79^\circ$ نشان می‌دهد که مربوط به فاز تتراگونال است. در نانوکامپوزیت علاوه بر پیک‌های BiOBr، پیک‌های BiOCl در 2θ در $11/89^\circ$ ، $24/14^\circ$ ، $25/84^\circ$ ، $32/49^\circ$ ، $33/49^\circ$ ، $33/36^\circ$ ، $32/4^\circ$ ، $25/8^\circ$ ، $23/99^\circ$ ، $11/96^\circ$ مشاهده شد، که به فاز تتراگونال BiOCl مربوط می‌شود. همانطور که در شکل ۴۰/۸، $46/64^\circ$ ، $54/08^\circ$ ، $58/5^\circ$ مشاهده شد.

مشاهده شد، در طی سنتز نانوکامپوزیت علاوه بر BiOBr و PANI، فاز BiOCl هم مشاهده می‌شود، بنابراین نانوکامپوزیت سه جزئی تشکیل می‌شود. هیچ پیک ناخالصی دیگری وجود ندارد، بنابراین، نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI فقط از BiOBr، BiOCl و PANI تشکیل شده است.



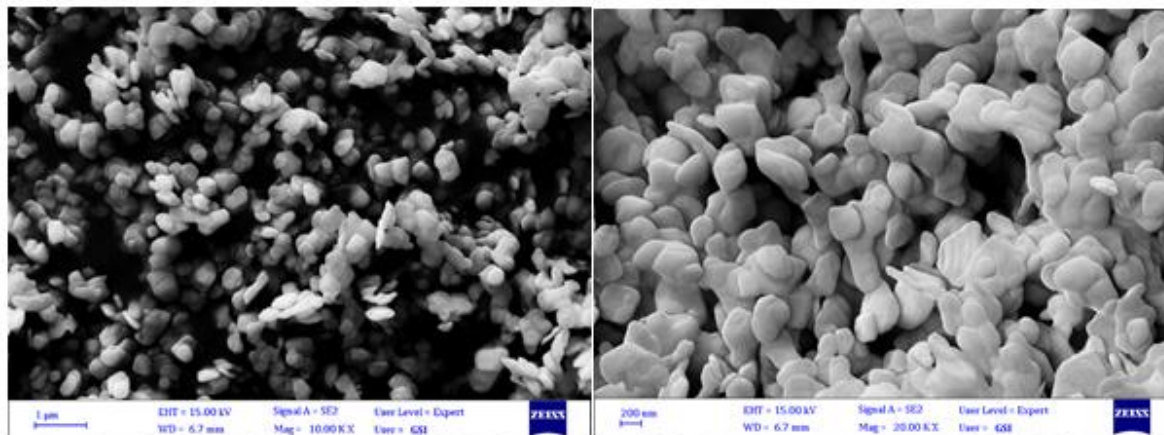
شکل (۳-۴۹) الگوی XRD نمونه‌های BiOBr، BiOCl، PANI و نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI.

تصاویر SEM در شکل (a) ۳-۵۰ نشان داده شده است که BiOBr از مقدار زیادی صفحات نسبتاً یکنواخت تشکیل شده است و یک مورفولوژی منحصر به فرد نانوصفحه با ضخامت حدود ۲۰-۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (b) ۳-۵۰ مشاهده می‌شود، ترکیب PANI دارای مورفولوژی نانوذره است که در کنار هم تجمع کرده‌اند. در سنتز نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI، PANI در حضور BiOBr سنتز می‌شود، در نتیجه نانوذرات PANI به طور یکنواخت روی نانوصفحه‌ها قرار می‌گیرند. تصاویر SEM نانوکامپوزیت (شکل (c) ۳-۵۰) نشان می‌دهد که PANI روی سطح نانوصفحه BiOBr از تجمع نانوصفحه‌ها بی‌اثر می‌ماند.

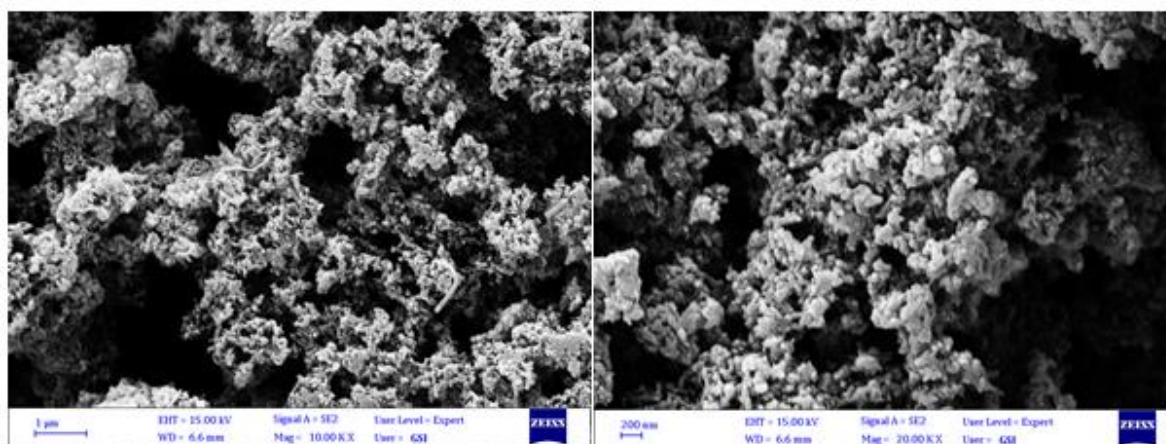
شکل (d) ۳-۵۰ مورفولوژی BiOCl را نشان می‌دهد که شبیه مورفولوژی BiOBr است. این نانوصفحه‌ها چندان یکنواخت نیستند و پهنایی در حدود ۲۰-۵۰ نانومتر مشاهده می‌شود. اندازه ذرات و مورفولوژی دقیق با TEM بررسی شد. ساختار دو بعدی BiOBr/BiOCl/PANI در تصویر TEM قابل مشاهده است (شکل (e) ۳-۵۲). عکس TEM نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI نشان می‌دهد که نانوصفحه‌ها یکنواخت نیستند (دارای طول ۱۰۰۰-۴۰۰ نانومتر می‌باشند).

همچنین از آنالیز EDS به صورت Map برای توزیع عناصر روی سطح استفاده شد. همانطور که در شکل ۵۱-۳ نشان داده شده تأیید می‌کند که نانوکامپوزیت از عناصر N, C, Cl, Br, O, Bi تشکیل شده است که به طور یکنواخت روی سطح نانوکامپوزیت توزیع می‌شوند.

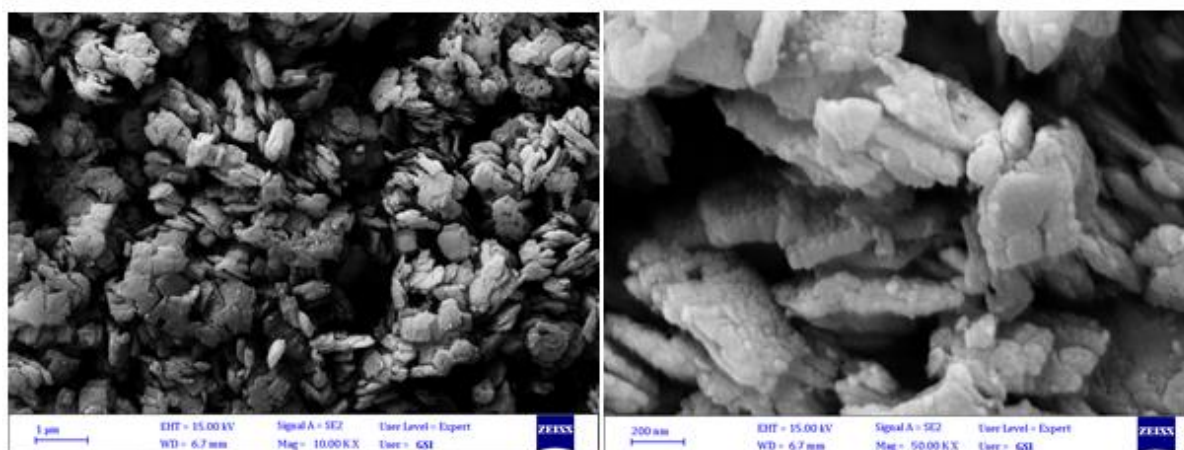
a



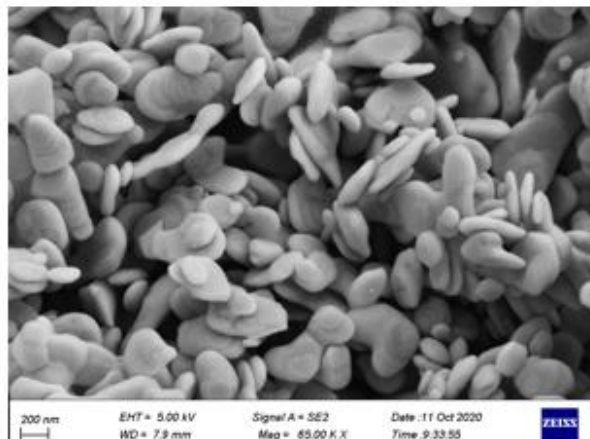
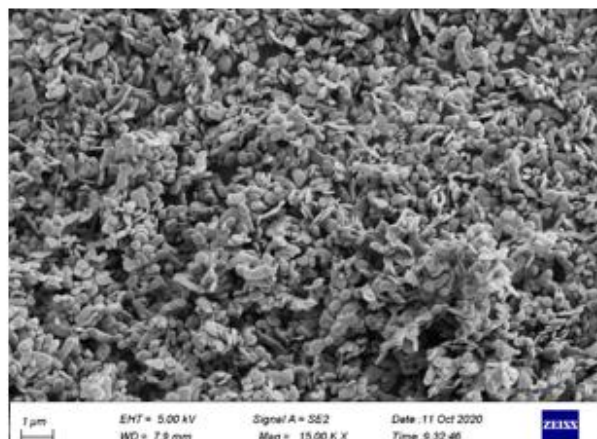
b



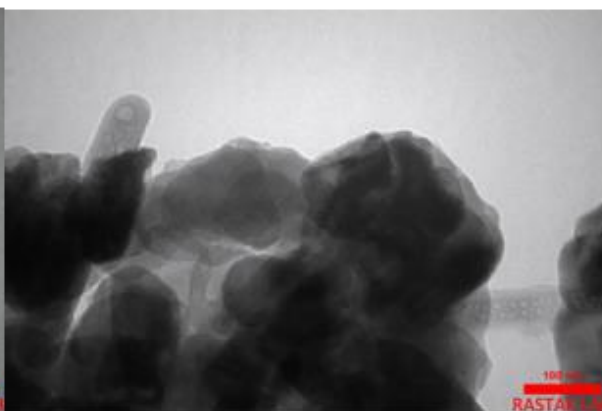
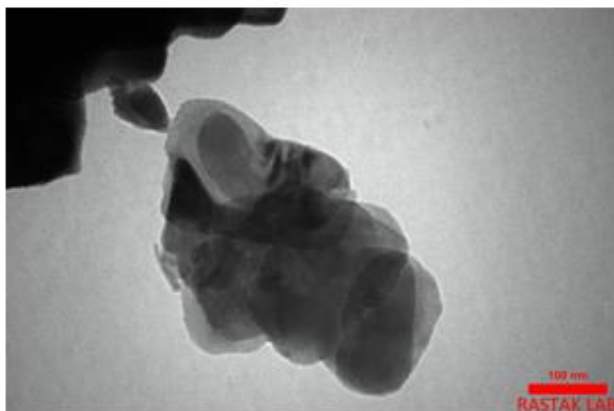
c



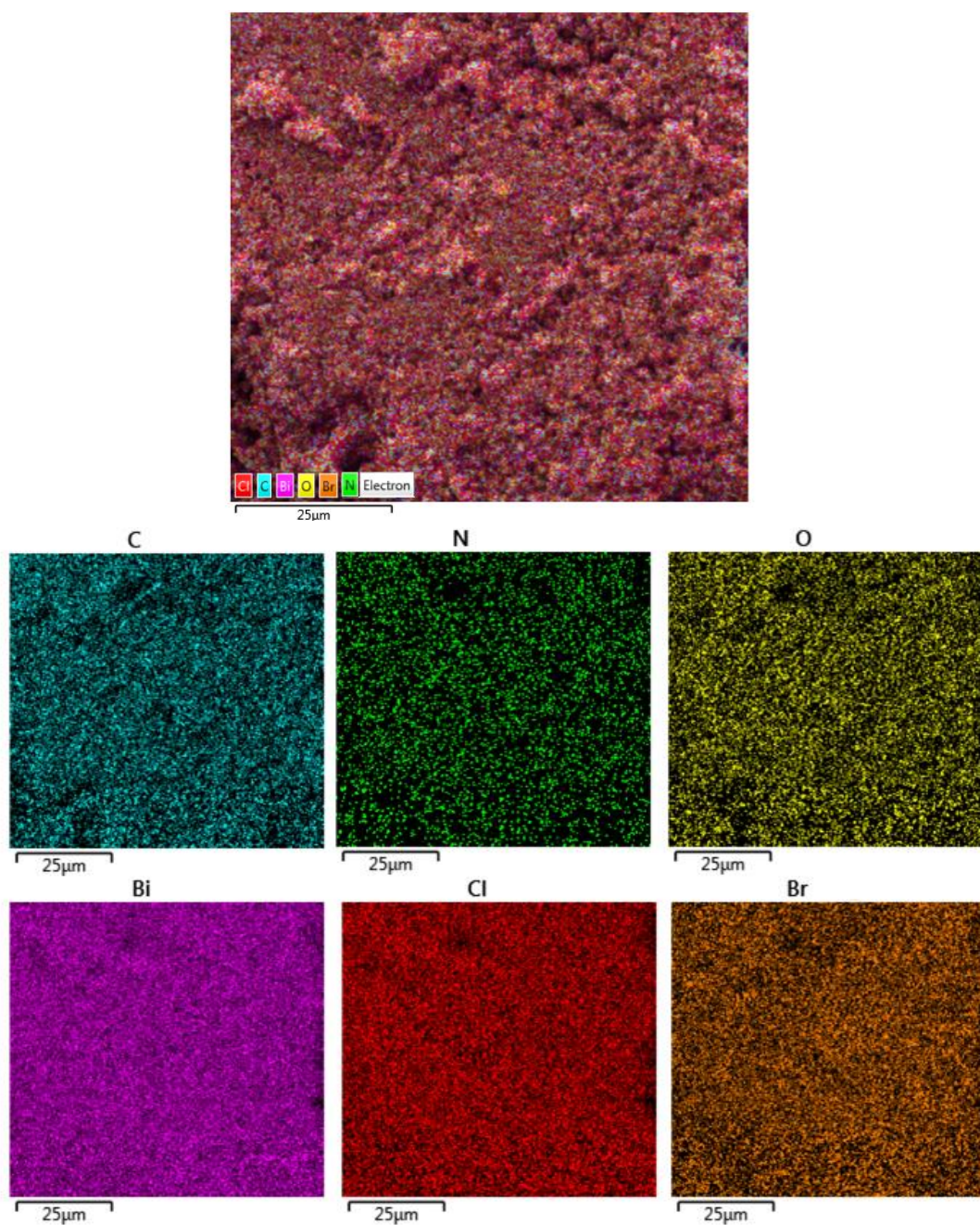
d



e



شکل (۳-۵) تصاویر SEM (a) BiOBr، (b) PANI، (c) نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI، (d) BiOCl و (e) TEM نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI.



شکل (۳-۵۱) نقشه عنصری سطحی (Map) نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI.

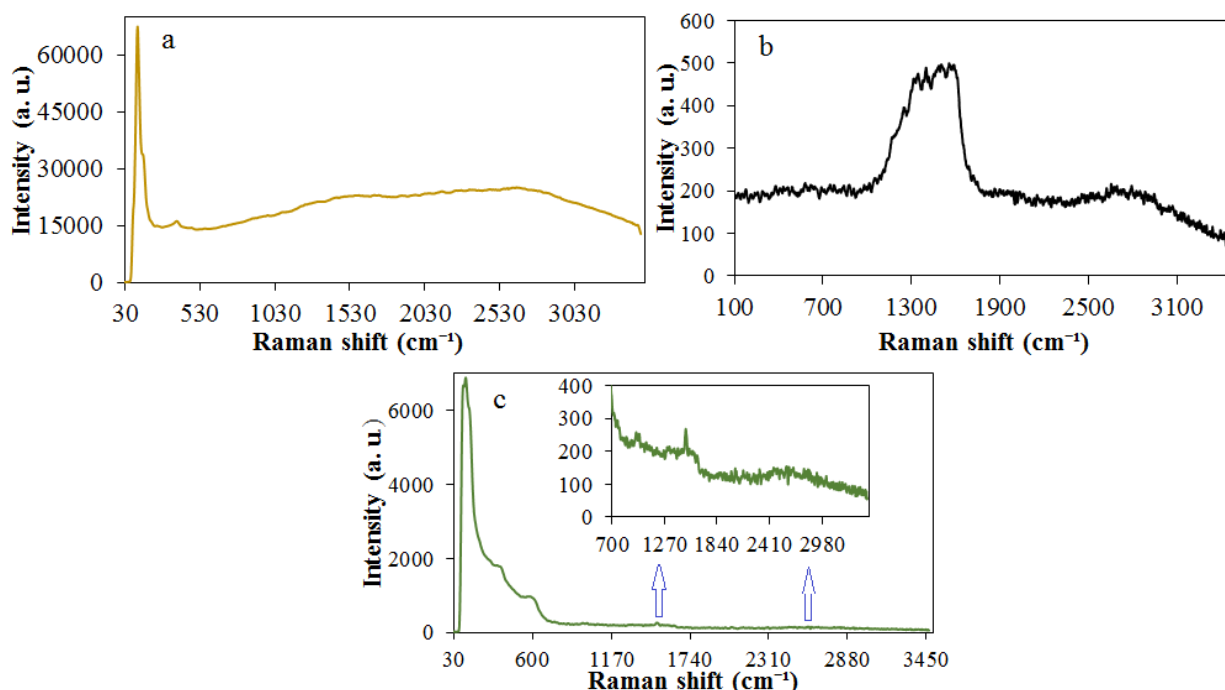
شکل ۳-۵۲ طیف رامان ترکیبات BiOBr، PANI و BiOBr/BiOCl/PANI نشان می‌دهد که پیک پهن در محدوده $1200-1700\text{ cm}^{-1}$ متعلق به ارتعاش C-H حلقه‌های کینوئید، C-C، C=N و N-H از ساختار PANI است. طیف رامان نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI نیز پیک‌های BiOBr را با شدت ضعیف‌تری نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از پوشاندن BiOBr با PANI باشد. علاوه‌براین، طیف رامان نانوکامپوزیت

BiOBr/BiOCl/PANI پیک‌های دیگری را نشان می‌دهد که متعلق به ساختار PANI هستند. پیک‌های BiOBr/BiOCl/PANI نشان داد که تشکیل نانوکامپوزیت روی شکل مشخصه ذاتی مربوط به PANI و BiOBr تأثیر نمی‌گذارد.

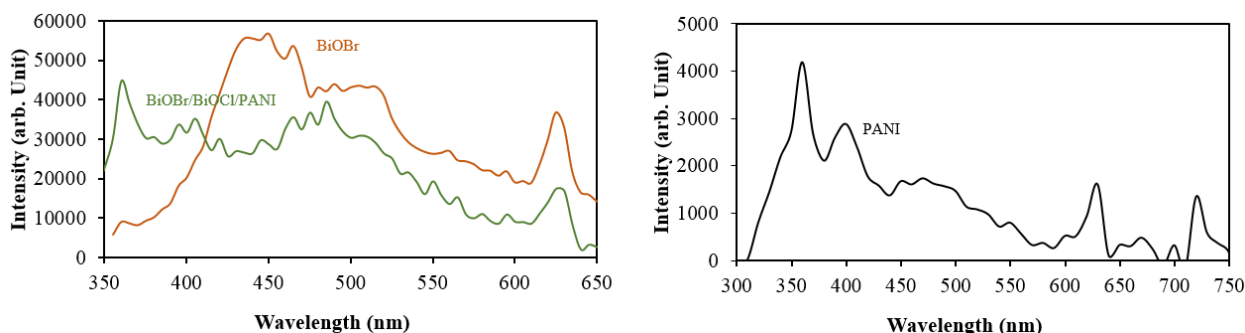
طیف سنجی PL می‌تواند میزان بازترکیبی از جفت الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده با نور را نشان دهد، که برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیزوری مواد نیمه‌هادی مفید هستند. شکل ۳-۵۳ طیف PL ترکیب BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI را نشان می‌دهد، انتشار PL با استفاده از طول موج تحریک ۲۰۰ نانومتر مشخص می‌شود.

دو پیک برای BiOBr وجود دارد که متناظر با طول موج انتشار به دلیل بازترکیبی الکترون و حفره‌های تولید شده با نور در ۴۳۵-۵۲۰ و ۶۲۵ نانومتر ظاهر شده است. شدت انتشار BiOBr خالص بیشتر است و این شدت، بازترکیبی بالاتری را که برای BiOBr اتفاق می‌افتد نشان می‌دهد.

با این حال، شکل‌ها و موقعیت‌های پیک BiOBr/BiOCl/PANI مشابه BiOBr خالص هستند و در مقایسه با BiOBr ضعیف می‌شود و این امر به دلیل کاهش بازترکیبی الکترون-حفره است. اما در مقایسه با PANI قویتر است و این پیک‌ها به طول موج‌های پایین‌تر منتقل می‌شوند، که می‌تواند ناشی از اتصال PANI به BiOX باشد. همچنین، شدت انتشار با نتیجه‌ی بازترکیبی ضعیف جفت‌های e^-/h^+ به منظور افزایش راندمان فوتون کاهش می‌یابد.



شکل (۳-۵۳) طیف رامان نمونه‌های BiOBr (a), PANI (b), BiOBr/BiOCl/PANI (c)



شکل (۳-۵۳) طیف PL نمونه‌های PANI، BiOBr، و BiOBr/BiOCl/PANI.

۳-۸-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr

BiOBr/BiOCl/PANI

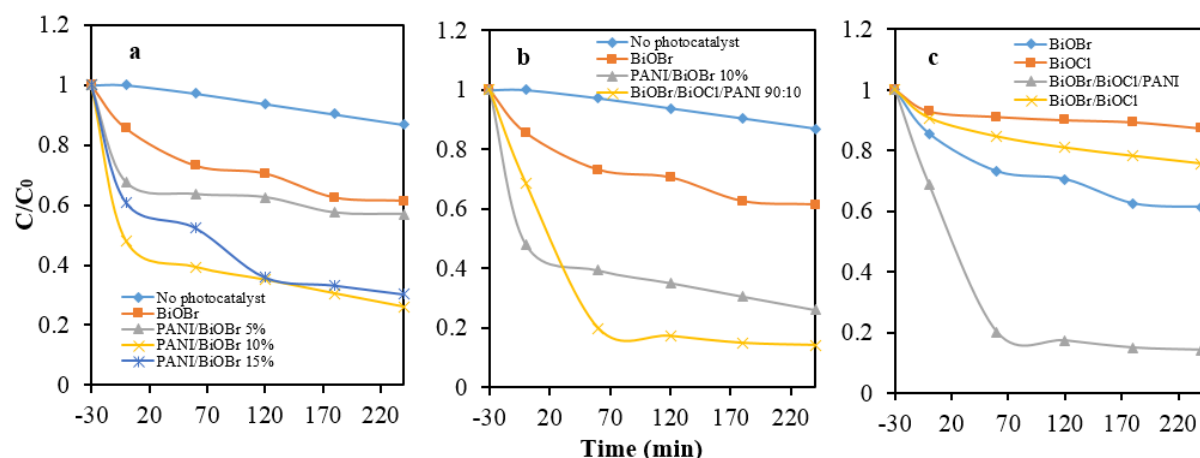
شکل ۳-۵۴ بازده فتوکاتالیزوری BiOBr، BiOCl، نانوکامپوزیت‌های (۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪) PANI/BiOBr، (90:10) BiOBr/BiOCl/PANI و BiOBr/BiOCl را نشان می‌دهد.

شکل (a) ۳-۵۴ فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr را با مقدار مختلف PANI نشان می‌دهد. راندمان تخریب MO با ۷۴٪ تحت تابش نور مرئی در ۲۴۰ دقیقه با نانوکامپوزیت PANI/BiOBr (10% PANI) بدست آمد و بیشترین فعالیت فتوکاتالیزوری را نشان داد. با این حال، فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr درحالی‌که مقدار PANI با درصد‌های ۵٪ و ۱۵٪ میزان کاهش را نشان داد. همچنین نتایج نشان داد که ۱۰ درصد وزنی از PANI درصد بهینه در نانوکامپوزیت‌ها است. همچنین نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI در حضور BiOBr تهیه و فعالیت فتوکاتالیزوری آن بررسی شد.

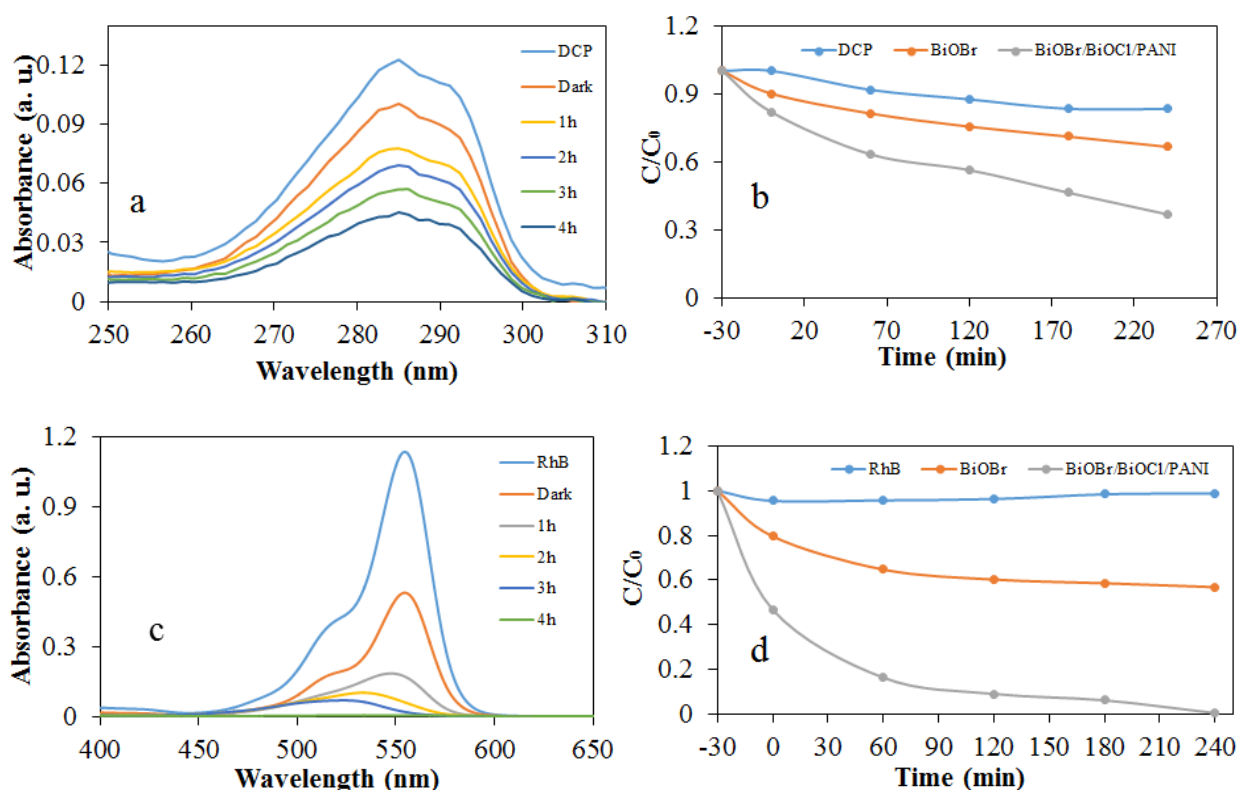
تخریب MO تحت تابش نوری مرئی با نانوکامپوزیت (90:10 Bi: PANI) BiOBr/BiOCl/PANI بررسی شد (شکل (b) ۳-۵۴). این نانوکامپوزیت راندمان ۸۹٪ در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه نشان داد. میزان فعالیت BiOBr/BiOCl/PANI به ترتیب حدود سه و ۱/۵ برابر بیشتر از BiOBr خالص و نانوکامپوزیت‌های PANI/BiOBr است. شکل (c) ۳-۵۴ فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl را نشان می‌دهد. راندمان تخریب ۲۴/۵٪ آلاینده MO تحت تابش نور مرئی در ۲۴۰ دقیقه با نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl بدست آمد و فعالیت فتوکاتالیزوری کمتری نسبت به BiOBr خالص نشان داد. با این حال، فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl با PANI افزایش می‌یابد.

نتیجه تخریب DCP به عنوان یک آلاینده بی‌رنگ در شکل (a, b) ۳-۵۵ نشان داده شده است. راندمان تخریب DCP به ترتیب برای BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI، ۳۳٪ و ۶۴٪ بدست آمد. نتایج برای

تخریب نوری RhB در شکل (c, d) ۳-۵۵ نشان داده شده است. همانطور که شکل مشاهده می‌شود، RhB هیچ تخریبی در غیاب فتوکاتالیزور نشان نمی‌دهد، درحالی‌که BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI تخریب مختلفی برای RhB در نور مرئی نشان می‌دهند. شدت پیک مشخصه در ۵۵۴ نانومتر با افزایش زمان کاهش یافته و طیف به سمت طول موج پایین تر جابجا شد. نتایج نشان داد که حدود ۴۳٪ از RhB با BiOBr تخریب شده است. فعالیت فتوکاتالیزوری BiOBr/BiOCl/PANI به حداکثر راندمان تخریب در ۱۸۰ دقیقه رسیده است.



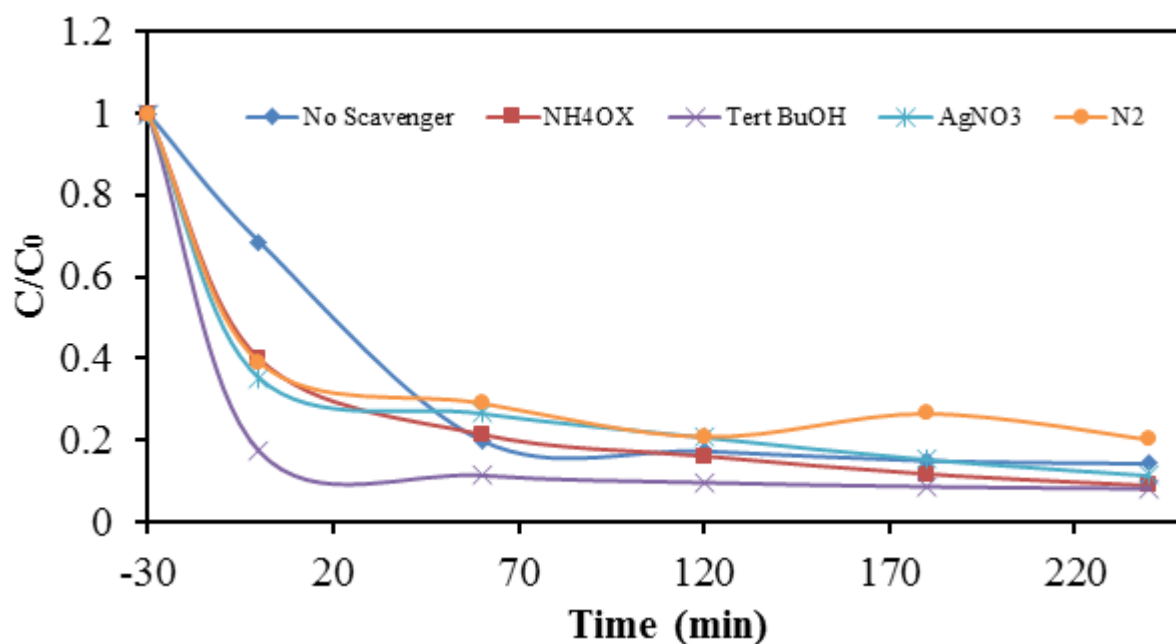
شکل (۳-۵۴) تخریب نوری متیل اورانژ فتوکاتالیزورهای BiOBr، PANI/BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI.



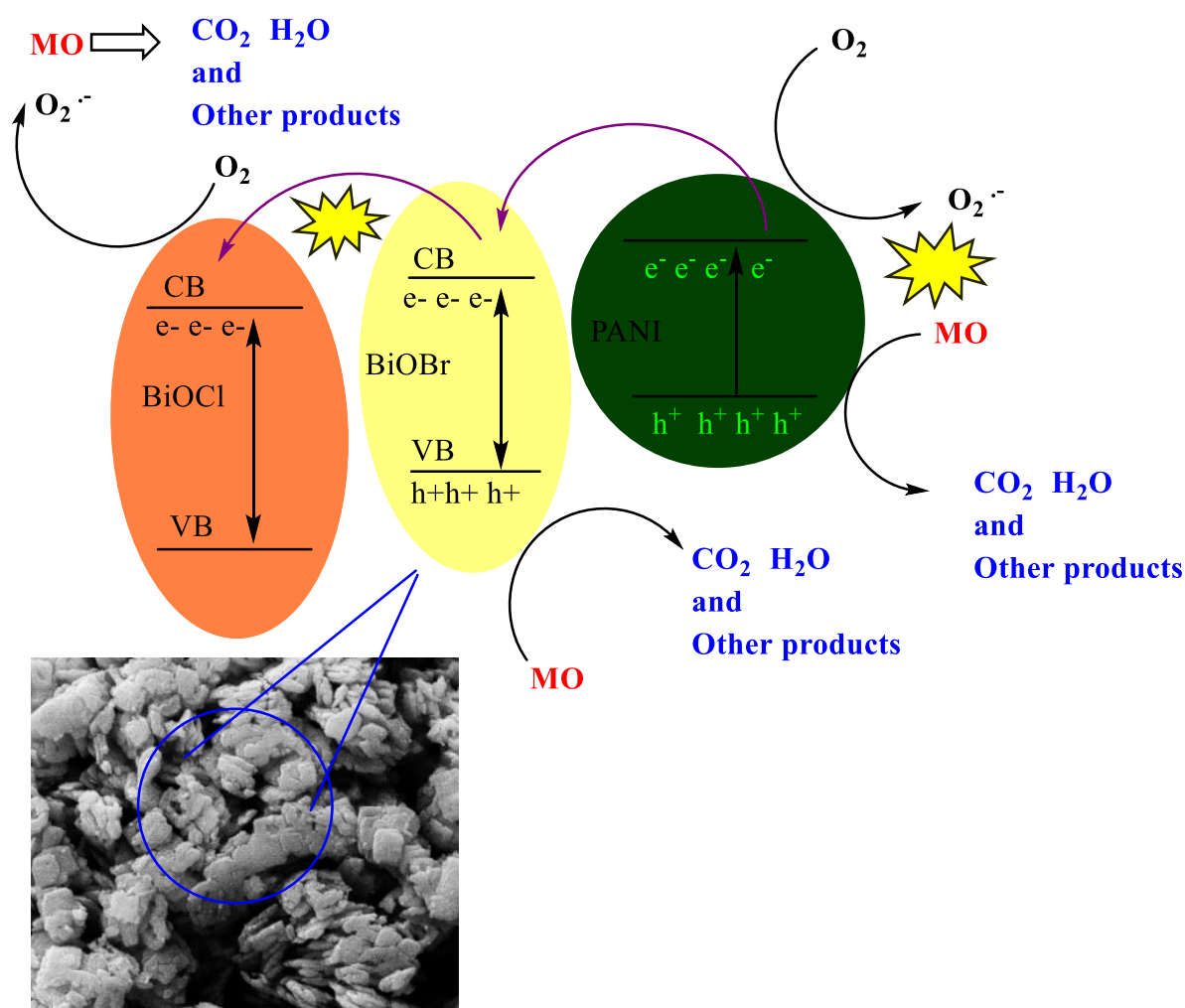
شکل (۳-۵۵) تخریب نوری DCP (a, b), RhB (c, d) با فتوکاتالیزور BiOBr/BiOCl/PANI تحت تابش نور مرئی.

برای مشخص شدن گونه‌های فعال در تخریب رنگدانه از آزمایش دام انداز استفاده شد. همانطور که در شکل ۳-۵۶ مشاهده می‌شود، تنها با افزایش NH_4OX ، Tert-BuOH و AgNO_3 افزایش اندکی مشاهده شد، نتایج نشان می‌دهد که این دام اندازها واکنش فتوکاتالیزوری را مهار نکرده‌اند. در همین حال، وضعیت اشباع N_2 واکنش فتوکاتالیزوری را مهار کرده و میزان تخریب MO کاهش یافته است. بر اساس نتایج آزمایش، MO با $\text{O}_2^{\cdot-}$ که اصلی‌ترین گونه اکسیداسیون فعال در تجزیه نوری MO است، تخریب شده است. با توجه به مقدار شکاف-باند، مکانیسم احتمالی فرآیند فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت را می‌توان در شکل ۳-۵۷ خلاصه کرد. برای توضیح مکانیسم افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI، باند هدایت (CB) و باند ظرفیت PANI (VB) باید مطابقت داشته باشند. همانطور که در شکل ۳-۵۷ دیده می‌شود، الکترون‌های PANI با جذب نور مرئی تحریک شدند و الکترون‌های ارییتال شده از ارییتال HOMO به ارییتال LUMO ($\pi-\pi^*$) منتقل شده است. الکترون‌های PANI با تابش نور مرئی به دلیل شکاف-باند کوچک تحریک شدند. با توجه به تطابق مناسب سطح انرژی بین CB بیسموت اکسی هالیدها و ارییتال π^* PANI و وجود تعامل پیوند شیمیایی بین بیسموت اکسی هالیدها و PANI، باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیب BiOBr/BiOCl/PANI می‌شود. الکترون‌های

برانگیخته می‌توانند به CB بیسموت اکسی هالیدها تزریق شده و به سطح فتوکاتالیزور منتقل شوند. این الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده، با آب و اکسیژن واکنش می‌دهند تا رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید را تولید کنند، که این امر باعث اکسیداسیون MO می‌شود. بنابراین، جداسازی بار تولید شده با نور حاصل می‌شود، که فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت سه جزئی BiOBr/BiOCl/PANI را افزایش می‌دهد.

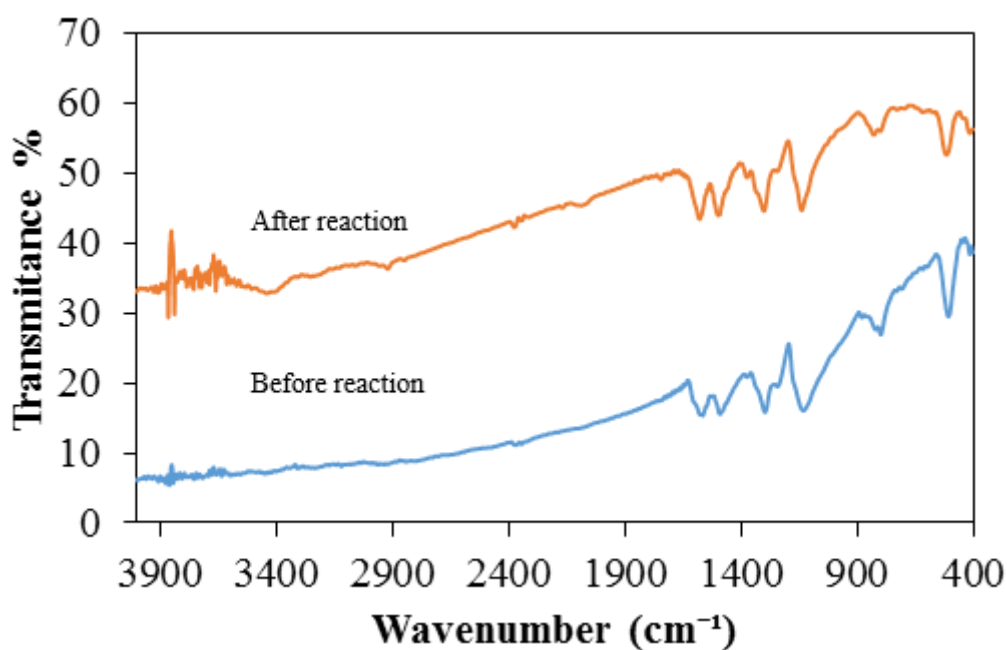


شکل (۳-۵۶) مکانیسم فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI در حضور دام اندازه‌های مختلف.

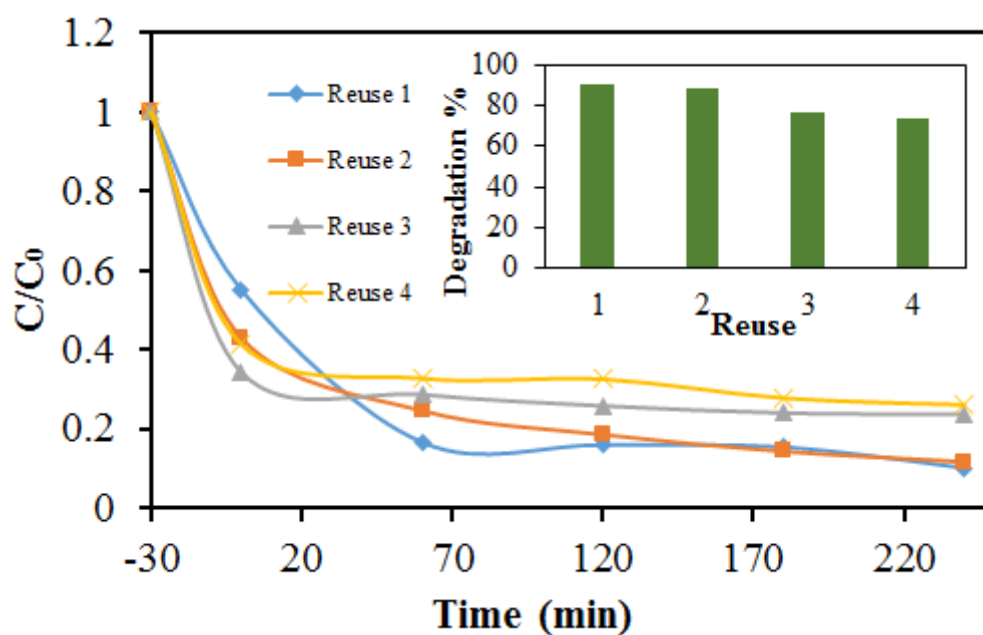


شکل (۳-۵۷) طرحی از انتقال بار تخریب فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI.

عوامل مهم یک فتوکاتالیزور کارآمد، مقاوم در برابر نور و طول عمر طولانی با یک روش ساده به راحتی بازیابی می‌شود. پس از اتمام تخریب فتوکاتالیزور جداسازی و شستشو شده و در آون خشک می‌گردد. همانطور که در شکل ۳-۵۸ نشان داده شده است، طیف FT-IR نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI تغییر نکرده است، بنابراین حضور PANI در ساختار BiOBr/BiOCl/PANI را تأیید می‌کند. همانطور که در شکل ۳-۵۹ نشان داده شده است، فتوکاتالیزور جمع آوری شده و سپس برای ارزیابی عملکرد آن در یک چرخه جدید از تخریب نوری استفاده شد. در آزمایش دوم، میزان تخریب MO کاهش ناچیزی را نشان داد که حتی پس از ۴ چرخه فتوکاتالیزوری، بیش از ۷۵٪ MO تخریب می‌شود.



شکل (۳-۵۸) طیف FT-IR نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI قبل و بعد از واکنش تخریب نوری MO.



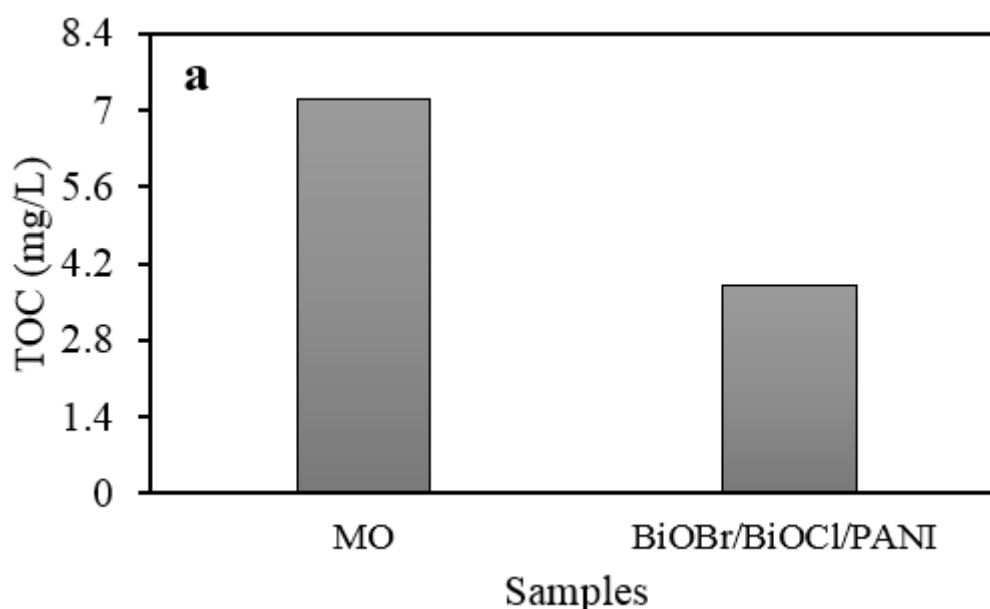
شکل (۳-۵۹) بازیابی نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI در تخریب نوری MO.

۳-۸-۳- تست اندازه گیری کل کربن آلی^۱

امکان حذف رنگ با استفاده از فناوری‌های معمول، مانند روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی صورت می‌گیرد. اگرچه، این روش‌های معمول آلاینده‌های آلی را بطور کامل نابود نمی‌کنند، اما اغلب می‌توانند آلوده‌کننده ثانویه ایجاد کنند. در نتیجه با گرفتن آنالیز اندازه‌گیری کل کربن آلی می‌توان شاهد حذف این آلاینده‌های خطرناک در محلول‌های باقی مانده در فرآیند فتوکاتالیزوری بود.

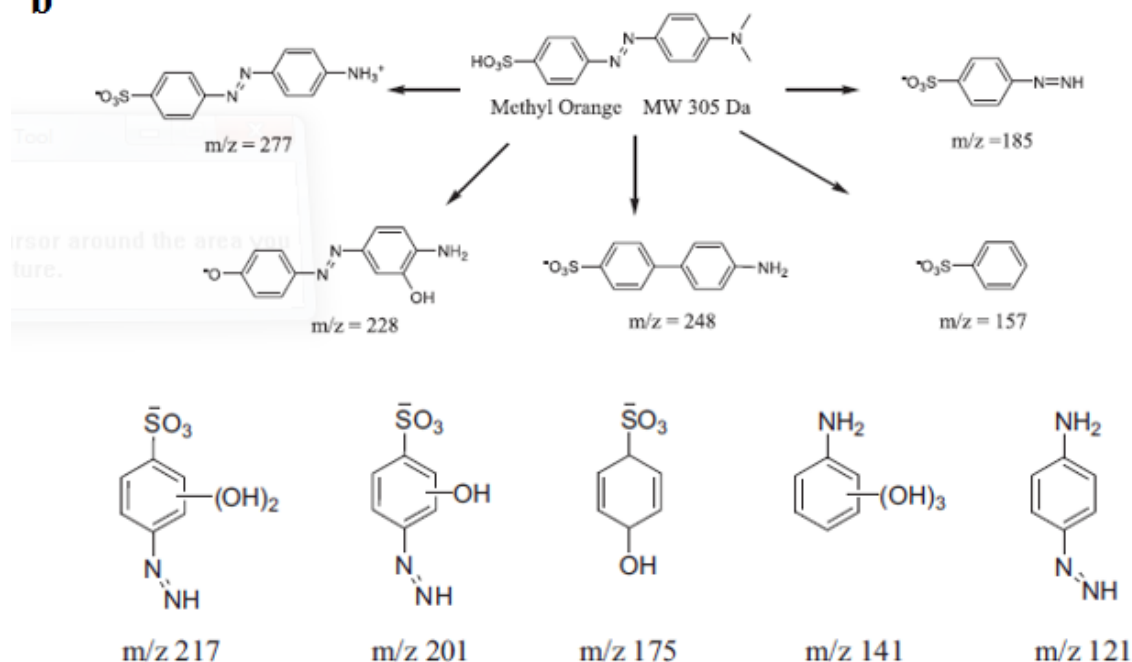
برای بررسی دقیق و بهتر اثر فتوکاتالیزوری، غلظت TOC محلول MO پس از ۲۴۰ دقیقه تخریب نوری در حضور فتوکاتالیزور BiOBr/BiOCl/PANI در شکل ۳-۶۰ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار TOC محلول MO با BiOBr/BiOCl/PANI ۳/۸ میلی گرم در لیتر است که بسیار کمتر از MO (۷/۲۱۷ میلی گرم در لیتر) بدون فتوکاتالیزور است.

همانطور که مشاهده شد، نانوکامپوزیت تحت تابش نور مرئی کم توان فعالیت فتوکاتالیزوری خوبی نشان داد و پس از ۲۴۰ دقیقه تابش، بازده تخریب نوری به ۸۹٪ رسید. اما، نتیجه آزمایش TOC با کارایی تخریب فتوکاتالستی سازگار نبود. بنابراین، با توجه به نتایج TOC می‌توان گفت که ۵۰٪ MO به H₂O و CO₂ تبدیل می‌شود. حدود ۴۰٪ آن به محصولات دیگر تبدیل می‌شود و ساختارهای شیمیایی آنها طبق گزارش قبلی در شکل ۳b-۶۰ پیشنهاد شده است [۱۷۶ و ۱۷۷].



¹Total organic carbon (TOC)

b

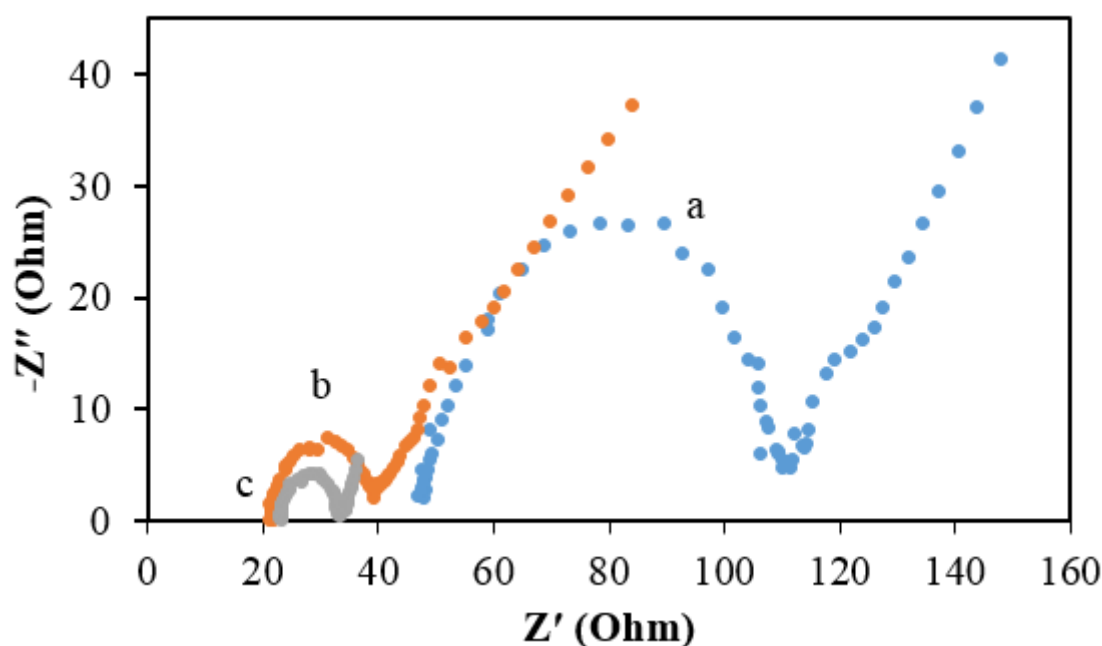


شکل (۳-۶۰) (a) غلظت TOC محلول MO قبل و بعد از تخریب نوری و (b) ترکیبات پیشنهادی دیگر حاصل از تخریب نوری متیل اورانژ با نانوکامپوزیت سه جزیی BiOBr/BiOCl/PANI.

۳-۹- خواص فتوالکتروشیمیایی

برای تأیید بیشتر و بهتر بهبود کارایی جداسازی بار، طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد. بنابراین، برای توضیح بیشتر راندمان جدایی حامل‌های بار، اندازه‌گیری EIS برای فتوکاتالیزورها برای ارزیابی کارایی جداسازی حامل‌های بار تولید شده با نور مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری EIS در پتانسیل صفر در حضور الکترولیت $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ و KCl در محدوده فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱ کیلوهرتز انجام شد. در شکل ۳-۶۱ مشاهده می‌شود که پس از ترکیب PANI به نانوصفحه‌ها، شعاع قوس Nyquist در مقایسه با BiOBr خالص کوچکتر می‌شود، که بازترکیبی کمتر جفت‌های $e^- - h^+$ تولید شده با نور در BiOBr/BiOCl/PANI در مقایسه با BiOBr نشان داد. بنابراین، اصلاح با PANI می‌تواند دلیل جدایی بهتر بار باشد، که نتایج نشان می‌دهد نانوکامپوزیت توانایی عالی در جداسازی بارهای تولید شده با نور را دارد. بنابراین، وجود فعل و انفعالات سطحی بین نانوصفحه‌ها و PANI می‌تواند به طور مؤثر جداسازی حامل‌های بار تولید شده با نور را بهبود بخشد و عملکرد

فتوکاتالیزوری را بهتر و سریعتر می کند.



شکل (۳-۶۱) EIS (a) FTO (b) BiOBr (c) BiOBr/BiOCl/PANI.

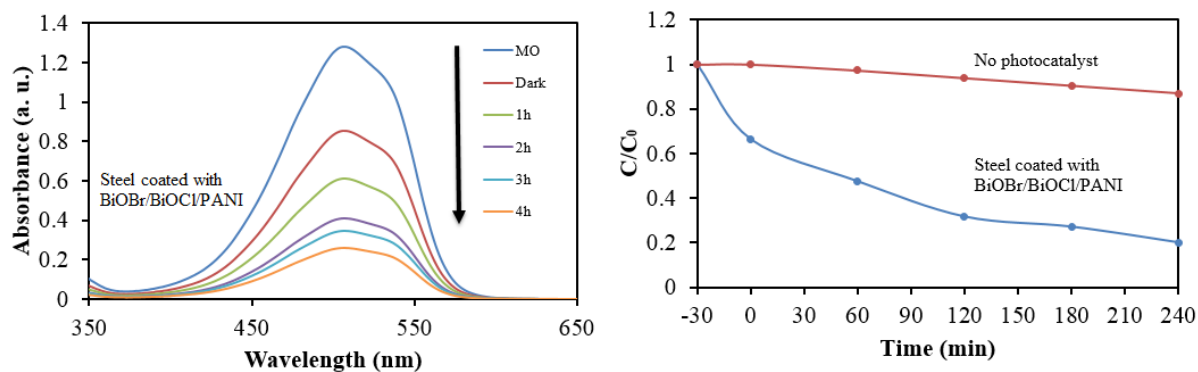
۳-۹-۲- عملکرد خود تمیز شونده‌ی نانوکامپوزیت سه جزئی

BiOBr/BiOCl/PANI

خاصیت خود تمیز شونده‌ی سطح استیل (ورق استیل سینک ظرفشویی) می تواند یک کاربرد بالقوه مهم باشد که می تواند برای محافظت سطح آن در برابر آلاینده‌ها استفاده شود. برای ارزیابی توانایی خود تمیز شونده‌ی نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI، دو صفحه از استیل (۲*۲ سانتی متر) اصلاح شده در محلول MO با غلظت ۱۰ ppm گذاشته شد. به منظور تهیه استیل اصلاح شده، ۰/۰۳ گرم نانوکامپوزیت به همراه EtOH برای ساختن محلول دوغاب مانند سونیکیت شده است. سپس سطح استیل به روش اسپین کوتینگ با محلول تهیه شده پوشش داده و خشک شد.

دو ورق استیل تهیه شده در ۵۰ میلی لیتر از محلول MO گذاشته شده و برای دستیابی به تعادل جذب در شرایط تاریک قرار گرفت. سپس نمونه‌ها با یک لامپ LED 5W نوردهی می شوند. پس از آن، در فواصل معین (۱ ساعت)، ۳ میلی لیتر از سوسپانسیون گرفته شده و غلظت MO با دستگاه طیف سنجی UV-Vis اندازه گیری شد. همانطور که در شکل ۳-۶۲ مشهود است، فتولیز MO بدون استیل تحت تابش نور مرئی قابل مشاهده نیست. تخریب نور MO با استیل پس از تابش نور مرئی افزایش یافت که بازده تخریب آن در

۲۴۰ دقیقه ۸۰٪ به دست آمد. بنابراین، پوشش فتوکاتالیزور در سطح استیل دارای خواص خود تمیز شونده‌ی عالی است. علاوه بر این، این روش ساده می‌تواند برای کاربردهایی مانند پارچه‌ها و لنزها در سایر فتوکاتالیزورها استفاده شود.



شکل (۳-۶۲) رفتار خودتمیز شونده‌ی استیل پوشش داده شده با نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI.

بخش هفتم: سنتز، و طراحی جدید به منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری پورفیرین تثبیت شده بر روی سطح بیسموت اکسی هالیدهای اصلاح شده با پلی آنیلین

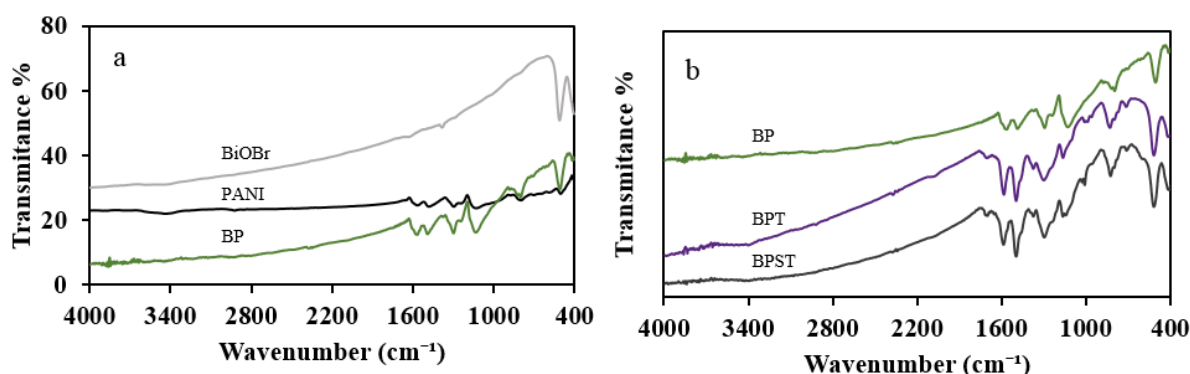
یکی از موضوعات مهم برای فرآیند فتوکاتالیزوری، جلوگیری از بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده با نور در فتوکاتالیزور است. برای این منظور از راهکارهای مختلفی استفاده شده است. کامپوزیت کردن ترکیبات راه مناسبی برای کاهش بازترکیبی است. از سوی دیگر، برای بهینه‌سازی استفاده از نور مرئی، می‌توان اجزا را با اجزای فعال مرئی ترکیب کرد. در این بخش، حساس کردن با پورفیری-ن و کمپلکس پورفیری-ن قلع برای فعال شدن بیشتر کامپوزیت در نور مرئی انجام شد. نتایج مربوط به سنتز نانوکامپوزیت‌های $\text{BiOBr/BiOCl/PANI@TCPP}$ (BPT) و $\text{BiOBr/BiOCl/PANI@SnTCPP}$ (BPST) با استفاده از یک روش ساده گزارش شد. نانوکامپوزیت‌های به دست آمده با XRD، FT-IR، FE-SEM، EDS، PL، Raman و UV-Vis DRS شناسایی شدند. علاوه بر این، فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های حساس شده با پورفیری-ن برای تخریب MO به عنوان آلاینده آلی مورد بررسی قرار گرفت. پاسخ جریان نوری BiOBr ، BiOBi/BiOC/PANI ، $\text{BiOBi/BiOCl/PANI@SnTCPP}$ و $\text{BiOBi/BiOCl/PANI@TCPP}$ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین خاصیت خود تمیز شوندگی این ترکیبات بررسی شد.

۳-۱۰- ترکیب BiOBr/BiOCl/PANI حساس شده با پورفیرین TCPP (BPT) و کمپلکس قلع آن (BPST)

۳-۱۰-۱- شناسایی

طیف FT-IR نانوکامپوزیت سه جزیی BiOBr/BiOCl/PANI حساس شده با پورفیرین در شکل ۳-۶۳ آورده شده است. پس از تثبیت مولکول‌های TCPP و SnTCPP روی سطح BiOBr/BiOCl/PANI (شکل ۳-۶۳)، پیک‌های جدیدی از پورفیرین ظاهر می‌شود که باند کششی C=O در حدود 1700 cm^{-1} قابل مشاهده است. در طیف BPT و BPST، پیک در 1587 cm^{-1} و 1591 cm^{-1} به ترتیب می‌توان به کشش C=C حلقه‌های بنزوئید پلی آنیلین اختصاص داد. همچنین، پیک مشخصه برای گروه C=O در cm^{-1}

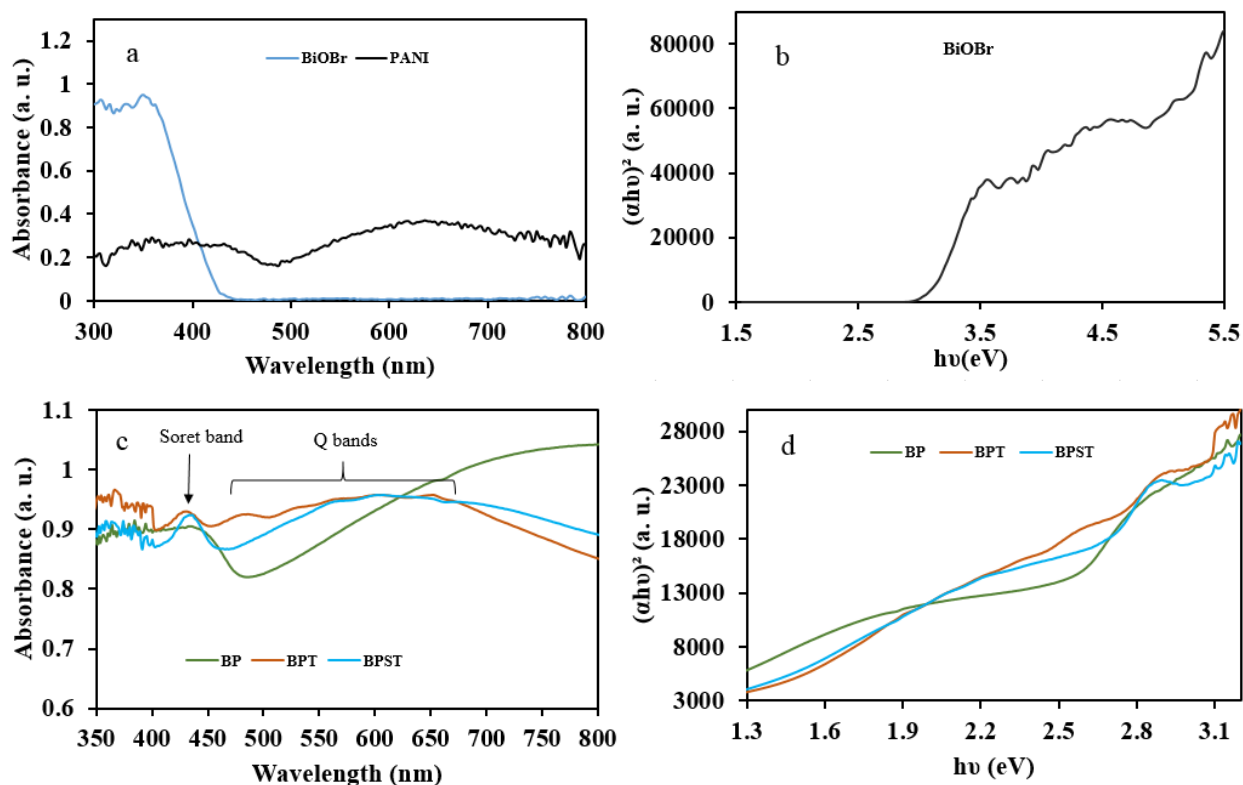
۱۷۰۰ نشان می‌دهد که پورفیرین در سطح نانوصفحه‌ها قرار گرفته است.



شکل (۳-۶) طیف FT-IR (a) BP, PANI, BiOBr و (b) BPST, BPT, BP

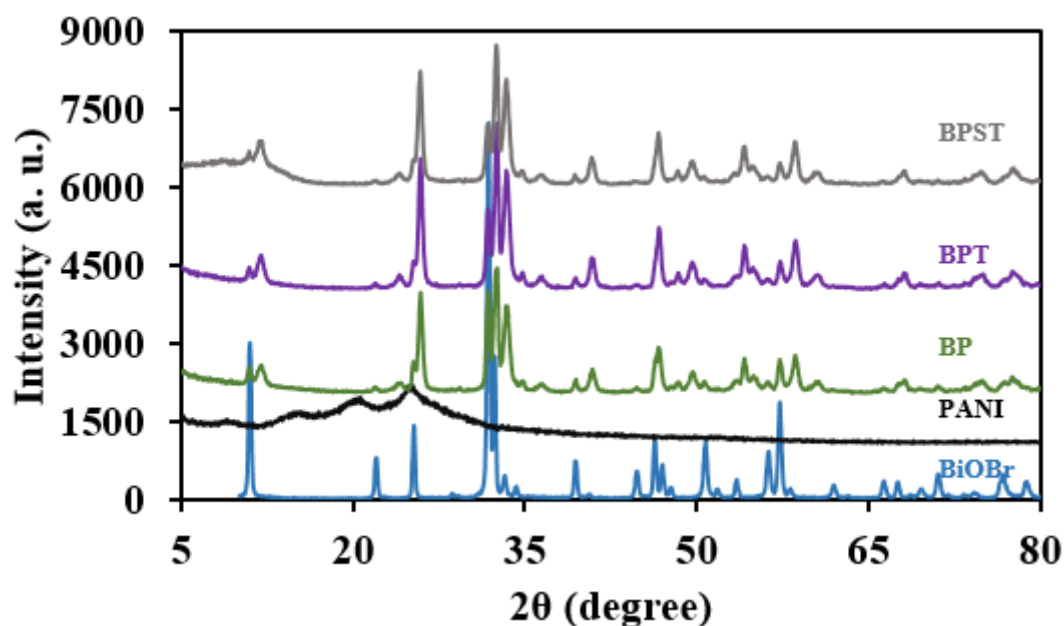
شکل (a-d) ۳-۶ طیف انعکاسی اشعه ماوراء بنفش نانوصفحه‌های BiOBr و نانوکامپوزیت BP را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، طیف پودر خالص BiOBr به وضوح لبه جذب را در ۴۴۰ نانومتر نشان می‌دهد. همانطور که در طیف BP مشاهده می‌شود، PANI بدیهی است که لبه جذب BiOBr را به جهت طول موج بلند تغییر می‌دهد. هر دو طیف نشان می‌دهد که جذب نور مرئی ناشی از انتقال از سطح ناخالصی نیست بلکه انتقال شکاف-باند می‌باشد. شدت جذب BP با سنتز PANI در حضور BiOBr افزایش می‌یابد. شایان ذکر است که لبه جذب (۵۵۰ نانومتر) برای کامپوزیت‌های BP تغییر مکان‌های قرمز در مقایسه با BiOBr خالص (۴۴۰ نانومتر) دارد. انرژی شکاف-باند نانوصفحه BiOBr و BiOBr/BiOCl/PANI به ترتیب در حدود ۲/۸ و ۲/۲۵ الکترون ولت بدست آمده است.

همانطور که در شکل (c) ۳-۶ نشان داده شده است، ترکیبات BPT و BPST جذب نور مرئی را نشان می‌دهند. این طیف باند سورت در محدوده ۴۳۰-۴۴۰ nm نشان می‌دهد. حضور این پیک‌های مشخصه پورفیرین در طیف DRS نمونه‌ها، حضور پورفیرین را تایید می‌کند. همچنین، جذب BP@Porphyrin در ناحیه مرئی افزایش یافته است، که این ممکن است به دلیل توانایی بالای پورفیرین در جذب نور مرئی باشد. شدت جذب این ترکیبات در مقایسه با نانوکامپوزیت BP افزایش یافته است. بنابراین، این ترکیبات می‌توانند از نور مرئی برای کاربردهای فتوکاتالیزوری استفاده کنند. با توجه به این نتایج، فرآیندهای حساس سازی نوری با ترکیبات پورفیرین یک روش کارآمد برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری BP تحت تابش نور مرئی را تشکیل می‌دهند.



شکل (۳-۶۴) (a) و (c) طیف DRS و (b) و (d) شکاف-باند ترکیبات.

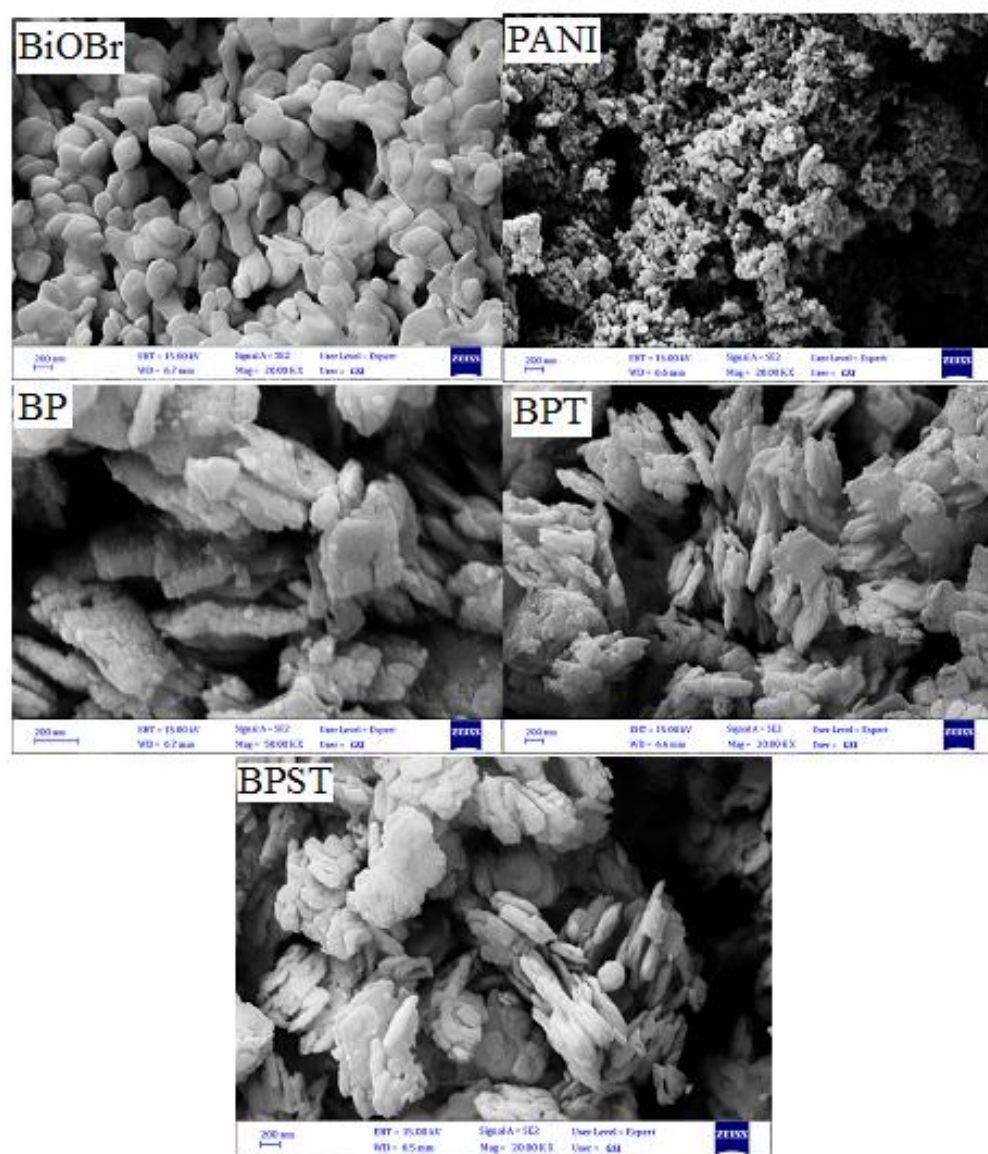
الگوی پراش پرتو ایکس BiOBr، PANI و نانوکامپوزیت‌های BP، BPT و BPST در شکل ۳-۶۵ آورده شده است. در سنتز نانوکامپوزیت علاوه بر حضور BiOBr و PANI، BiOCl ظاهر می‌شود که نانوکامپوزیت سه جزئی تشکیل می‌دهد وجود BiOCl در حین سنتز ظاهر می‌شود و در الگوی XRD قابل مشاهده است همانطور که مشاهده می‌شود، پورفیرین‌ها تغییری در ساختار BP ایجاد نکردند (شکل ۳-۶۵).



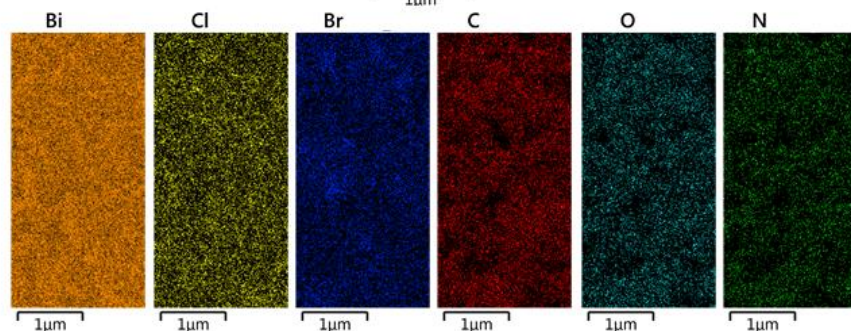
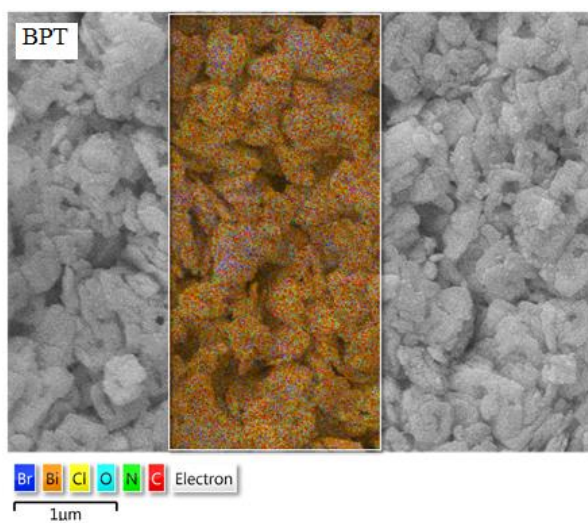
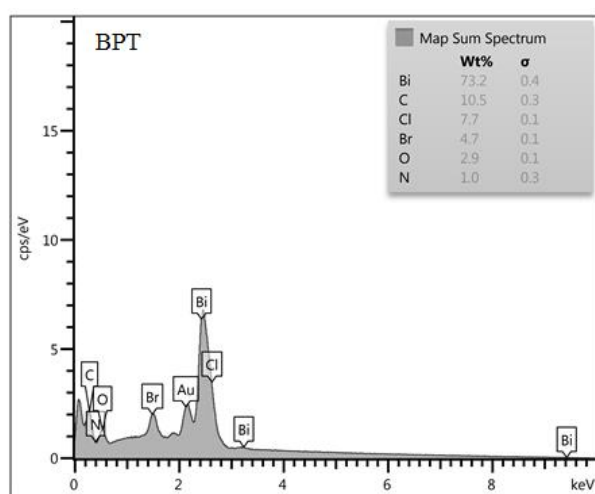
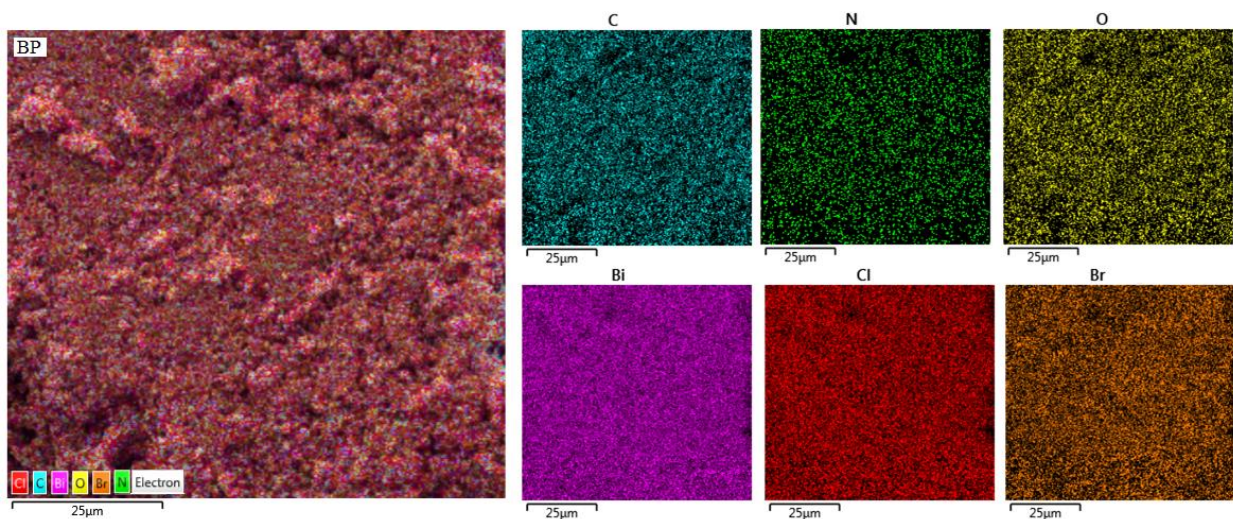
شکل (۳-۶۵) الگوی XRD ترکیبات BPST و BPT، BP، PANI، BiOBr.

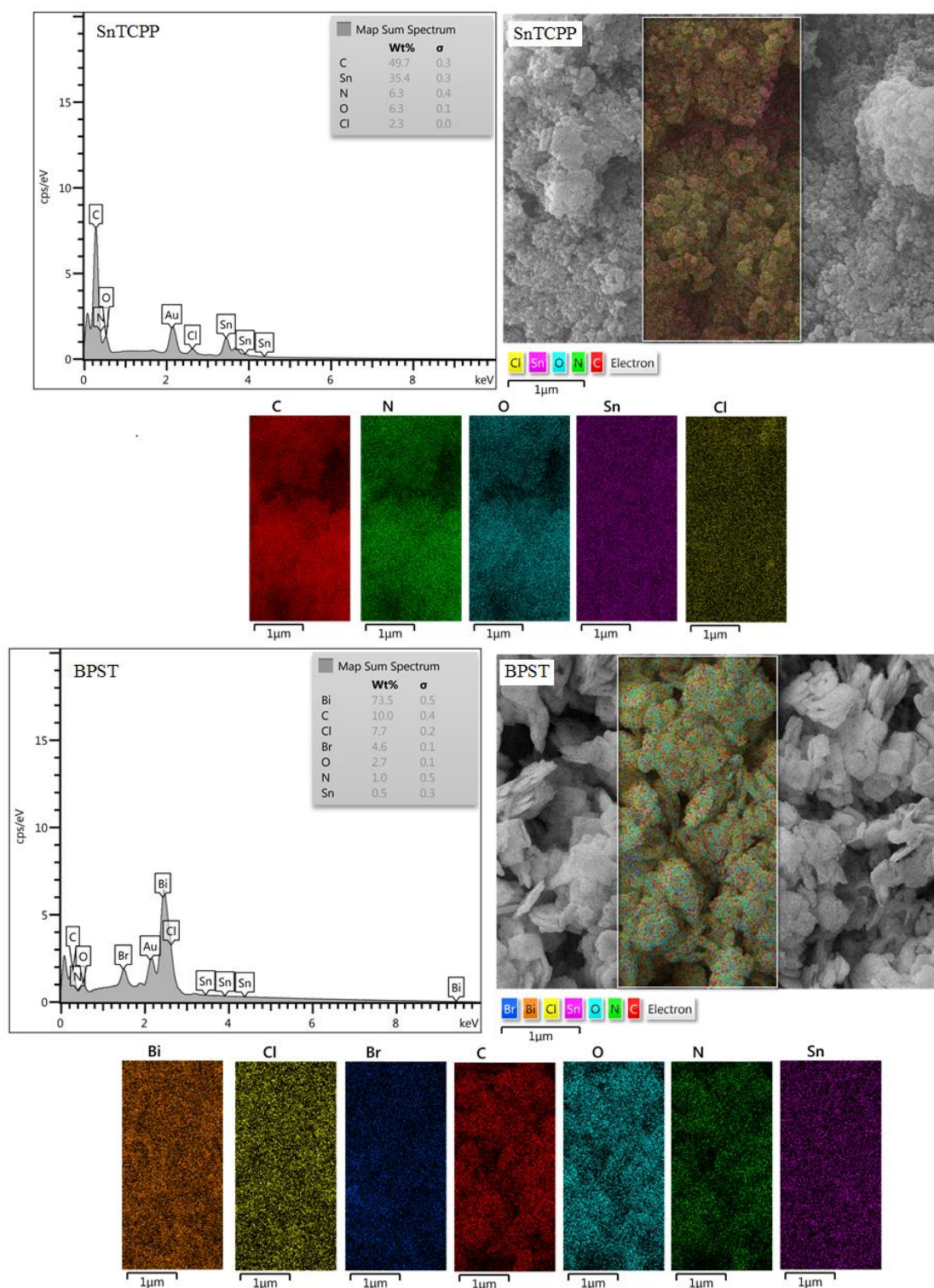
مطابق تصویر SEM (شکل ۳-۶۶)، وجود ترکیبات پورفیرین باعث تغییر مورفولوژی نانوکامپوزیت نشده است. فقط، نانوصفحه‌ها در مقایسه با BiOBr خالص کوچکتر مشاهده می‌شوند. در BP حساس شده با پورفیرین، اندازه قطر نانوصفحه BiOBr کاهش می‌یابد.

به منظور به دست آوردن اطلاعات پراکندگی هر عنصر در نمونه‌ها از آنالیز EDS استفاده شد (شکل ۳-۶۷). همانطور که مشاهده شده عناصر O، Bi، Br، Cl، N، C به طور یکنواخت در کل نمونه BP توزیع شدند. پس از تثبیت TCPP بر روی سطح نانوکامپوزیت BP (فتوکاتالیزور BPT)، عناصر (C، N، O) به طور یکنواخت توزیع شدند و شامل عناصر O، Bi، Br، Cl، C، O و N هستند. مطابق شکل آنالیز EDS ترکیب SnTCPP، عناصر O، C، N، Cl و Sn به وضوح توزیع شده است. بنابراین، نمونه حساس شده با SnTCPP (BPST)، حاوی عناصر O، Bi، Br، Cl، C، O و N است.



شکل (۳-۶۶) تصاویر SEM ترکیبات BiOBr، PANI، BP، BPT و BPST.

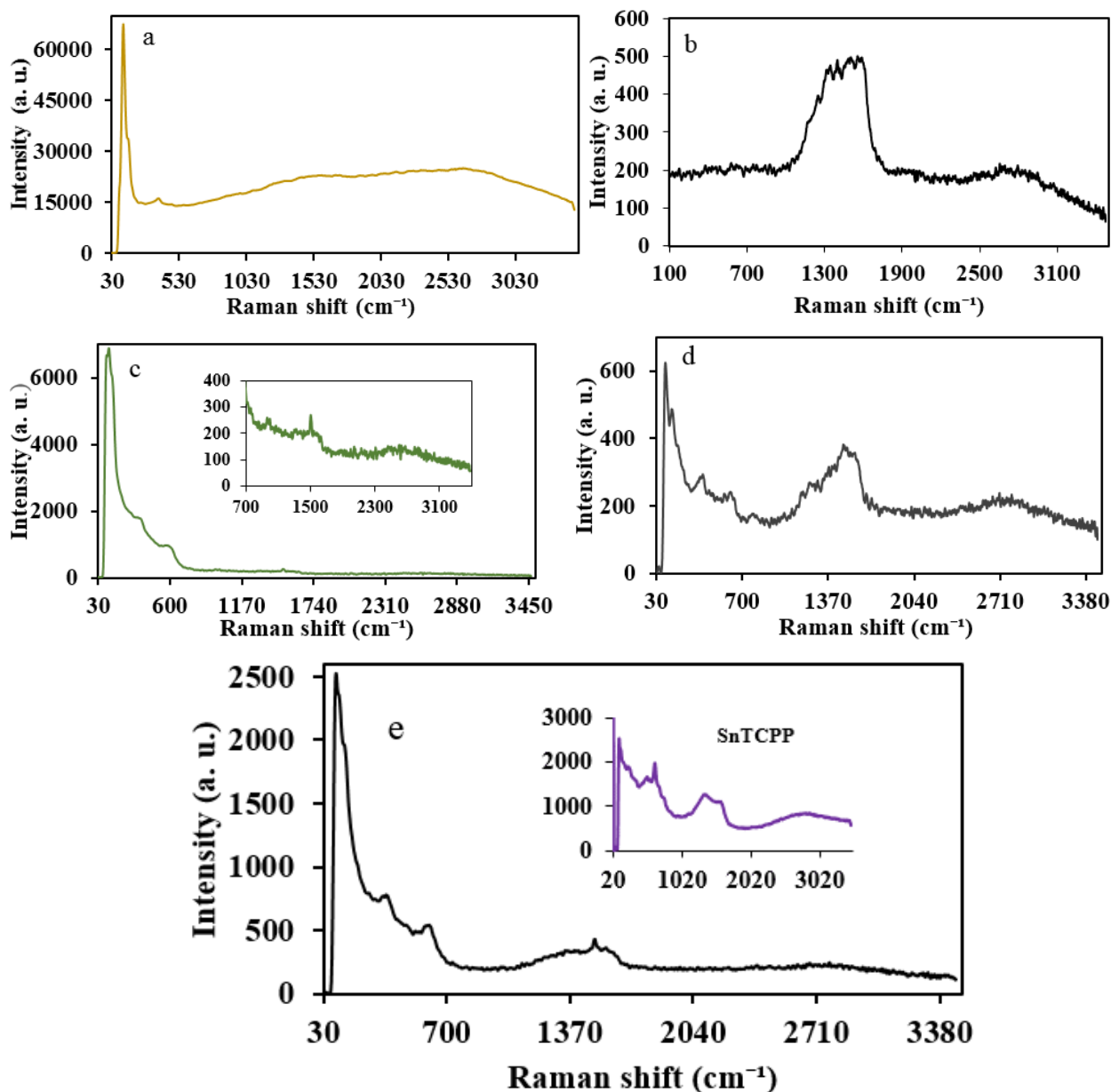




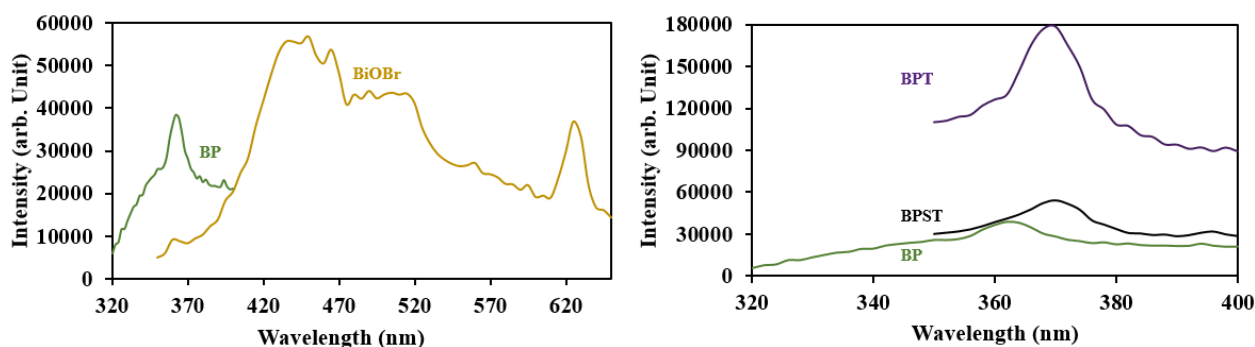
شکل (۳-۶۷) آنالیز EDS، SnTCPP و فتوکاتالیزورهای BP، BPT، BPST.

مطابق شکل ۳-۶۸، حضور پورفیرین در طیف رامان BP تأثیر نمی‌گذارد و پیک‌های BiOBr و PANI در طیف رامان BPT و BPST مشاهده می‌شود. فقط، شدت انتشار BPT و BPST به دلیل بازترکیبی ضعیف جفت e/h^+ به منظور افزایش راندمان فوتون کاهش یافته است.

شکل ۳-۶۹، طیف PL، ترکیبات BPT و BPST را نشان می‌دهد. شکل‌ها و موقعیت‌های پیک‌ها شبیه به BiOBr خالص است، فقط، پیک‌ها به طول موج‌های پایین منتقل می‌شوند، که می‌تواند ناشی از اتصال PANI به BiOX باشد. همچنین، شدت انتشار به دلیل بازترکیب ضعیف جفت e/h^+ کاهش یافته است.



شکل (۳-۶۸) طیف رامان (a) BiOBr، (b) PANI، (c) BP، (d) BPT، (e) BPST.

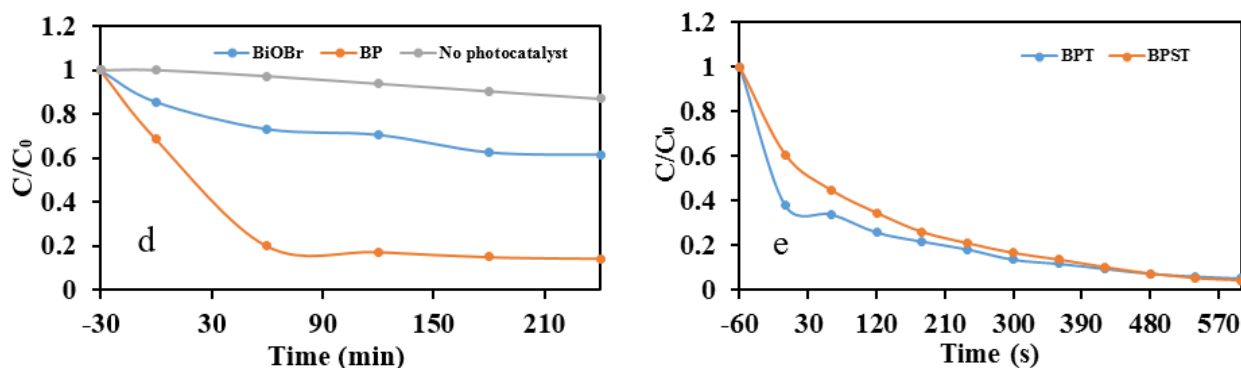


شکل (۳-۶۹) طیف PL فتوکاتالیزورهای BPST, BPT, BP, BiOBr (طول موج برانگیختگی ۲۰۰ nm).

۳-۱۰-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت BiOBr/BiOCl/PANI

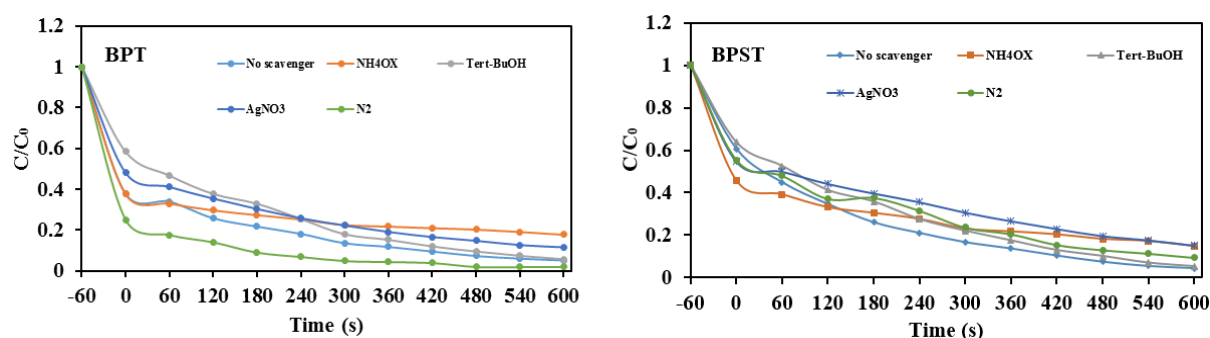
حساس شده با پورفیرین و کمپلکس قلع آن در تخریب نوری آلاینده

سینتیک واکنش فتوکاتالیزوری تخریب MO با ترکیبات BiOBr, PANI, BP, BPT و BPT در شکل ۳-۷۰ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که MO خالص (بدون فتوکاتالیزور) تقریباً هیچ فعالیتی ندارد. همچنین، هنگامی که تحت تأثیر نور مرئی قرار گرفت، MO در مدت ۱۰ دقیقه با ترکیبات BPT و BPST تخریب می‌شود که از نانوکامپوزیت BP بهتر است. فتوکاتالیزورهای BPT و BPST تحت تابش نور مرئی به ترتیب در ۱۰ دقیقه ۹۵٪ و ۹۶٪ آلاینده MO را تخریب کردند. در روش سنتز BPST، ۰/۲ گرم BP با ۰/۰۲ گرم SnTCPP استفاده شد، اگرچه تمام SnTCPP در سطح نانوکامپوزیت BP متصل شوند، در ۰/۰۳ گرم نانوکامپوزیت BPST، مقدار SnTCPP معادل ۰/۰۰۳ گرم است. در نتیجه تخریب نوری ۰/۰۰۳ گرم SnTCPP انجام شد (شکل ۳-۱۲). نتایج نشان می‌دهد که SnTCPP خالص به دلیل هدایت ضعیف آن‌ها و به احتمال زیاد به دلیل بازترکیب e/h^+ فعالیت فتوکاتالیزوری خوبی ندارد. از آنجا که پورفیرین دارای جذب خوبی در ناحیه مرئی است، می‌تواند میزان استفاده از نور مرئی را تا حد زیادی تقویت کند. از پورفیرین برای بهبود انتقال بار سیستم فتوکاتالیزور استفاده می‌شود. همچنین، حضور پورفیرین در کنار BP بازترکیب e/h^+ را مهار می‌کند و عملکرد فتوکاتالیزوری را بهبود می‌بخشد.



شکل (۷۰-۳) منحنی تغییرات سینتیکی غلظت متیل اورانژ بر حسب زمان، تخریب نوری در حضور نانوکامپوزیت‌های سنتز شده.

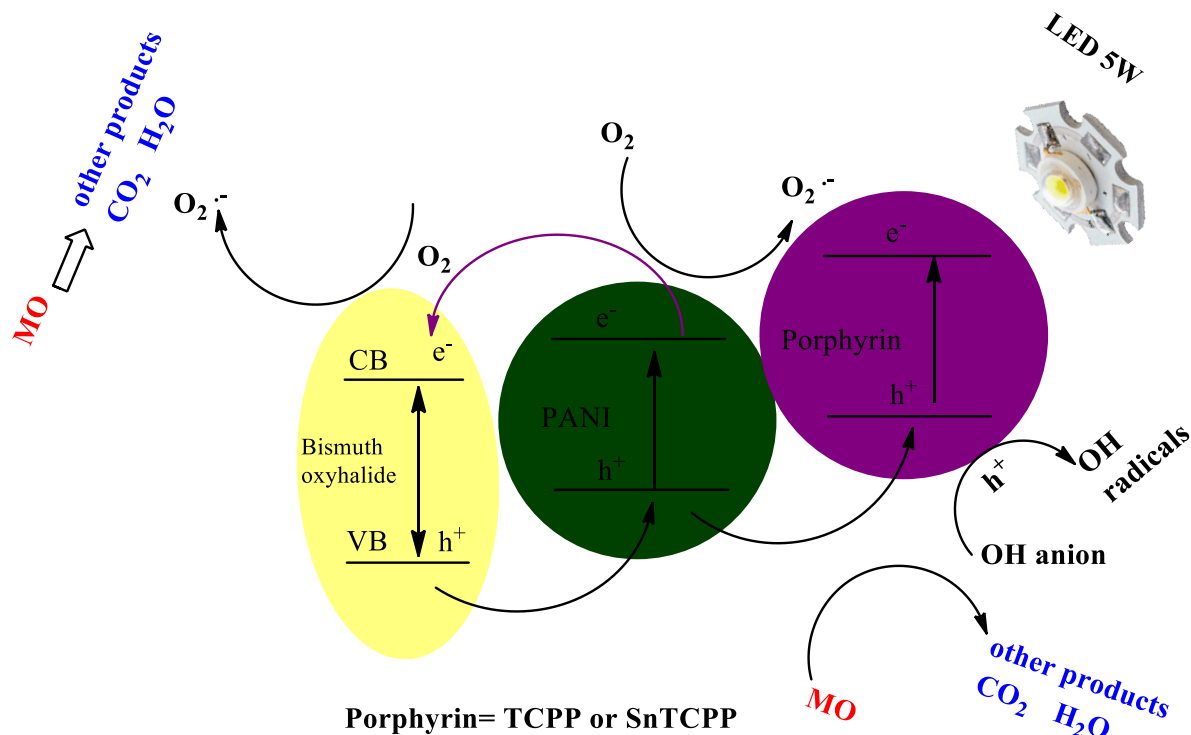
شناسایی گونه‌های فعال در فتوکاتالیزورهای BPST و BPT با آزمایش‌های دام انداز انجام شد (شکل ۳-۷۱). همانطور که در شکل نشان داده شده است، تأثیر واضح دام انداز بر عملکرد تخریب MO برای فتوکاتالیزور BPT به ترتیب $\text{AgNO}_3 (\text{e}^-) > \text{NH}_4\text{OX} (\text{h}^+)$ کاهش یافته است. همچنین، نتایج نشان داد که گونه‌های فعال حفره و الکترون نقش مهمی در تخریب نوری MO دارند. در ترکیب BPST مطابق شکل، NH_4OX و AgNO_3 و N_2 واکنش فتوکاتالیزوری در تخریب نوری MO را مهار کردند. بنابراین، $\text{O}_2^{\cdot -}$ تشکیل حفره و الکترون گونه اصلی اکسیداسیون فعال در فرآیند فتوکاتالیزوری هستند.



شکل (۷۱-۳) مکانیسم فتوکاتالیزوری فتوکاتالیزورهای BPST و BPT در حضور دام اندازهای مختلف.

حساس سازی نانوکامپوزیت BP با پورفیرین باعث بهبود راندمان فتوکاتالیزوری آن می‌شود. همانطور که در شکل ۳-۷۲ مشاهده می‌شود، تحت تابش نور مرئی، فرآیند فتوکاتالیزوری BP@Porphyrin آغاز می‌شود، الکترون از حالت پایه به حالت برانگیخته پورفیرین منتقل می‌شود. الکترون تولید شده به اربیتال LUMO پورفیرین و CB بیسموت اکسی هالیدها تزریق می‌شود. از سوی دیگر، الکترون‌های PANI با جذب نور مرئی

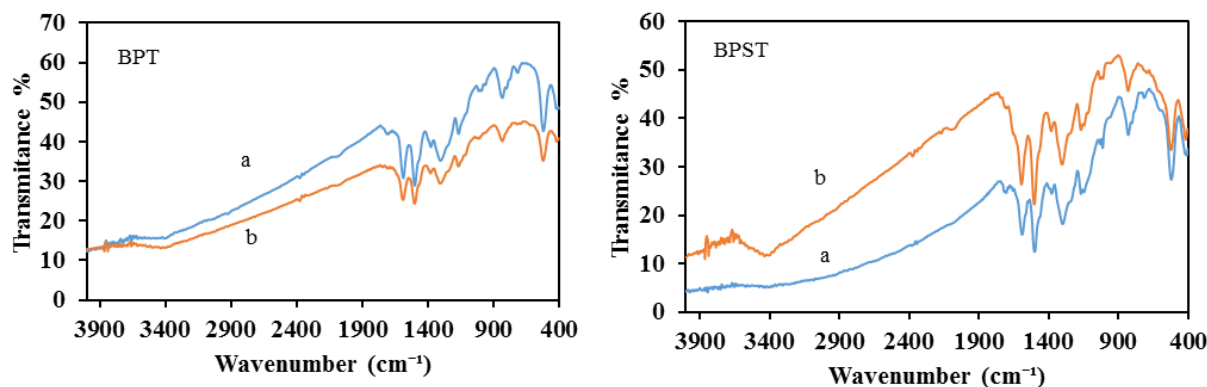
برانگیخته شده و از اربیتال HOMO به اربیتال LUMO ($\pi-\pi^*$) انتقال می‌یابد. الکترون‌های برانگیخته می‌توانند به CB بیسموت اکسی هالیدها تزریق شده و به سطح فتوکاتالیزور منتقل شوند. همچنین، الکترون‌های برانگیخته می‌توانند به CB بیسموت اکسی هالید تزریق شوند و به سطح فتوکاتالیزور انتقال یابند. همچنین، الکترون‌ها در VB بیسموت اکسی هالیدها هم به CB برانگیخته شده و به همین دلیل حفره‌هایی در VB آن ایجاد می‌شود.



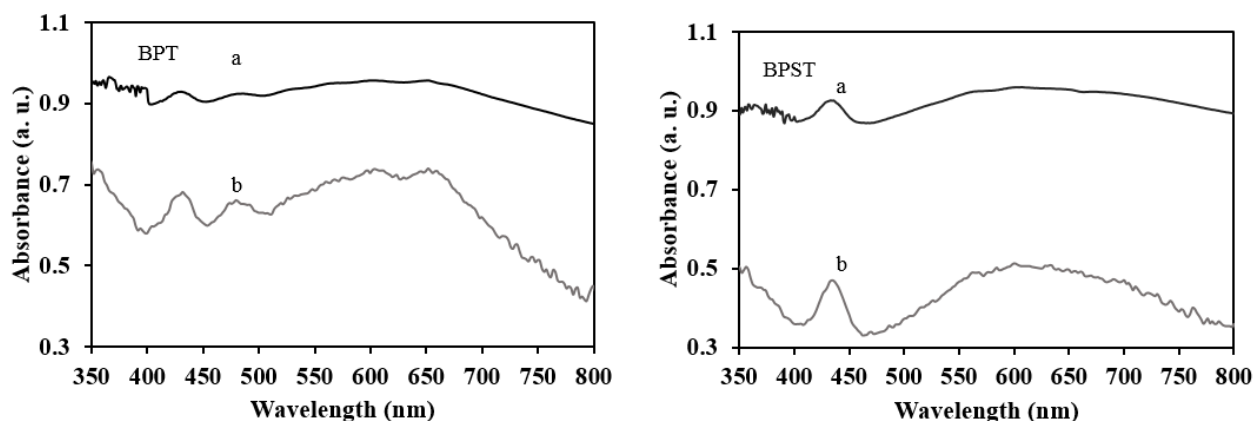
شکل (۳-۷۲) طرحی از مکانیسم فتوکاتالیزوری احتمالی فتوکاتالیزورهای BP@Porphyrin.

پایداری و بازیابی از فتوکاتالیزور ویژگی مهمی در انتخاب یک فتوکاتالیزور برای تخریب نوری است. به همین منظور، بازیابی فتوکاتالیزور پس از اتمام تخریب فتوکاتالیزورها انجام گرفت. طیف‌های FT-IR و DRS فتوکاتالیزورها وجود پورفیرین را در فتوکاتالیزورها تأیید کرده‌اند و به منظور تعیین پایداری فتوکاتالیزور، این طیف‌ها قبل و بعد از واکنش گرفته شده است (شکل ۳-۷۳ و ۳-۷۴). باند مشخصه پورفیرین (باند Soret) در DRS پس از واکنش فتوکاتالیزوری مشاهده می‌شود. بنابراین، نشان می‌دهد که فتوکاتالیزورهای BPST و BPT در واکنش فتوکاتالیزوری پایدار هستند و حساسیت سازی BP با پورفیرین یک نیاز اساسی برای یک کاربرد بالقوه تحت نور مرئی است. همانطور که در شکل ۳-۷۵ نشان داده شده است، فتوکاتالیزورها جمع آوری و سپس برای ارزیابی عملکرد آن‌ها در یک چرخه جدید از تخریب نوری MO استفاده شده است. بازده فتوکاتالیزوری پس از دو چرخه برای BPST و BPT اندکی کاهش یافته است. این

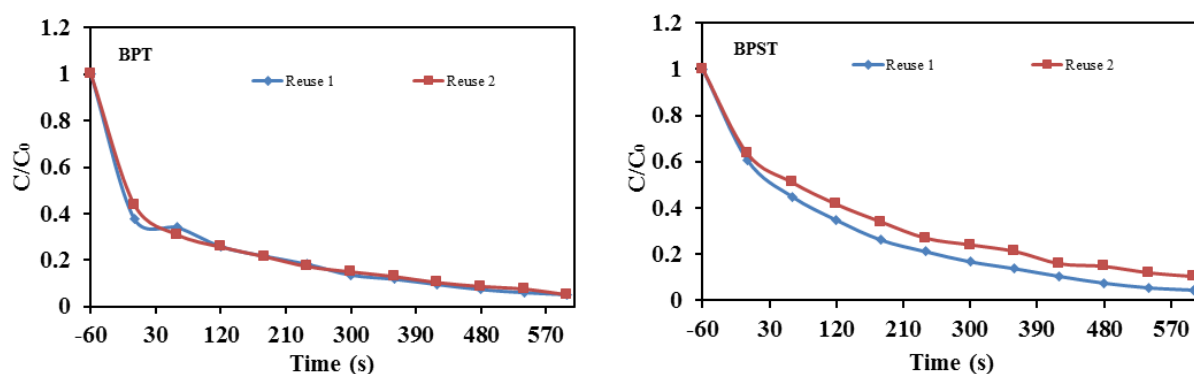
کاهش عملکرد در تخریب احتمالاً مربوط به حمله رادیکال‌های OH به مولکول‌های پورفیرین، و همچنین به جذب گونه‌های حدواسط تشکیل شده در سطح فتوکاتالیزور می‌باشد.



شکل (۷۳-۳) طیف FT-IR فتوکاتالیزورهای BPT و BPST (a) قبل و (b) بعد اتمام واکنش فتوکاتالیزوری.



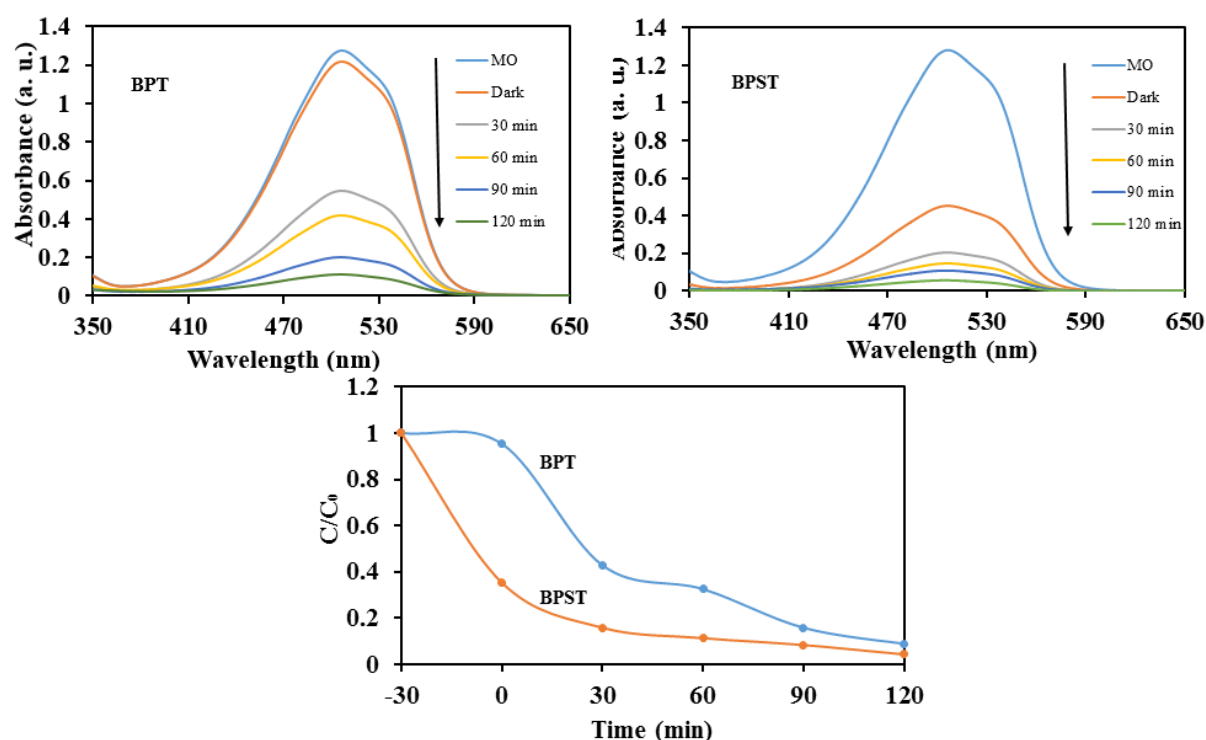
شکل (۷۴-۳) طیف DRS فتوکاتالیزورهای BPT و BPST (a) قبل و (b) بعد اتمام واکنش فتوکاتالیزوری.



شکل (۷۵-۳) بازیابی تخریب نوری MO فتوکاتالیزورهای BPT، BPST.

۳-۱۰-۳- تست خود تمیز شوندگی

استفاده از مواد مبتنی بر سیمان به عنوان فتوکاتالیزورهای خود تمیز شونده، یک پیشرفت مهم برای فرآیند فتوکاتالیزوری است. به منظور ارزیابی عملکرد خود تمیز شوندگی، سیمان سفید با مقدار مشخصی از آب مخلوط شد تا یک مخلوط یکنواخت حاصل شود، و سپس درون قالب (قطر ۱/۵ سانتی متر) ریخته شد. از طرف دیگر، مقدار مشخصی از فتوکاتالیزور در اتانول دیسپرس شده است. سپس روی سطح سیمان پخش شده و در دمای 60°C خشک می‌شود. در اینجا، MO به عنوان یک آلاینده آلی برای ارزیابی عملکرد تست خود تمیز شوندگی سیمان آماده شده تحت تابش نور مرئی انتخاب شد. سینتیک واکنش فتوکاتالیزوری تخریب MO سیمان-BPT و سیمان-BPST در شکل ۳-۷۶ نشان داده شده است. همچنین، هنگامی که تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد، می‌توان دید که MO با سیمان-BPT و سیمان-BPST تجزیه می‌شود. تخریب MO با فتوکاتالیزورهای سیمان-BPT و سیمان-BPST به ترتیب در ۱۲۰ دقیقه ۹۱٪ و ۹۵٪ راندمان را نشان می‌دهند. بنابراین، نتایج حاصله خاصیت خودتمیز شوندگی سیمان را ثابت می‌کند. علاوه بر این، این روش ساده، کم هزینه و سریع می‌تواند در سایر مواد مبتنی بر سیمان برای برنامه‌های بیشتر استفاده شود تا راه‌های جدیدی را برای کاربردهای صنعتی باز کند.

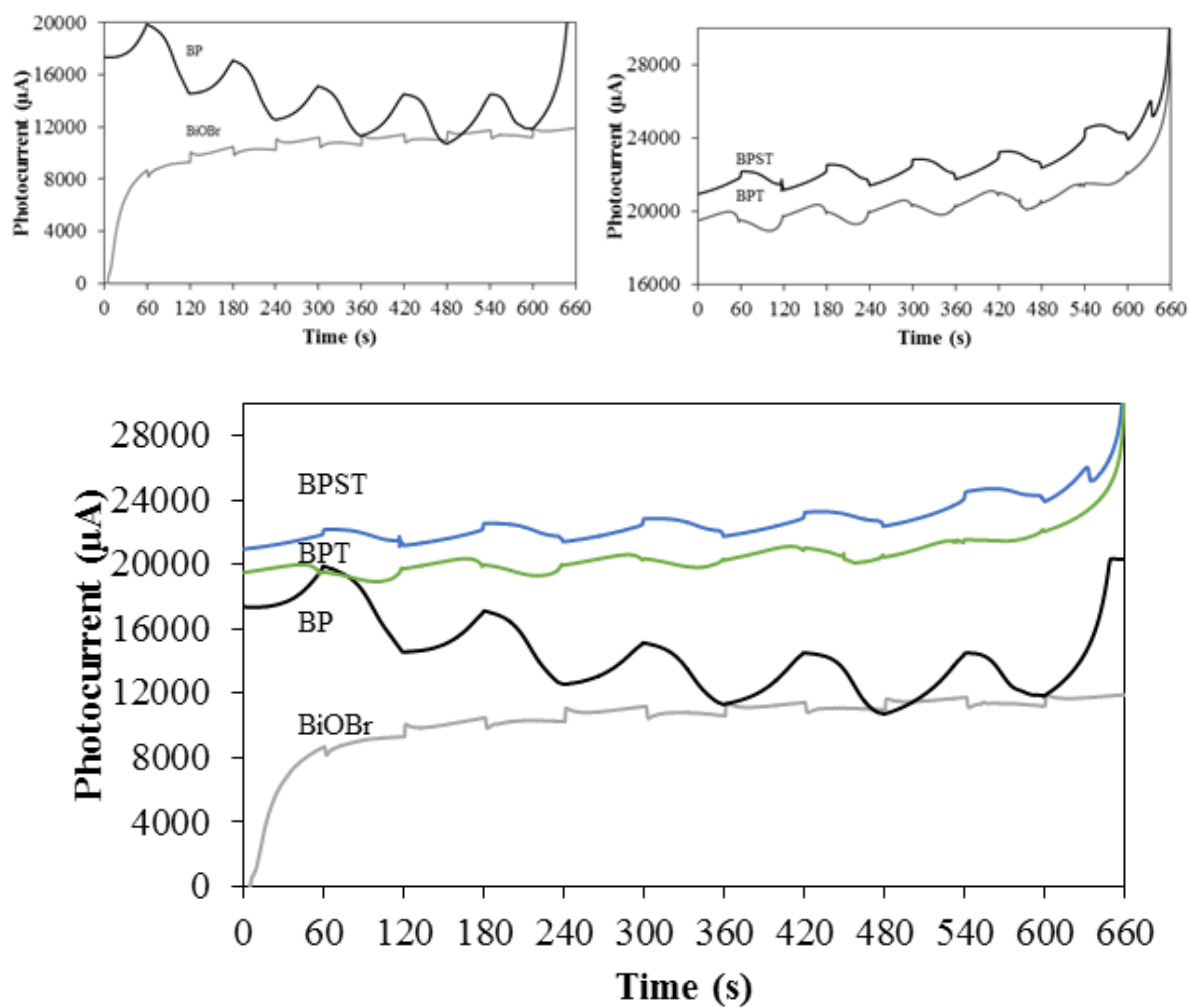


شکل (۳-۷۶) خاصیت خود تمیز شوندگی سیمان‌های تهیه شده.

۳-۱۰-۴- پاسخ‌های جریان نوری ترکیبات سنتز شده

برای ارزیابی فعالیت نوری ترکیبات تهیه شده، پاسخ‌های جریان نوری الکترودهای BiOBr خالص، نانوکامپوزیت‌های BP، BPS و BPST تحت تابش نور مرئی ثبت شد. لامپ LED 5W به عنوان منبع نور استفاده شد. پاسخ‌های جریان نوری در طول چرخه‌های خاموش-روشن تحت تابش نور مرئی قابل تکرار بودند. نانوصفحه‌های BiOBr جریان نوری کمتری را در مقایسه با نانوکامپوزیت BP به نمایش گذاشت، زیرا نمی‌تواند نور مرئی حاصل از شکاف باند بزرگتر را جذب کند. افزایش جریان نوری با PANI مشاهده شد، که نشان دهنده افزایش بازده جداسازی e^-h^+ ‌های تولید شده با نور به عنوان نتیجه از تعامل الکترونی بین BiOBr و نانوذرات PANI است (شکل ۳-۷۷).

تحت تابش نور مرئی، BiOX تحریک می‌شوند و جفت‌های e^-h^+ ایجاد شده با نور را ایجاد می‌کند، که در خط اتصال BiOX و PANI جدا می‌شوند. بنابراین، PANI به عنوان پذیرنده الکترون‌های تولید شده BiOXs عمل می‌کند. حساس کننده پورفیرین به طور مؤثر حامل‌های بار بیشتری را در نانوکامپوزیت تولید می‌کند تا جریان ناشی از نور را افزایش دهد. PANI می‌تواند الکترون‌ها را از BiOXs و حساس کننده پورفیرین بپذیرد و علاوه بر این، ذرات رسانای PANI انتقال الکترون را در نانوکامپوزیت تسهیل می‌کند. در مقایسه با الکترودهای BiOBr خالص، BPST چند برابر افزایش شدت جریان نوری را به نمایش می‌گذارد، که نشان دهنده اثر هم افزایی بین PANI، BiOBr و حساس کننده پورفیرین در این فتوکاتالیزور است. بنابراین، حساس کننده پورفیرین، به طور قابل توجهی، بر تولید جریان نوری الکترودها اصلاح شده تأثیر می‌گذارد.



شکل (۷۷-۳) پاسخ‌های نوری BiOBr و نانوکامپوزیت‌های BP، BPT و BPST در محلول Na_2SO_4 در طول چرخه‌های تکرار خاموش-روشن تحت تابش نور مرئی.

بخش هشتم: سنتز، و طراحی جدید پورفیرین تثبیت شده بر روی سطح

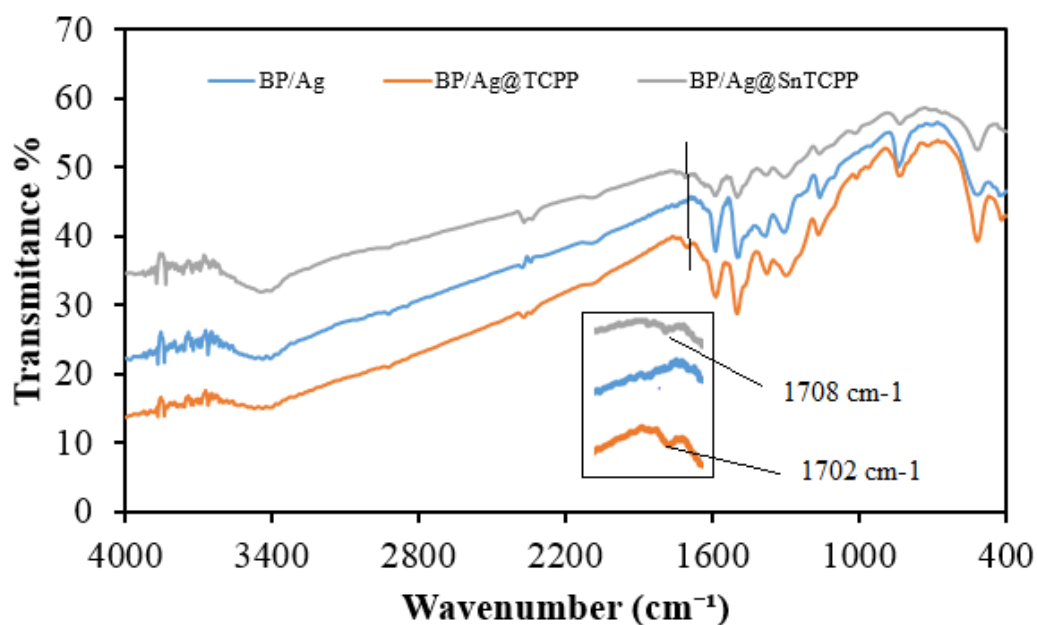
بیسموت اکسی هالیدهای اصلاح شده با پلی آنیلین و نانوذرات نقره

در این بخش مجموعه‌ای از نانوکامپوزیت سه جزئی آلائیده شده با نقره (BP/Ag) سنتز شد. از آنجا که پورفیرین دارای جذب خوبی در ناحیه مرئی است، می‌تواند میزان استفاده از نور مرئی را تا حد زیادی تقویت کند بنابراین، از پورفیرین برای بهبود انتقال بار سیستم فتوکاتالیزور استفاده می‌شود. در ادامه BP/Ag با پورفیرین حساس شده (BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP) و جهت ارزیابی فعالیت فتوکاتالیزوری، در تخریب آلاینده MO مورد استفاده قرار گرفتند. نانوکامپوزیت‌های به دست آمده با XRD، FT-IR، FE-SEM و UV-Vis DRS شناسایی شدند. پورفیرین و نقره عملکرد فتوکاتالیزوری را بهبود بخشیدند.

۳-۱۱- نانوکامپوزیت‌های BP/Ag، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP

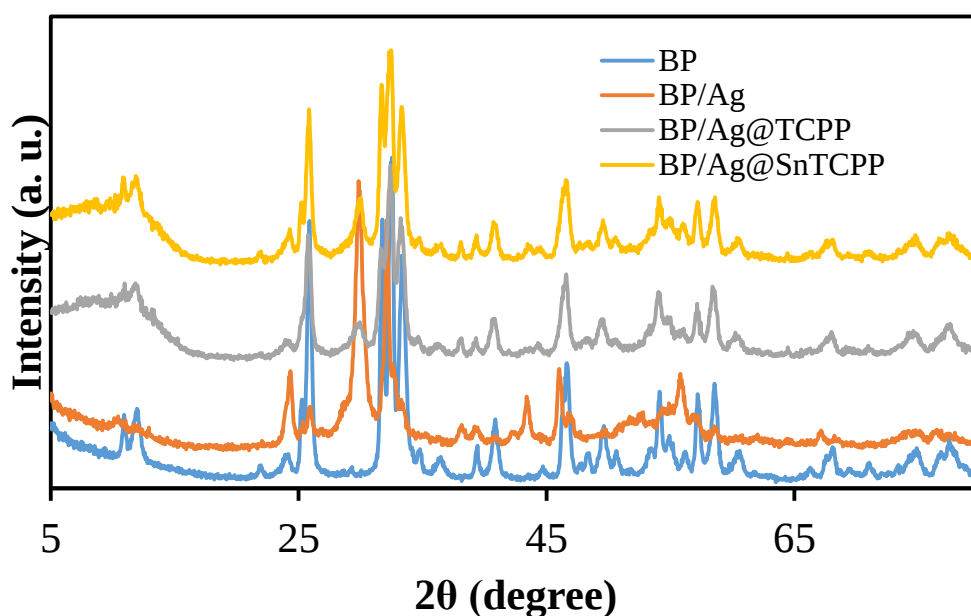
۳-۱۱-۱- شناسایی

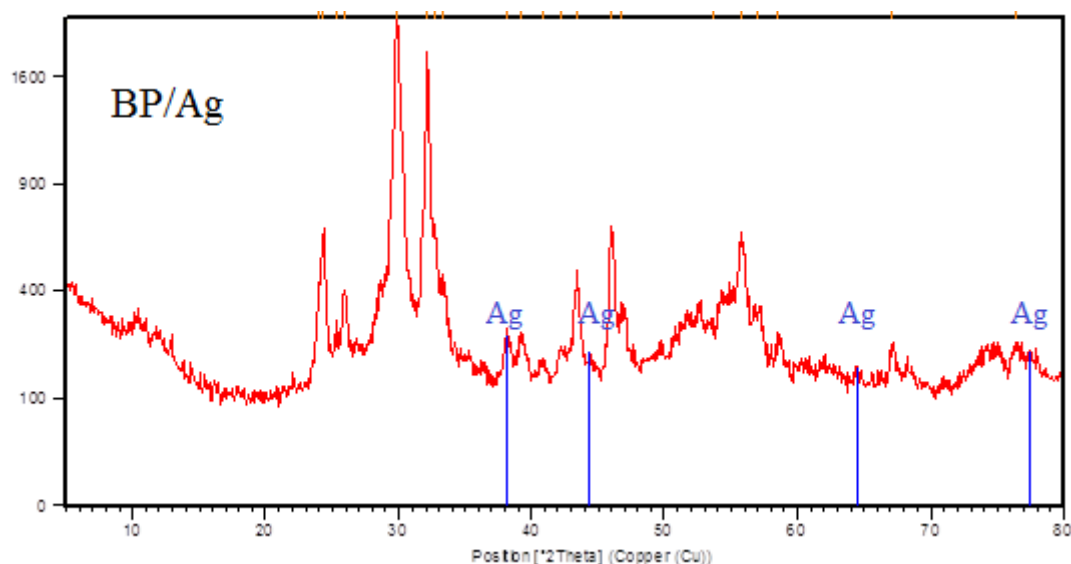
طیف FT-IR ترکیبات در شکل ۳-۷۸ نشان داده شده است که پیک ارتعاشی مربوط به پیوند فلز-اکسیژن (Bi-O) برای BiOBr در حدود 520 cm^{-1} ظاهر شده است. تمام پیک‌های مشخصه PANI در ترکیبات ظاهر شده است. مطابق با طیف FT-IR، سنتز موفقیت آمیز نانوکامپوزیت BP/Ag اثبات شده است. پس از تثبیت TCPP و SnTCPP روی سطح BP/Ag (شکل ۳-۷۸)، باند کششی C=O می‌تواند در حدود cm^{-1} ۱۷۰۰ مشاهده شود. پیک مشخصه برای گروه C=O در حدود cm^{-1} ۱۷۰۰ نشان می‌دهد که پورفیرین در سطح نانوصفحه‌ها قرار دارد.



شکل (۷۸-۳) طیف FT-IR فتوکاتالیزورهای BP/Ag، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP.

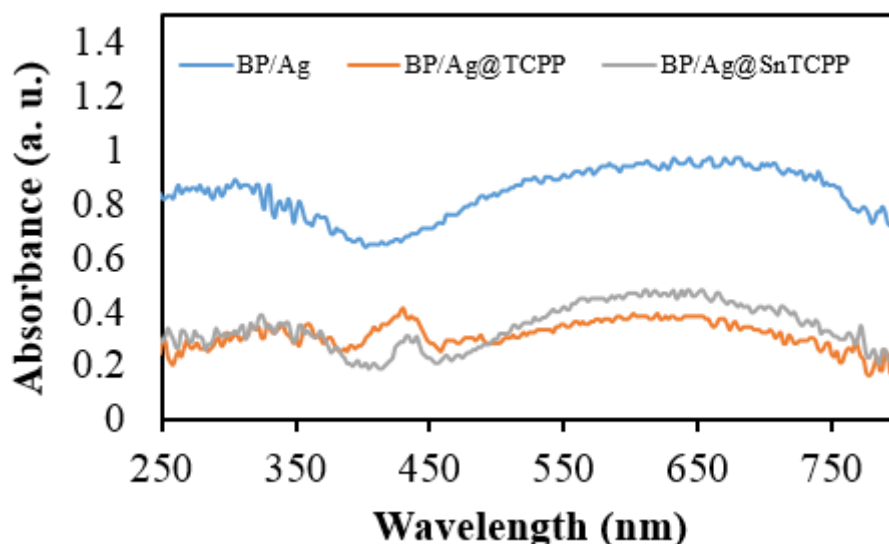
الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های BP/Ag، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP در شکل ۷۹-۳ نشان داده شده است. در شکل حضور نقره در نانوکامپوزیت BP/Ag مشخص شده است، همچنین می‌توان دریافت که تغییر قابل توجهی در الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP در مقایسه با BP/Ag وجود ندارد. بنابراین، حساس‌سازی BP/Ag با ترکیبات پورفیرین تأثیر کمی در فاصله بین لایه‌ها و ساختار BP/Ag داشت.





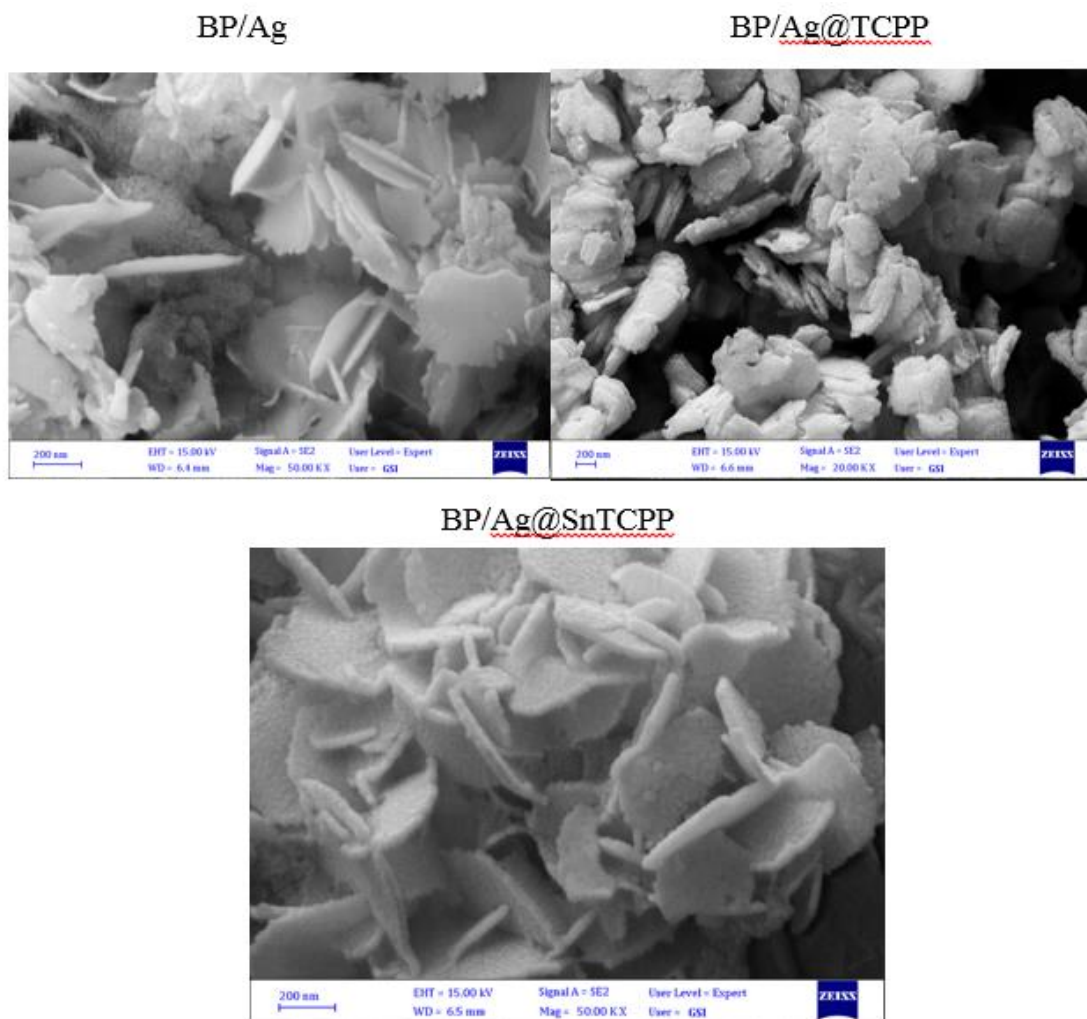
شکل (۳-۷۹) الگوی XRD فتوکاتالیزورهای BP، BP/Ag، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP.

افزایش جذب نور مرئی باعث ایجاد بیشتر حامل‌های بار تولید شده با نور می‌شود که برای بهبود عملکرد فتوکاتالیزوری نیمه هادی بسیار مهم است. شکل ۳-۸۰ طیف DRS برای نانوصفحه BP و نانوکامپوزیت‌های BP/Ag (c)، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در ناحیه نور مرئی جذب-های مختلفی از خود نشان دادند. همانطور که در شکل مشهود است، یک پیک در ۵۵۰ نانومتر برای BP مشاهده می‌شود، بدیهی است که نقره لبه جذبی BP را به جهت طول موج‌های بالاتر تغییر می‌دهد. پس از بارگذاری نانوذرات نقره، طیف جذبی BP/Ag (c)، ۵۶۰ نانومتر نشان می‌دهد. لبه‌های جذب (λg) و انرژی شکاف باند تخمین زده شده (Eg) و نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت BP/Ag (c) می‌تواند به طور مؤثری توانایی جذب نور را بهبود بخشد.



شکل (۳-۸) طیف DRS ترکیبات BP/Ag، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP.

مورفولوژی نمونه‌های BP/Ag، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP با FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳-۸۱ نشان داده شده است، ترکیب BP/Ag از مقدار زیادی صفحات نسبتاً یکنواخت تشکیل شده است که دارای سطحی زیر می‌باشد. سطح نانوصفحه‌های BP/Ag به نانوذرات پورفیرین متصل شده است، و تصور می‌شود تماس خوب بین این دو ترکیب باعث انتقال حامل‌های تولید شده با نور از پورفیرین به BP/Ag می‌شود. ساختار سطح BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP شبیه به BP/Ag است و به نظر می‌رسد نانوصفحه‌ها با پورفیرین انباشته شدند. با توجه به تصاویر حضور ترکیبات پورفیرین مورفولوژی نانوصفحه‌ها را تغییر نداده است.



شکل (۳-۸۱) تصاویر SEM ترکیبات BP/Ag، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP.

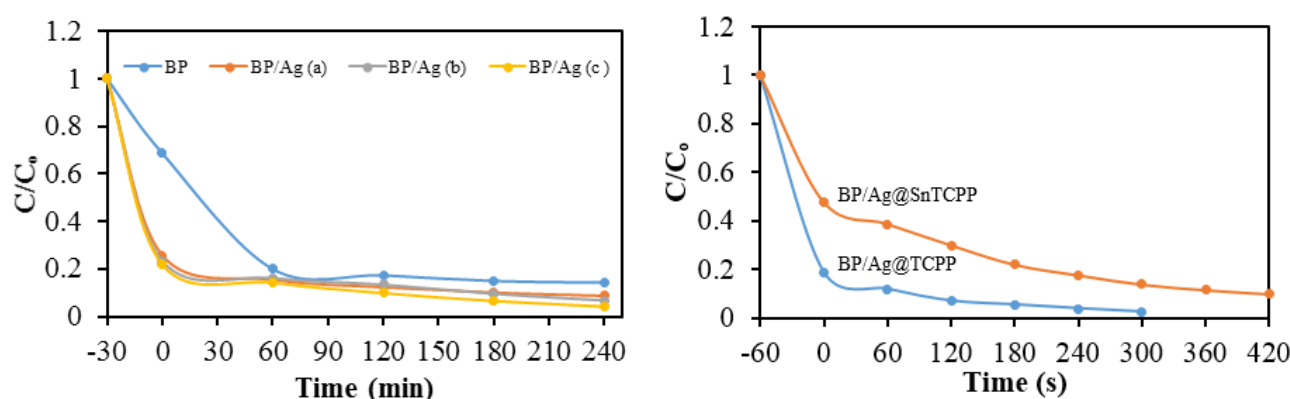
۳-۱۱-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BP/Ag ، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP در تخریب آلاینده‌ها

عملکرد فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BP/Ag (a) با محلول AgNO_3 ۰/۰۵ مولار، BP/Ag (b) با محلول AgNO_3 ۰/۰۳ مولار و BP/Ag (c) با محلول AgNO_3 ۰/۰۲ مولار سنتز شده تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۸۲). با توجه به نتایج بدست آمده، نانوکامپوزیت BP/Ag (c) بهترین عملکرد را داشته است.

در تخریب نوری MO، پس از ۲۴۰ دقیقه تابش، ترکیبی که در آن غلظت نقره ۰/۰۲ مولار است بهترین نتیجه (حدود ۹۶٪) را دارد، در حالیکه نانوکامپوزیت‌های BP/Ag (a) ۹۱٪ و BP/Ag (b) ۹۳٪ پس از ۲۴۰

دقیقه تخریب کردند.

سینتیک واکنش فتوکاتالیزوری تخریب MO با ترکیبات BP/Ag، BP/Ag@TCPP و BP/Ag@SnTCPP در شکل ۳-۸۲ نشان داده شده است. تخریب MO با فتوکاتالیزور بهینه BP/Ag حدود ۹۶٪ است. درحالیکه، MO در مدت ۵ دقیقه با BP/Ag@TCPP و به مدت ۷ دقیقه با BP/Ag@SnTCPP تخریب می‌شود. از آنجا که پورفیرین دارای جذب خوبی در ناحیه مرئی است، می‌تواند میزان استفاده از نور مرئی را تا حد زیادی تقویت کند. از پورفیرین برای بهبود انتقال بار سیستم فتوکاتالیزور استفاده می‌شود. حضور پورفیرین عملکرد فتوکاتالیزوری را بهبود می‌بخشد.



شکل (۳-۸۲) منحنی تغییرات سینتیکی غلظت متیل اورانژ بر حسب زمان، تخریب

نوری در حضور نانوکامپوزیت‌های سنتز شده بر پایه‌ی BP/Ag.

بخش نهم: مطالعه و بررسی مکانیسم اثر فتوکاتالیزوری تابش نور مرئی

بیسموت وانادات اصلاح شده با پورفیرین و پورفیرین فلزی

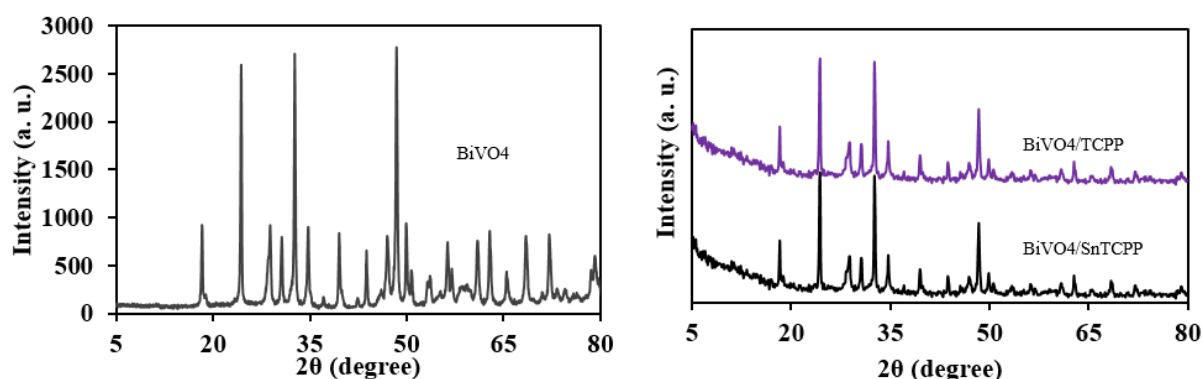
در این بخش فاز منوکلینیک-تتراگونال بیسموت وانادات (BiVO_4) سنتز شد. به جهت استفاده بهینه از نور مرئی می‌توان BiVO_4 را با ترکیبات فعال در ناحیه مرئی کامپوزیت کرد. حساس سازی با پورفیرین نیز به منظور بهره‌گیری بیشتر از نور خورشید و فعال‌تر نمودن ترکیب در نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. عملکرد فتوکاتالیزوری BiVO_4 و همچنین حساس سازی آن با ترکیبات پورفیرین برای تخریب آلاینده MO مورد بررسی قرار گرفت. برای شناسایی ترکیبات سنتز شده از تکنیک‌های FT-IR، UV-Vis DRS، XRD و تصاویر SEM استفاده شده است. بنابراین، وجود ترکیبات پورفیرین بر سطح BiVO_4 باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری آن می‌شود.

۱۲-۳- ترکیبات $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ ، $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ و BiVO_4

۱۲-۳-۱- شناسایی

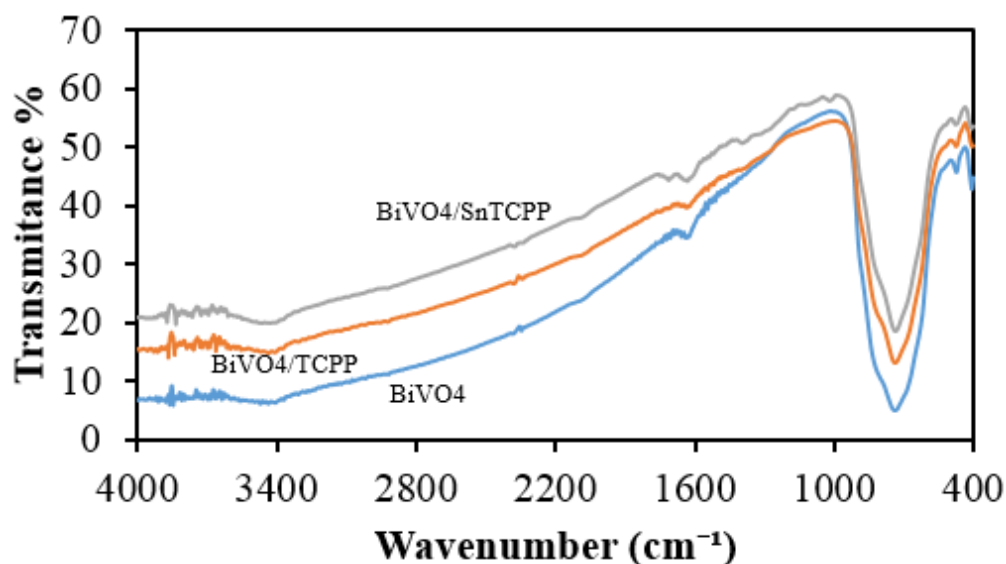
شکل ۳-۸۳ الگوی پراش اشعه‌ی ایکس BiVO_4 سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در 2θ در $6.8/48^\circ$ ، $6.5/48^\circ$ ، $6.2/88^\circ$ ، $6.1/76^\circ$ ، $5.8/24^\circ$ ، $5.6/56^\circ$ ، $5.6/36^\circ$ ، $5.3/64^\circ$ ، $5.3/24^\circ$ ، $5.0/76^\circ$ ، $4.9/96^\circ$ ، $4.8/48^\circ$ ، $4.3/47^\circ$ ، $3.9/6^\circ$ ، $3.4/8^\circ$ ، $3.2/72^\circ$ ، $3.0/72^\circ$ ، $2.8/92^\circ$ ، $2.4/44^\circ$ و $1.8/36^\circ$ درجه تشکیل BiVO_4 با فاز منوکلینیک-تتراگونال را تأیید می‌کنند. پیک $3.2/72^\circ$ و $2.4/44^\circ$ درجه مربوط به فاز تتراگونال که با کارت استاندارد JCPDS 14-0133 مطابقت دارد. پیک $2.8/92^\circ$ مربوط به فاز منوکلینیک که با کارت استاندارد JCPDS 14-0688 مطابقت دارد [۱۷۸].

الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ در شکل ۳-۸۳ نشان داده شده است، که در آن می‌توان نتیجه گرفت که تغییر قابل توجهی در الگوی XRD نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با BiVO_4 وجود ندارد. بنابراین، حساس‌سازی BiVO_4 با ترکیبات پورفیرین تأثیری در فاصله بین لایه‌ها و ساختار BiVO_4 ندارد.



شکل (۳-۸۳) الگوی XRD فتوکاتالیزورها $\text{BiVO}_4/\text{SnTCP}$ و BiVO_4/TCP .

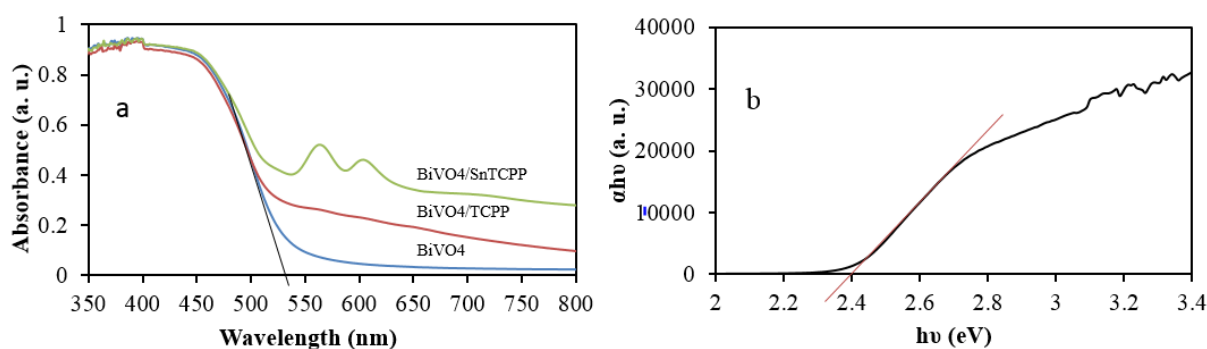
طیف FT-IR ترکیبات BiVO_4 ، BiVO_4/TCP و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCP}$ در شکل ۳-۸۴ نشان داده شده است. پیک مشخصه در 740 cm^{-1} برای این سه ترکیب مربوط به نوار جذبی ارتعاشات خمشی VO_4^{3-} می باشد [۱۷۹]. پس از تثبیت پورفیرین روی سطح BiVO_4 (شکل ۳-۸۴)، باند کششی C=O می تواند در cm^{-1} ۱۷۱۴ مشاهده شود. در طیف BiVO_4/TCP و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCP}$ پیک در 1549 cm^{-1} و 1608 cm^{-1} به ترتیب می توان به کشش C=C حلقه های بنزوئید اختصاص داد. همچنین، پیک مشخصه برای گروه C=O نشان می دهد که پورفیرین در سطح نانوذرات قرار دارد.



شکل (۳-۸۴) طیف FT-IR ترکیبات BiVO_4 ، BiVO_4/TCP و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCP}$.

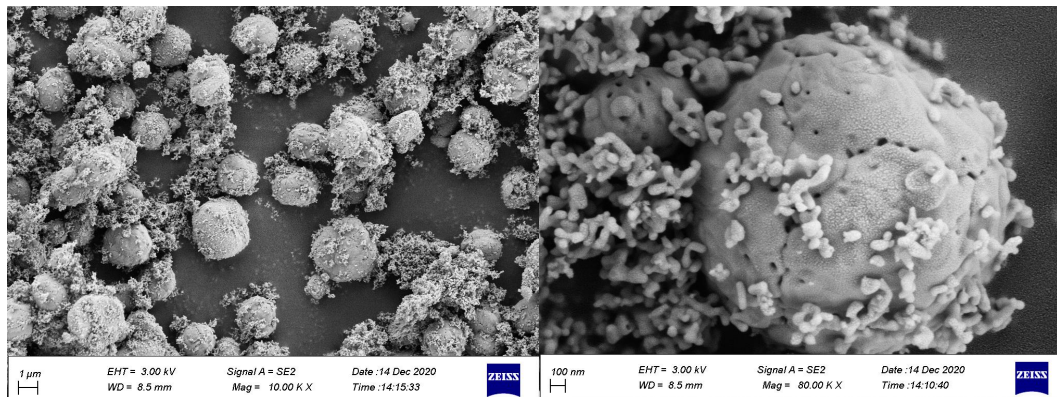
ساختار الکترونی و خاصیت جذب نوری نیمه هادی‌ها به عنوان عامل کلیدی در تعیین فعالیت فتوکاتالیزوری شناخته می‌شود. از آنجا که باند ظرفیت (VB) BiVO_4 از هیبرید اوربیتال $\text{Bi } 6s$ و $2p$ اتم O تشکیل شده است، درحالی‌که باند هدایت از اوربیتال $3d$ اتم V تشکیل شده است. بنابراین، انتقال بار هنگام تحریک نوری از اوربیتال‌های هیبریدی $\text{Bi } 6s$ و $2p$ اتم O به اوربیتال‌های $3d$ اتم V انجام می‌شود. به منظور بررسی ساختار الکترونی ترکیب BiVO_4 به دست آمده، طیف جذب اشعه ماورا بنفش برای آن اندازه‌گیری شد [۱۸۰].

آنالیز DRS ترکیب BiVO_4 در شکل ۳-۸۵ آورده شده است. همان‌گونه که در طیف مشاهده می‌شود، BiVO_4 جذب قوی در منطقه UV-Vis دارد که قسمت شیب‌دار طیف نشان می‌دهد جذب نور مرئی مربوط به انتقالات باند-گپ است. لبه جذبی BiVO_4 سنتز شده 535 nm نانومتر است. مقدار شکاف بین دو تراز ظرفیت و هدایت محاسبه شده از طریق رابطه‌ی تاوس برای BiVO_4 سنتز شده تقریباً 2.4 eV است. همانطور که از شکل مشخص می‌شود، با پورفیرین‌دار شدن، میزان جذب نیز به میزان قابل توجهی افزایش داشته است و باندهای Q قابل مشاهده است. نتایج مذکور مشخص می‌کنند که فرآیند حساس‌سازی با پورفیرین به میزان زیادی بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری BiVO_4 در نور مرئی مؤثر بوده است. شکل ۳(a)-۸۶ تصویر SEM فاز منوکلینیک-تتراگونال BiVO_4 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، محصول بدست آمده دارای موفولوژی نانوذره به صورت گوی‌های تجمع یافته می‌باشد. لازم به ذکر است که هر یک از این گوی‌ها از تجمع نانو ذرات حاصل شده است. تصاویر SEM ترکیبات $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ در شکل ۳(b, c)-۸۶ آورده شده است.

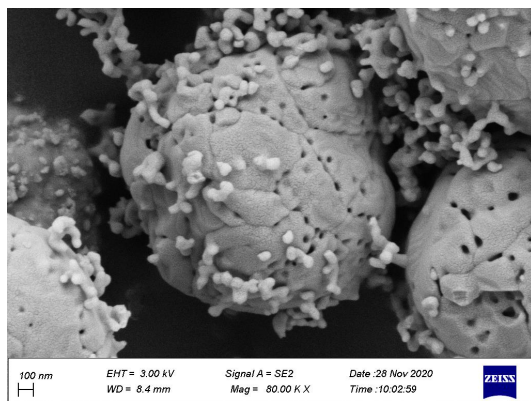


شکل (۳-۸۵) طیف DRS (a) BiVO_4 ، $\text{BiVO}_4/\text{TCPP}$ و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCPP}$ (c) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ BiVO_4 .

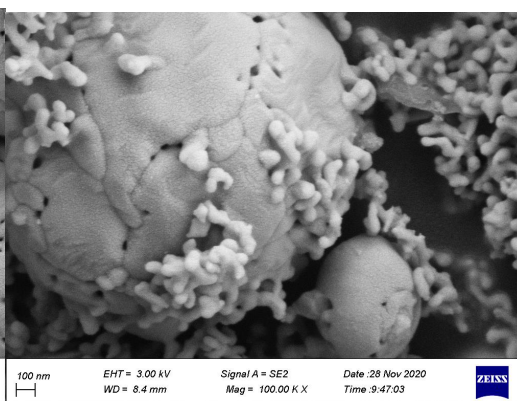
a



b



c



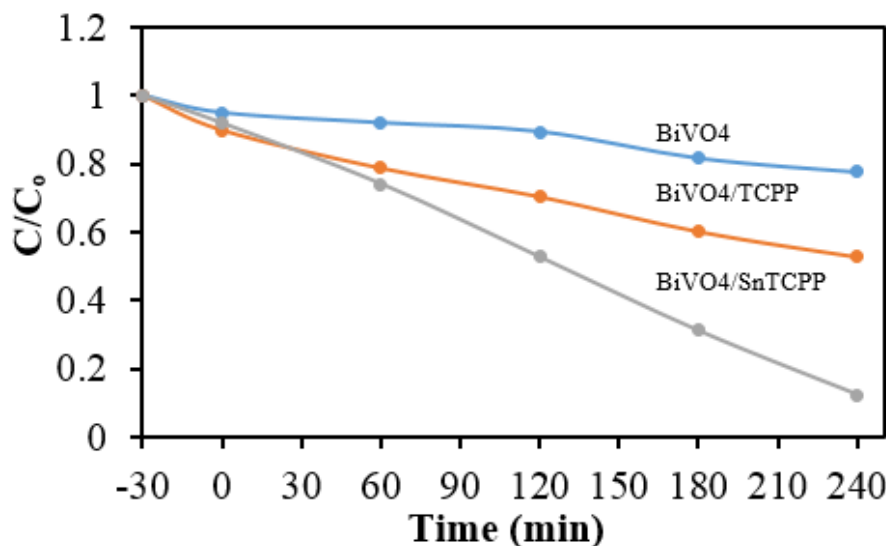
شکل (۳-۸۶) تصاویر SEM، (a) BiVO_4 ، (b) BiVO_4/TCP و (c) $\text{BiVO}_4/\text{SnTCCP}$.

۳-۱۲-۲- فعالیت فتوکاتالیزوری

برای ارزیابی عملکرد فتوکاتالیزوری ترکیب BiVO_4 و نانوکامپوزیت‌های BiVO_4/TCP و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCCP}$ تخریب نوری MO تحت تابش نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳-۸۷ راندمان فتوکاتالیزوری BiVO_4 ، BiVO_4/TCP و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCCP}$ را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، راندمان تخریب نوری MO برای فتوکاتالیزور $\text{BiVO}_4/\text{Porphyrin}$ در مقایسه با BiVO_4 افزایش می‌یابد. راندمان تخریب MO با فتوکاتالیزورهای BiVO_4 ، BiVO_4/TCP و $\text{BiVO}_4/\text{SnTCCP}$ به ترتیب در حدود ۲۲٪، ۴۷٪ و ۸۷٪ بود.

بنابراین، نانوکامپوزیت حساس شده با پورفیرین فلزی ($\text{BiVO}_4/\text{SnTCCP}$) بالاترین میزان فعالیت

فتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی را دارد، این نانوکامپوزیت در ۲۴۰ دقیقه ۸۷٪ رنگ MO را تخریب کرده است. بسیاری از عوامل از قبیل توانایی در جذب مولکول‌های آلاینده، توانایی جذب نور در ناحیه مرئی، و میزان جداسازی و انتقال الکترون-حفره‌های ایجاد شده در نور باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها می‌شود.



شکل (۳-۸۷) منحنی تغییرات سینتیکی غلظت متیل اورانژ برحسب زمان با ترکیبات

BiVO₄/SnTCPP و BiVO₄/TCPP، BiVO₄

فعالیت نوری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در حضور مقدار کمی پورفیرین بر روی BiVO₄ به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، درحالی‌که BiVO₄ خالص عملکرد فتوکاتالیزوری ضعیف‌تری دارد. بر اساس نتایج فتوکاتالیزوری، می‌توان فرضیه‌ای در مورد مکانیسم فتوکاتالیزوری ارائه داد. MO ابتدا با الکترون‌های تولید شده در نوار هدایت BiVO₄ تخریب می‌شود. الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت BiVO₄ می‌توانند تحریک شوند و تحت تابش نور مرئی به نوار هدایت منتقل شوند. گونه‌های اکسیداتیو رادیکال OH و حفره‌های تولید شده با نور می‌توانند متیل اورانژ را تخریب کنند. با این حال، سرعت بازترکیبی بالای حامل‌های تولید شده با نور منجر به فعالیت نوری پایین BiVO₄ خالص می‌شود. بعد از حساس سازی BiVO₄ با ترکیبات پورفیرینی، پورفیرین می‌تواند در ناحیه نورمرئی تحریک شود و انتقال بار مؤثر را در نمونه‌های کامپوزیت فراهم می‌کند. ذرات پورفیرین می‌توانند به عنوان تله یا دام اندازه‌های الکترون عمل کنند. واسطه پورفیرین ناپایدار به سرعت یک الکترون به ملکول‌های O₂ انتقال می‌دهند و دوباره پورفیرین حاصل می‌شود. در نتیجه اکسیداسیون و کاهش مراکز سطحی، اکسیداسیون MO و کاهش اکسیژن می‌تواند اتفاق بیفتد. پس از مهاجرت الکترون‌های برانگیخته، حفره‌ها هنوز در نوار ظرفیت BiVO₄ باقی می‌مانند. بنابراین، بازترکیبی

جفت‌های الکترون-حفره مهار شده و فعالیت فتوکاتالیزوری تا حد زیادی بهبود می‌بخشد.

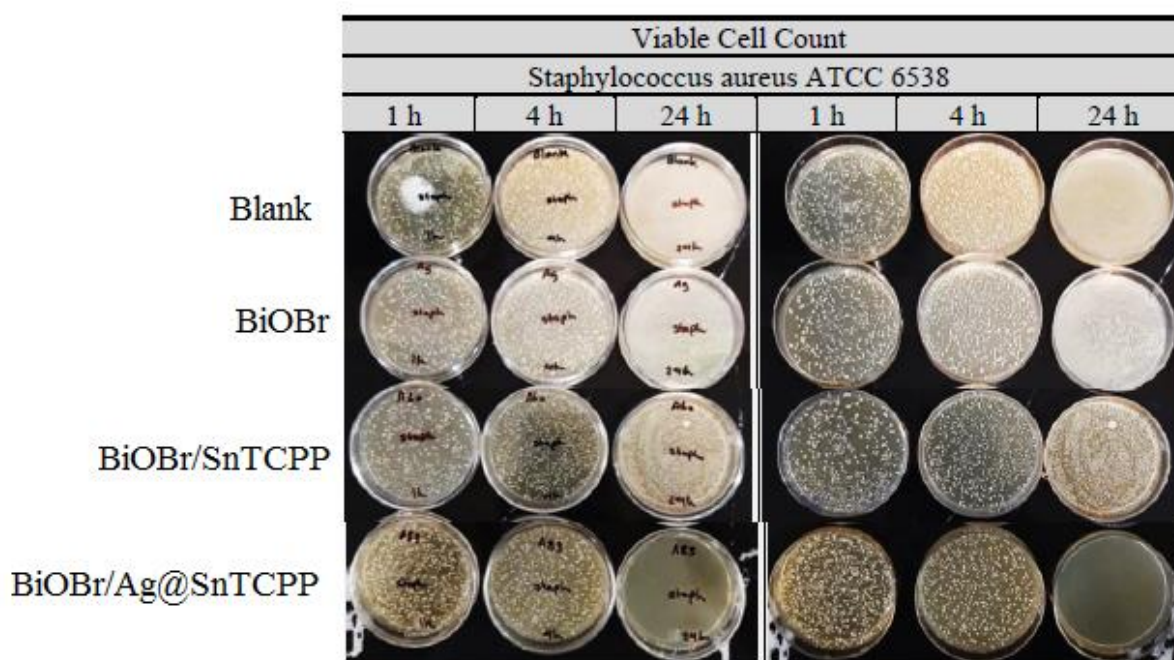
۳-۱۳- فعالیت ضد باکتری

در این بخش هدف تهیه یک فتوکاتالیزور نور مرئی کارآمد برای استفاده قابل ملاحظه از نور مرئی در غیرفعال سازی فتوکاتالیزوری باکتری‌ها است. به منظور استفاده مؤثر از نور مرئی در غیرفعال سازی فتوکاتالیزوی از ترکیبات BiOBr ، BiOBr/SnTCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP استفاده شد. نانوکامپوزیت BiOBr/Ag@SnTCPP بر روی شاخص گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس با فعالیت ضد باکتری بیشتر در مدت ۲۴ ساعت مشاهده شدند. همانطور که در جدول ۳-۵ نشان داده شده است فتوکاتالیزور BiOBr/Ag@SnTCPP ، $\text{LR}^3 (\text{Log}_{10})$ ، راندمان غیر فعال سازی باکتری BiOBr/Ag@SnTCPP ، بیشتر از ۹۹/۹ تحت تابش نور مرئی به مدت ۲۴ ساعت بود. عکس‌های غیرفعال سازی باکتری با فتوکاتالیزورها تحت تابش نور مرئی در شکل ۳-۸۸ نشان داده شده است. همانطور که در شکل نشان داده شد حضور فتوکاتالیزور BiOBr/Ag@SnTCPP میزان زیست پذیری باکتری را کاهش می‌دهد، که ثابت می‌کند این ترکیب دارای خواص ضد باکتریایی بالایی می‌باشد و می‌تواند در ۲۴ ساعت باکتری استافیلوکوکوس اورئوس را به طور کامل غیر فعال کند.

جدول (۳-۵) نتایج حاصل از غیر فعال سازی باکتری فتوکاتالیزورهای BiOBr، BiOBr/SnTCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP.

Microorganisms	☐ 1×10^4 CFU/ml		☒ 1×10^5 CFU/ml		☐ 1×10^6 CFU/ml	
Samples' Concentration	☐ 100%	☐ 50%	☐ 10%	☐ 10,000 ppm	☐ 15,000 ppm	☒ other
Bacterial Type	Gram Positive Bacteria باکتری گرم مثبت					
Strain	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538					
Time	Item	Blank	BiOBr	BiOBr/SnTCPP	BiOBr/Ag@SnTCPP	
1h	VC ¹ (CFU/ml)	1×10^5	9×10^4	9×10^4	9.5×10^4	
	RP ² (%)	-	10	10	<5	
	LR ³ (Log ₁₀)	-	0.046	0.046	0.022	
4h	VC ¹ (CFU/ml)	1×10^5	9×10^4	8×10^4	7×10^4	
	RP ² (%)	-	10	20	30	
	LR ³ (Log ₁₀)	-	0.046	0.097	0.155	
24h	VC ¹ (CFU/ml)	1×10^5	5×10^4	2×10^4	<10	
	RP ² (%)	-	50	80	>99.9	
	LR ³ (Log ₁₀)	-	0.301	0.699	>4	

1- Viable Count, 2- Reduction Percentage, 3- Logarithmic Reduction



شکل (۳-۸۸) عکس‌های باکتری تنها و باکتری در حضور ترکیبات BiOBr، BiOBr/SnTCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP تحت تابش نور مرئی به مدت ۶۰، ۲۴۰ دقیقه و ۲۴ ساعت.

۳-۱۴- نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۳-۱۴-۱- جمع بندی

(۱) به منظور بهبود کارایی نور مرئی فتوکاتالیزور BiOBr برای فعالیت فتوکاتالیزوری آن، با حساس کننده نوری کمپلکس قلع پورفیرین (SnTCPP) عاملدار شد. فتوکاتالیزور جدید BiOBr/SnTCPP با موفقیت از طریق یک روش ساده تهیه شد. BiOBr/SnTCP فعالیت فتوکاتالیزوری عالی نسبت به BiOBr در تخریب فتوکاتالیزوری MO، RhB و DCP نشان داد. با یک لامپ با شدت پایین (۵ وات)، بازده تخریب برای آلاینده‌های رنگی مورد مطالعه در حدود ۶۰ تا ۸۰ درصد پس از ۲۴۰ دقیقه تابش نشان داد. این فتوکاتالیزور علاوه بر بازده تخریب نوری بالاتر نسبت به BiOBr خالص، همچنین دارای پایداری نوری عالی برای تخریب تحت تابش نور مرئی بود. همچنین حساسیت BiOBr با SnTCPP حدود ۵۰ درصد در تخریب نوری نسبت به BiOBr (۳۸٪) افزایش یافت. این به این دلیل است که سطح انرژی SnTCPP برانگیخته و CB ترکیب BiOBr به درستی همپوشانی دارند، که منجر به کاهش بازترکیب جفت الکترون-حفره می‌شود و در نتیجه راندمان تخریب نوری را ارتقا می‌دهد. نتایج بیان کرد که MO توسط گونه‌های هیدروکسیل فعال و رادیکال‌های آنیون سوپراکسید تخریب می‌شود.

(۲) نانوکامپوزیت سه جزیی BiOBr/BiOCl/PANI با یک روش ساده سنتز شد. فعالیت‌های فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های BiOBr با PANI بررسی شد. هدف اصلی این کار، بهبود فعالیت فتوکاتالیزوری نمونه BiOBr با ترکیب PANI است. ترکیب BiOBr/BiOCl/PANI فعالیت فتوکاتالیزوری بهتری برای تخریب MO تحت تابش نور مرئی نشان داد. عملکرد فتوکاتالیزوری بسیار افزایش یافته و بهترین بازده فتوکاتالیزوری ترکیب BiOBr/BiOCl/PANI حدود ۲/۵ برابر BiOBr خالص است. همچنین، فعالیت‌های فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت بهینه برای تخریب RhB و تخریب DCP بررسی شدند. می‌توان افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت را به حساس شدن BiOBr با PANI و کم شدن بازترکیب الکترون-حفره تولید شده در فرآیند فتوکاتالیزوری نسبت داد. همچنین اثر هم افزایی بین BiOBr و PANI دارای یک نقش حیاتی در افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری دارد. برای تأیید بیشتر نتایج فوق و بهبود راندمان جداسازی بار، EIS اندازه‌گیری شده است. علاوه بر این، BiOXs و PANI می‌توانند جداسازی بار فتوتولید شده را افزایش دهند، بازترکیبی آن‌ها را به تعویق انداخته و جریان نوری را بیشتر کنند. همچنین، پوشش فتوکاتالیزور در

سطح استیل دارای خواص خود تمیز شوندگی عالی است. تخریب نوری MO با استیل پوشش داده شده با BiOBr/BiOCl/PANI پس از تابش نور مرئی افزایش یافت که بازده تخریب آن در ۲۴۰ دقیقه ۸۰٪ به دست آمد.

۳) فتوکاتالیزورهای BPT و BPST با موفقیت با یک روش ساده سنتز شدند. فعالیت فتوکاتالیزوری فتوکاتالیزورهای سنتز شده برای تخریب MO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تخریب نوری نشان داد که فتوکاتالیزورهای BPT و BPST تحت تابش نور مرئی در مدت ۱۰ دقیقه فعالیت فتوکاتالیزوری عالی از خود نشان دادند. پایداری و عملکرد بازیابی این نانوکامپوزیت‌ها با افزایش پورفیرین در BP بیشتر بهبود یافتند. نتایج نشان داد که BP@porphyrin می‌تواند جایگزینی ایده آل برای الکترودهای رسانای معمولی مبتنی بر پلیمر و اکسیدهای فلزی برای ساخت ابرخازن‌ها باشد. برای ارزیابی عملکرد تست خود تمیز شوندگی این ترکیبات از سیمان (سیمان-BPT و سیمان-BPST) استفاده شده است که MO به عنوان یک آلاینده آلی تحت تابش نور مرئی انتخاب شد. تخریب MO با فتوکاتالیزورهای سیمان-BPT و سیمان-BPST به ترتیب در ۱۲۰ دقیقه ۹۱٪ و ۹۵٪ راندمان را نشان دادند.

برای ارزیابی فعالیت نوری ترکیبات تهیه شده، پاسخ‌های جریان نوری الکترودهای BiOBr خالص، نانوکامپوزیت‌های BP، BPS و BPST تحت تابش نور مرئی اندازه‌گیری شد. نانوصفحه‌های BiOBr جریان نوری کمتری را در مقایسه با نانوکامپوزیت BP به نمایش گذاشت، زیرا نمی‌تواند نور مرئی حاصل از شکاف انرژی بزرگتر را جذب کند در نانوکامپوزیت اصلاح شده با PANI. افزایش جریان نوری مشاهده شد، که نشان دهنده افزایش بازده جداسازی e^-h^+ ‌های تولید شده با نور به دلیل تعامل الکترونیکی بین BiOBr و نانوذرات PANI است. در مقایسه با الکترودهای BiOBr خالص، BPT و BPST چند برابر افزایش شدت جریان نوری را به نمایش می‌گذارند، که نشان دهنده اثر هم افزایی بین PANI، BiOBr و حساس‌کننده پورفیرین در این فتوکاتالیزورها است. بنابراین، حساس‌کننده پورفیرین، به طور قابل توجهی، بر تولید جریان نوری الکترودهای اصلاح شده تأثیر می‌گذارد.

۴) نانوکامپوزیت یکنواخت BiOBr/Ag از طریق یک روش آسان و متعاقباً یک روش احیا تهیه شد. نانوکامپوزیت BiOBr/Ag جذب نسبتاً بالایی را در ناحیه نور مرئی نشان داد و نقش مهمی در واکنش فتوکاتالیزوری ایفا کرد. نانوکامپوزیت BiOBr/Ag فعالیت بهتری نسبت به BiOBr خالص در تخریب آلاینده‌های آلی نشان داد. بازده تخریب آلاینده‌های آلی MO، DCP و RhB تحت تابش نور مرئی در محدوده ۶۰٪-۷۶٪ بوده، و مطابق آزمایش‌های دام انداز الکترون و حفره، تخریب نوری MO از طریق مکانیسم حفره‌ها انجام می‌شود، h^+ به عنوان گونه فعال اصلی برای تخریب نوری MO تعیین شد. الکترون-های تولید شده با نانوصفحه‌های BiOBr می‌توانند به طور مؤثر با نانوذرات نقره به دام افتند. بنابراین، در

نانوکامپوزیت BiOBr/Ag، انتقال بار بهبود یافته و از بازترکیبی الکترون-حفره‌ها جلوگیری می‌کند. همچنین الکترون‌های موجود در نانوذرات نقره با O_2 موجود در محیط واکنش داده و $O_2^{\cdot-}$ تولید می‌کند. از طرف دیگر، حفره‌های تولید شده با نور بر روی سطح BiOBr با مولکول‌های H_2O موجود در محیط برای تولید رادیکال‌های OH واکنش می‌دهند و باعث تخریب آلاینده می‌شوند. بنابراین، نیمه هادی‌های دوپ شده با فلز واسطه را می‌توان برای حذف اجزای آلی و معدنی از آب و هوا استفاده کرد، زیرا دارای ویژگی‌های جذابی همانند فعالیت زیاد، غیر سمی بودن و هزینه کم است.

۵) فتوکاتالیزورهای BiOBr/Ag@TCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP با یک روش ساده با موفقیت طراحی و سنتز شدند. این فتوکاتالیزورها با استفاده از روش‌های طیف سنجی شناسایی شدند. فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات سنتز شده برای تخریب MO تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. وجود Ag می‌تواند باعث کاهش شکاف انرژی BiOBr و افزایش جذب در محدوده نور مرئی شود. علاوه بر این، نانوذرات Ag می‌توانند به عنوان تله‌های الکترونی برای بهبود جداسازی e^-h^+ عمل کرده و سرعت بازترکیبی جفت‌های e^-h^+ را کاهش دهند، و سپس بازده فتوکاتالیزوری را افزایش دهند. به منظور بهره‌برداری بهینه از نور مرئی، در این رساله نانوکامپوزیت BiOBr/Ag تهیه شده با مقدار بهینه Ag برای اولین بار با ترکیبات پورفیرین و کمپلکس فلزی آن حساس شد که پورفیرین به عنوان جاذب نور و عامل تزریق الکترون عمل می‌نماید. این ترکیب به واسطه نوارهای قوی در طیف UV-Vis، قادر به جذب قوی نور و برانگیختگی بوده و الکترون تهییج شده، به نیمه‌هادی منتقل می‌شود. بنابراین، BiOBr/Ag@SnTCPP بالاترین فعالیت نوری در بین نمونه‌های حساس شده نوری داشته است که ۲/۵ برابر نانوصفحه‌های BiOBr است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فتوکاتالیزور می‌تواند به طور مؤثر جدایی جفت‌های e^-h^+ را تقویت کند. بنابراین، حساس‌سازی نانوکامپوزیت BiOBr/Ag با پورفیرین باعث بهبود راندمان فتوکاتالیزوری شد.

نتیجه کلی:

تجزیه فتوکاتالیزوری آلاینده‌های آلی با استفاده از نیمه‌هادی‌ها راهی بالقوه در حل مسائل زیست محیطی است. در فرآیندهای فتوکاتالیزوری باز ترکیب الکترون-حفره تولید شده توسط نور که به میزان زیادی کارایی فرآیند فتوکاتالیزوری را تحت تأثیر قرار می‌دهد و میزان کارایی فتوکاتالیزور تحت تابش نور مرئی مهم می‌باشند. ضروری است که بازترکیبی گونه‌های الکترون-حفره در نیمه‌هادی‌ها توسط ساختارهای نیمه-هادی کمک کننده الکترون مولکولی یا ماتریس‌های انتقال الکترون کارآمد، به عنوان مثال مواد پلیمری و کربنی، به تعویق بیفتد. از این رو در این رساله ترکیبات فتوکاتالیزوری کارآمد در نور مرئی سنتز شدند. در این رساله هدف دستیابی به اکسیدهای فلزی بر پایه بیسموت و بهره بردن از آن‌ها در کامپوزیت کردن

با پلیمر هادی (PANI) و در نهایت حساس سازی با ترکیبات پورفیرینی بوده است. بنابراین، مجموعه‌ای از نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های اصلاح شده بر پایه بیسموت اکسی برمید سنتز شدند و جهت ارزیابی فعالیت فتوکاتالیزوری، در تخریب آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا، این فتوکاتالیزورها با استفاده از روش‌های طیف سنجی شناسایی شدند و در ادامه برای ارزیابی فعالیت نوری نانوصفحه‌های BiOBr، نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های اصلاح شده بر پایه BiOBr، فعالیت فتوکاتالیزوری برای تخریب نوری رنگ‌های آلی در محلول آبی تحت تابش نور مرئی بررسی شدند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت‌ها دارای فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به نانوصفحه‌های BiOBr خالص هستند.

پس از آنکه ترکیبات با پورفیرین حساس (کامپوزیت) می‌شوند نوار شکاف آن‌ها کاهش یافته و فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها افزایش می‌یابد. همچنین وجود ترکیبات پورفیرین بر سطح ترکیبات باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شود. زمانی که پورفیرین جذب شده در سطح ترکیبات تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد، در اثر برهم‌کنش با نور برانگیخته شده، الکترون را به نوار هدایت انتقال می‌دهد، که باعث کاهش مولکول اکسیژن جذب شده در سطح به رادیکال اکسیژن می‌گردد. در نهایت به رادیکال هیدروکسید و H_2O_2 تبدیل می‌شود، و در نهایت باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شود. پورفیرین‌های فلزی نسبت به خود پورفیرین‌ها حساس کننده نوری بهتری هستند، این نیز بدلیل الکترون پر اربیتال d فلز مرکزی است (در این گزارش از فلز Sn بدلیل داشتن اوربیتال d پر از الکترون (d^{10}) استفاده شده است).

بطور کلی، در فتوکاتالیزورهای تهیه شده، مولکول‌های پورفیرین قادر به انتقال بار در ساختار می‌باشند. چرا که اتم فلز در پورفیرین‌های فلزی به وسیله چهار اتم اکسیژن کربوکسیلات متصل می‌شود. بنابراین، اتم‌های اکسیژن با اربیتال d فلز ارتباط برقرار می‌کند و باعث ترویج حرکت بار در طول ساختار می‌شوند. پورفیرین‌ها به عنوان واحدهای دارای توانایی جذب فوتون، به دلیل نوارهای جذب قوی خود هستند.

نتایج نوری نشان داد که نانوکامپوزیت سه جزیی BiOBr/BiOCl/PANI، در نتیجه بازترکیبی کمتر جفت-های الکترون-حفره نسبت به BiOBr و نانوکامپوزیت PANI/BiOBr، فعالیت نوری بالایی دارد. PANI با ساختار مزدوج شده و هدایت الکتریکی برتر به عنوان پذیرنده الکترون عمل می‌کند و به طور مؤثری از بازترکیبی بار جلوگیری می‌کند. پاسخ جریان نوری BiOBr، نانوکامپوزیت‌های BP، BPT و BPST مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری جریان نوری نشان داد که نانوکامپوزیت BPST دارای فعالیت نوری بالاتری است.

آزمایش ضدباکتریایی BiOBr، BiOBr/SnTCPP و BiOBr/Ag@SnTCPP برای غیرفعال سازی باکتری-ها تحت تابش نور مرئی فعالیت نسبتاً خوبی نشان دادند، فعالیت ضد باکتریایی پس از حساس شدن با ترکیب پورفیرین افزایش می‌یابد. در فتوکاتالیزور حساس شده با SnTCPP، SnTCPP به عنوان عامل جذب

نور عمل می‌کند. SnTCPP الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده با نور را ایجاد می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که اثر اتصال بین حساسیت سازی پورفیرین و ترکیب BiOBr با Ag باعث افزایش فعالیت ضدباکتریایی فتوکاتالیزور می‌شود.

نتایج فعالیت نوری ترکیبات سنتز شده در تخریب آلاینده MO به طور خلاصه در جدول ۳-۶ جمع آوری شده است. با توجه به نتایج، مشاهده شد که همه نانوکامپوزیت‌های سنتز شده عملکرد فتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به BiOBr خالص دارند. علاوه بر این، مکانیسم فتوکاتالیزوری احتمالی بر روی نانوکامپوزیت‌ها نیز از طریق آزمایش‌های دام انداختن رادیکال‌ها و حفره‌ها مورد بحث قرار گرفت.

جدول (۳-۶) تخریب آلاینده MO با فتوکاتالیزورهای تهیه شده در این رساله.

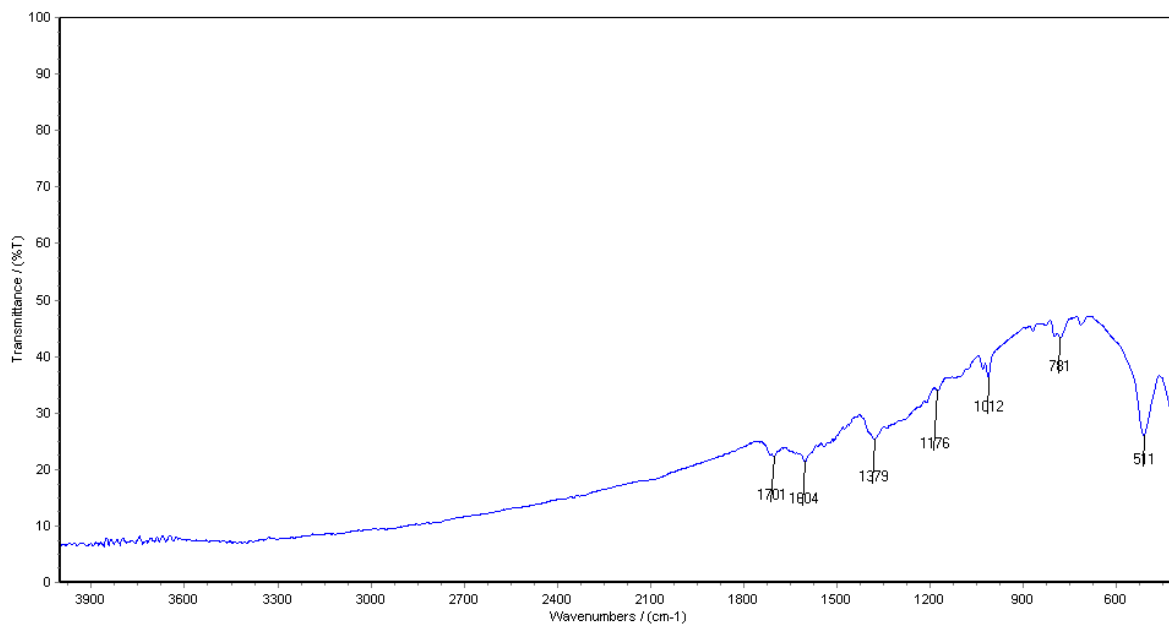
درصد تخریب (۲۴۰ دقیقه)	ترکیب	درصد تخریب (۲۴۰ دقیقه)	ترکیب
۹۵ (۱۰ دقیقه)	BP@TCPP	۳۸	BiOBr
۹۶ (۱۰ دقیقه)	BP@SnTCPP	۷۸	BiOBr/SnTCPP
۹۶	BP/Ag	۴۸	BiOBr/iTCPP
۹۸ (۵ دقیقه)	BP/Ag@TCPP	۷۸	BiOBr/itTCPP
۹۰ (۷ دقیقه)	BP/Ag@SnTCPP	۶۱	BiOBr/Ag
۲۲	BiVO ₄	۸۰	BiOBr/Ag@TCPP
۴۷	BiVO ₄ /TCPP	۹۵	BiOBr/Ag@SnTCPP
۸۷	BiVO ₄ /SnTCPP	۸۹	BiOBr/BiOCl/PANI (BP)

۳-۱۴-۲- پیشنهادات

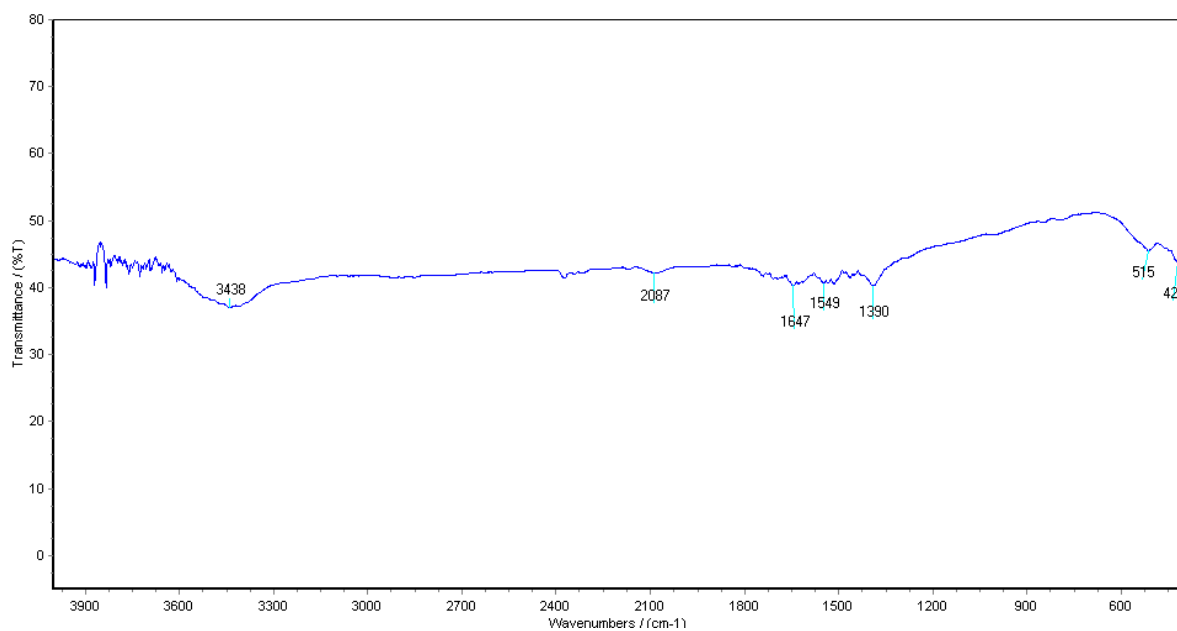
در انتها با توجه به کارهای انجام گرفته شده و نتایج حاصل در این گزارش پیشنهادات زیر جهت تکمیل و ادامه‌ی کار در آینده ارائه می‌گردد.

- بررسی نحوه کاربرد و اثر پارامترهای مختلف در فرآیند سنتز برای دستیابی به مورفولوژی‌های جدیدتر و مساحت سطح بالاتر و مطالعه اثرات آنها در فعالیت نوری ساختارهای بدست آمده.
- استفاده از نیم رساناهای TiO_2 , ZnO یا ترکیبی از آنها برای کامپوزیت کردن با بیسموت اکسی هالیدها.
- بررسی عملکرد فتوکاتالیزورهای سنتز شده در حسگر گازی (H_2S , H_2 , O_2 , CO_2 , CO , NH_3) و حسگر یونی (Hg(II)).
- استفاده از دیگر ترکیبات فعال (فتالوسیانین، پورفیرین با گروه‌های جانبی دیگر) در ناحیه مرئی برای کامپوزیت کردن با بیسموت اکسی هالیدها.
- بررسی عملکرد فتوکاتالیزورهای سنتز شده در تخریب سایر آلاینده‌های آلی (مالاشیت گرین، متیلن بلو و غیره) و آنتی بیوتیک‌ها (سولفادین، سیپروفلوکساسین، نورفلوکساسین).
- طراحی سلول‌های خورشیدی بر پایه‌ی این ترکیبات به عنوان تولید الکترون.
- حساس سازی با پورفیرین‌های دارای گروه عاملی مختلف، همچنین بررسی کاربردهای مختلف همانند تولید هیدروژن.

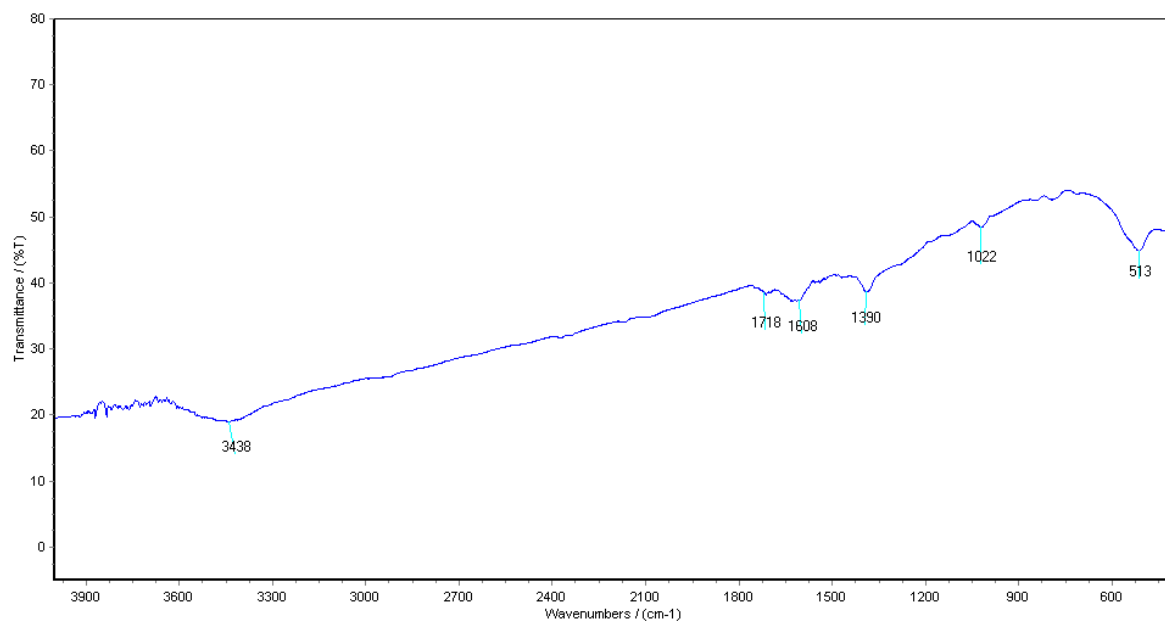
پیوست‌ها



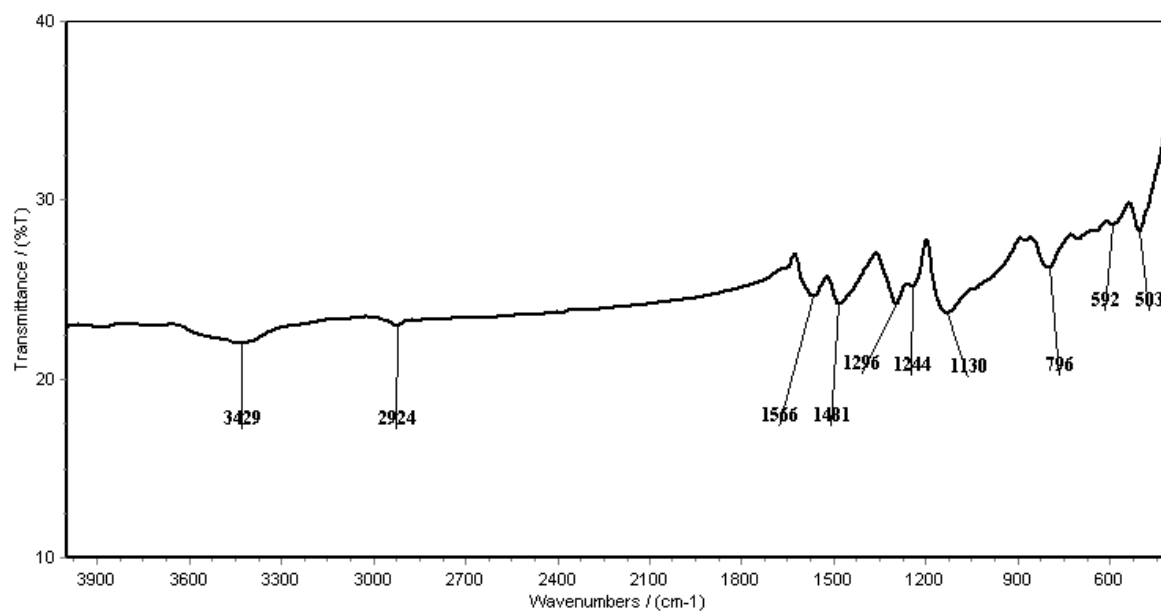
طیف FT-IR ترکیب BiOBr/SnTCPP



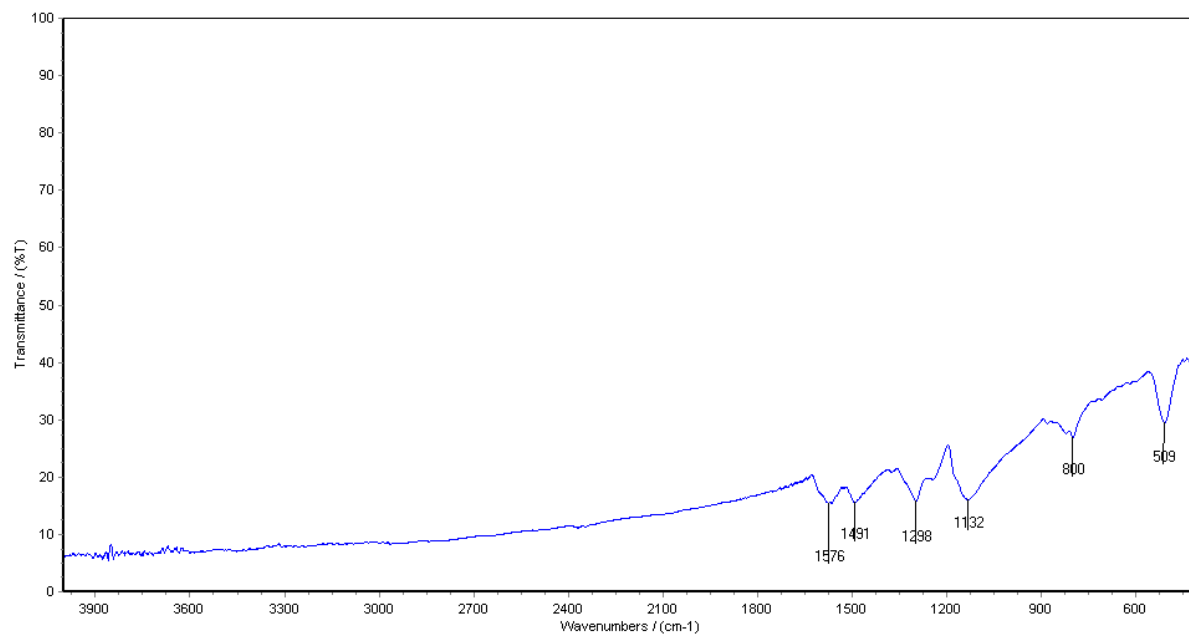
طیف FT-IR ترکیب BiOBr/Ag@TCPP



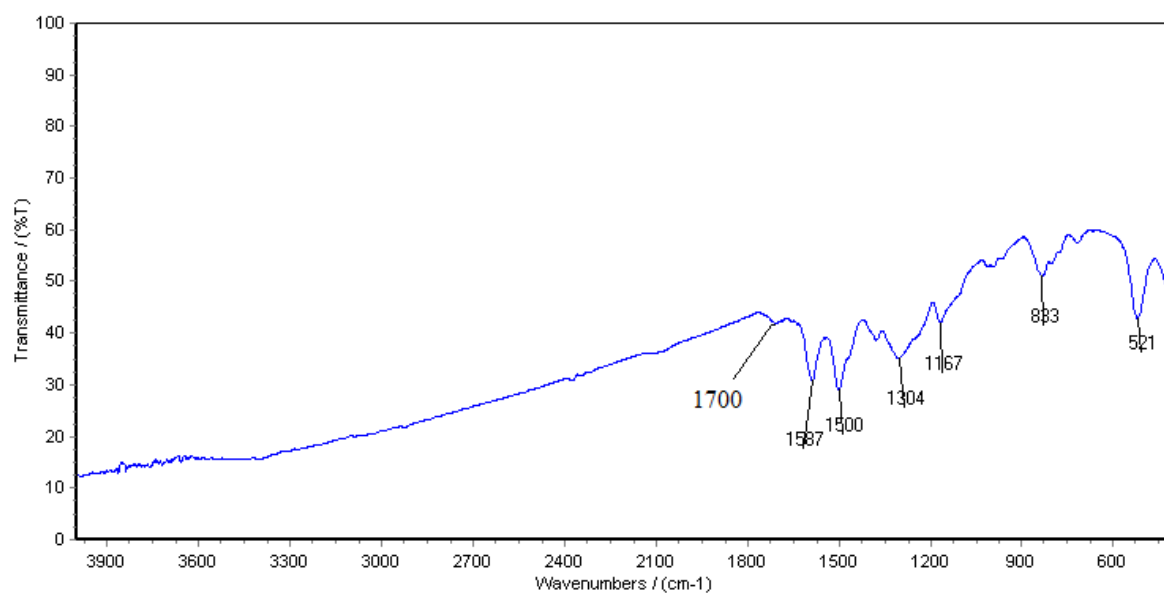
طیف FT-IR ترکیب BiOBr/Ag@SnTCPP



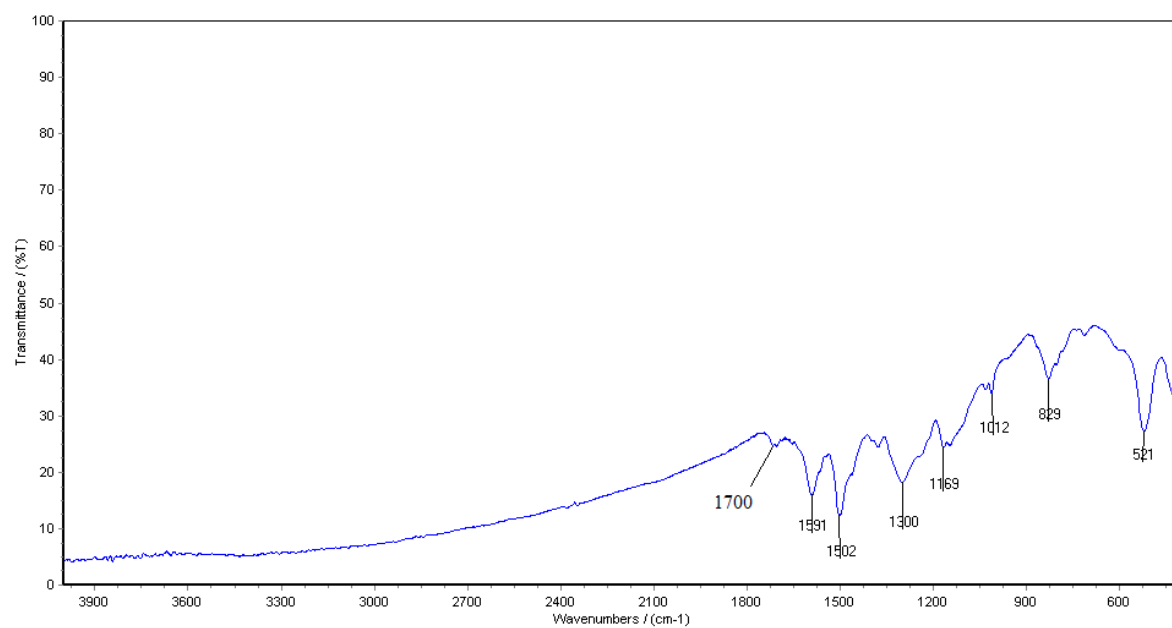
طیف FT-IR ترکیب PANI



طیف FT-IR نانوکامپوزیت سه جزئی BiOBr/BiOCl/PANI (BP)



طیف FT-IR نانوکامپوزیت BPT



طیف FT-IR نانوکامپوزیت BPST.

منابع و مأخذ

- [1] Diaz-Urbe, C. E., and Miranda, J. (2014). Photo-Fenton oxidation of phenol with Fe (III)-tetra-4-carboxyphenylporphyrin/SiO₂ assisted with visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 294, 75-80.
- [2] Diaz-Urbe, C., Vallejo, W., and Ramos, W. (2014). Methylene blue photocatalytic mineralization under visible irradiation on TiO₂ thin films doped with chromium. *Applied surface science*, 319, 121-127.
- [3] Rahimi, R., Yaghoubi-Berijani, M., Zargari, S., Rabbani, M., and Shariatnia, S. (2016). SnTCPP-modified ZnO nanorods prepared via a simple co-precipitation method: Application as a new photocatalyst for photodegradation and photoreduction processes. *Research on Chemical Intermediates*, 42(5), 4697-4714.
- [4] Wang, Q., Hui, J., Li, J., Cai, Y., Yin, S., Wang, F., and Su, B. (2013). Photodegradation of methyl orange with PANI-modified BiOCl photocatalyst under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 283, 577-583.
- [5] Entezari, F., and Niknahad, A. (2020). Synthesis of a new Fe₃O₄ modified with CuV₂O₆ nanocomposite and application as a high performance photocatalyst in photodegradation of methylene blue. *J. of Applied Chemistry*. In Persian. 15(54), 113.
- [6] Meng, X., and Zhang, Z. (2016). Bismuth-based photocatalytic semiconductors: introduction, challenges and possible approaches. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 533-549.
- [7] Wenderich, K., and Mul, G. (2016). Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review. *Chemical reviews*, 116(23), 14587-14619.
- [8] Meng, X., Li, Z., Chen, J., Xie, H., and Zhang, Z. (2018). Enhanced visible light-induced photocatalytic activity of surface-modified BiOBr with Pd nanoparticles. *Applied Surface Science*, 433, 76-87.
- [9] Wu, Y., Xu, F., Guo, D., Gao, Z., Wu, D., and Jiang, K. (2013). Synthesis of ZnO/CdSe hierarchical heterostructure with improved visible photocatalytic efficiency. *Applied surface science*, 274, 39-44.
- [10] Leary, R., and Westwood, A. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 49(3), 741-772.
- [11] Bannister, F. A. (1935). The crystal-structure of the bismuth oxyhalides. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, 24(149), 49-58.
- [12] Zhang, K. L., Liu, C. M., Huang, F. Q., Zheng, C., and Wang, W. D. (2006). Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(3-4), 125-129.
- [13] Zhang, L., Wang, W., Sun, S., Jiang, D., and Gao, E. (2015). Selective transport of electron and hole among {0 0 1} and {1 1 0} facets of BiOCl for pure water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 470-474.
- [14] Ye, L., Zan, L., Tian, L., Peng, T., and Zhang, J. (2011). The {001} facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets. *Chemical Communications*, 47(24), 6951-6953.
- [15] Song, G., Wu, X., Xin, F., and Yin, X. (2017). ZnFe₂O₄ deposited on BiOCl with exposed (001) and (010) facets for photocatalytic reduction of CO₂ in cyclohexanol. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 11(2), 197-204.
- [16] Tan, C., Zhu, G., Hojamberdiev, M., Okada, K., Liang, J., Luo, X., Liu, P. and Liu, Y. (2014). Co₃O₄ nanoparticles-loaded BiOCl nanoplates with the dominant {001} facets: efficient photodegradation of organic dyes under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152, 425-436.
- [17] Ye, L., Chen, J., Tian, L., Liu, J., Peng, T., Deng, K., and Zan, L. (2013). BiOI thin film via chemical vapor transport: photocatalytic activity, durability, selectivity and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130, 1-7.

- [18] Li, J., Zhang, L., Li, Y., and Yu, Y. (2014). Synthesis and internal electric field dependent photoreactivity of Bi_3O_4 Cl single-crystalline nanosheets with high {001} facet exposure percentages. *Nanoscale*, 6(1), 167-171.
- [19] Di, J., Xia, J., Ge, Y., Xu, L., Xu, H., He, M., Zhang, Q. and Li, H. (2014). Reactable ionic liquid-assisted rapid synthesis of BiOI hollow microspheres at room temperature with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38), 15864-15874.
- [20] Xia, J., Zhang, J., Yin, S., Li, H., Xu, H., Xu, L., and Zhang, Q. (2013). Advanced visible light photocatalytic properties of BiOCl micro/nanospheres synthesized via reactable ionic liquids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(2), 298-304.
- [21] Zhang, X., Ai, Z., Jia, F., and Zhang, L. (2008). Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X= Cl, Br, I) nanoplate microspheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(3), 747-753.
- [22] Ahern, J. C., Fairchild, R., Thomas, J. S., Carr, J., and Patterson, H. H. (2015). Characterization of BiOX compounds as photocatalysts for the degradation of pharmaceuticals in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 229-238.
- [23] Wang, G., Luo, X., Huang, Y., Kuang, A., Yuan, H., and Chen, H. (2016). BiOX/BiOY (X, Y= F, Cl, Br, I) superlattices for visible light photocatalysis applications. *RSC advances*, 6(94), 91508-91516.
- [24] Song, J., Wang, B., Guo, X., Wang, R., and Dong, Z. (2016). Hierarchical nanostructured 3D flowerlike BiOX particles with excellent visible-light photocatalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(8), 1-11.
- [25] Liu, Y., Xu, J., Wang, L., Zhang, H., Xu, P., Duan, X., Sun, H. and Wang, S. (2017). Three-dimensional BiOI/BiOX (X= Cl or Br) nanohybrids for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Nanomaterials*, 7(3), 64.
- [26] Feng, Y., Liu, C., Chen, J., Che, H., Xiao, L., Gu, W., and Shi, W. (2016). Facile synthesis of BiOI/CdWO₄ p-n junctions: enhanced photocatalytic activities and photoelectrochemistry. *RSC advances*, 6(44), 38290-38299.
- [27] Sfaelou, S., Raptis, D., Dracopoulos, V., and Lianos, P. (2015). BiOI solar cells. *RSC advances*, 5(116), 95813-95816.
- [28] Wu, D., Ye, L., Yip, H. Y., and Wong, P. K. (2017). Organic-free synthesis of {001} facet dominated BiOBr nanosheets for selective photoreduction of CO₂ to CO. *Catalysis Science and Technology*, 7(1), 265-271.
- [29] Jin, J., Wang, Y., and He, T. (2015). Preparation of thickness-tunable BiOCl nanosheets with high photocatalytic activity for photoreduction of CO₂. *RSC advances*, 5(121), 100244-100250.
- [30] Li, H., Shang, J., Ai, Z., and Zhang, L. (2015). Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} facets. *Journal of the American Chemical Society*, 137(19), 6393-6399.
- [31] Cheng, H., Huang, B., Wang, P., Wang, Z., Lou, Z., Wang, J., Qin, X., Zhang, X. and Dai, Y. (2011). In situ ion exchange synthesis of the novel Ag/AgBr/BiOBr hybrid with highly efficient decontamination of pollutants. *Chemical Communications*, 47(25), 7054-7056.
- [32] Dong, F., Xiong, T., Yan, S., Wang, H., Sun, Y., Zhang, Y., Huang, H. and Wu, Z. (2016). Facets and defects cooperatively promote visible light plasmonic photocatalysis with Bi nanowires@BiOCl nanosheets. *Journal of Catalysis*, 344, 401-410.
- [33] Ai, Z., Ho, W., Lee, S., and Zhang, L. (2009). Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light. *Environmental science and technology*, 43(11), 4143-4150.

- [34] Xu, H., Wu, Z., Ding, M., and Gao, X. (2017). Microwave-assisted synthesis of flower-like BN/BiOCl composites for photocatalytic Cr (VI) reduction upon visible-light irradiation. *Materials and Design*, 114, 129-138.
- [35] Shang, J., Hao, W., Lv, X., Wang, T., Wang, X., Du, Y., Dou, S., Xie, T., Wang, D. and Wang, J. (2014). Bismuth oxybromide with reasonable photocatalytic reduction activity under visible light. *Acs Catalysis*, 4(3), 954-961.
- [36] Xu, L., He, F., Wang, C., Gai, S., Gulzar, A., Yang, D., Zhong, C. and Yang, P. (2017). Lanthanide-doped bismuth oxobromide nanosheets for self-activated photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(39), 7939-7948.
- [37] Yu, Y., Cao, C., Liu, H., Li, P., Wei, F., Jiang, Y., and Song, W. (2014). A Bi/BiOCl heterojunction photocatalyst with enhanced electron-hole separation and excellent visible light photodegrading activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(6), 1677-1681.
- [38] Jia, X., Cao, J., Lin, H., Zhang, M., Guo, X., and Chen, S. (2017). Transforming type-I to type-II heterostructure photocatalyst via energy band engineering: a case study of I-BiOCl/I-BiOBr. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 505-514.
- [39] Ye, L., Su, Y., Jin, X., Xie, H., and Zhang, C. (2014). Recent advances in BiOX (X= Cl, Br and I) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms. *Environmental Science: Nano*, 1(2), 90-112.
- [40] Di, J., Xia, J., Ji, M., Wang, B., Yin, S., Zhang, Q., Chen, Z. and Li, H. (2016). Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight. *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 254-262.
- [41] Oller, I., Malato, S., and Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- [42] Peng, H., Chan, C. K., Meister, S., Zhang, X. F., and Cui, Y. (2009). Shape evolution of layer-structured bismuth oxychloride nanostructures via low-temperature chemical vapor transport. *Chemistry of Materials*, 21(2), 247-252.
- [43] Zhang, J., Shi, F., Lin, J., Chen, D., Gao, J., Huang, Z., Ding, X. and Tang, C. (2008). Self-assembled 3-D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst. *Chemistry of Materials*, 20(9), 2937-2941.
- [44] Wei, P. Y. Q. G. L. (2009). Bismuth oxyhalide compounds as photocatalysts. *Progress in Chemistry*, 21(09), 1734.
- [45] Cheng, H., Huang, B., and Dai, Y. (2014). Engineering BiOX (X= Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale*, 6(4), 2009-2026.
- [46] Hahn, N. T., Hoang, S., Self, J. L., and Mullins, C. B. (2012). Spray pyrolysis deposition and photoelectrochemical properties of n-type BiOI nanoplatelet thin films. *ACS nano*, 6(9), 7712-7722.
- [47] Zhang, K. L., Liu, C. M., Huang, F. Q., Zheng, C., and Wang, W. D. (2006). Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(3-4), 125-129.
- [48] Liu, Q. C., Ma, D. K., Hu, Y. Y., Zeng, Y. W., and Huang, S. M. (2013). Various bismuth oxyiodide hierarchical architectures: alcoholthermal-controlled synthesis, photocatalytic activities, and adsorption capabilities for phosphate in water. *ACS applied materials & interfaces*, 5(22), 11927-11934.
- [49] Ganose, A. M., Cuff, M., Butler, K. T., Walsh, A., and Scanlon, D. O. (2016). Interplay of orbital and relativistic effects in bismuth oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI. *Chemistry of Materials*, 28(7), 1980-1984.

- [50] Zhang, X., Li, B., Wang, J., Yuan, Y., Zhang, Q., Gao, Z., Liu, L.M. and Chen, L. (2014). The stabilities and electronic structures of single-layer bismuth oxyhalides for photocatalytic water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(47), 25854-25861.
- [51] Ekthammathat, N., Kidarn, S., Phuruangrat, A., Thongtem, S., and Thongtem, T. (2016). Hydrothermal synthesis of Ag-doped BiOI nanostructure used for photocatalysis. *Research on Chemical Intermediates*, 42(6), 5559-5572.
- [52] Liu, Z., Wu, B., Zhu, Y., Yin, D., and Wang, L. (2012). Fe-ions modified BiOBr mesoporous microspheres with excellent photocatalytic property. *Catalysis letters*, 142(12), 1489-1497.
- [53] Wang, R., Jiang, G., Wang, X., Hu, R., Xi, X., Bao, S., Zhou, Y., Tong, T., Wang, S., Wang, T. and Chen, W. (2012). Efficient visible-light-induced photocatalytic activity over the novel Ti-doped BiOBr microspheres. *Powder technology*, 228, 258-263.
- [54] Nussbaum, M., Shaham-Waldmann, N., and Paz, Y. (2014). Synergistic photocatalytic effect in Fe, Nb-doped BiOCl. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 290, 11-21.
- [55] Tripathi, G. K., and Kurchania, R. (2016). Effect of doping on structural, optical and photocatalytic properties of bismuth oxychloride nanomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), 5079-5088.
- [56] Sanchez, E., and Lopez, T. (1995). Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials. *Materials Letters*, 25(5-6), 271-275.
- [57] Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K., and Matsuzawa, S. (2005). Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(2), 109-115.
- [58] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., and Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, 88, 428-448.
- [59] Radha, R., Gupta, U. N., Samuel, V., Muthurajan, H., Kumar, H. H., and Ravi, V. (2008). A co-precipitation technique to prepare BiNbO₄ powders. *Ceramics international*, 34(6), 1565-1567.
- [60] Gao, M., Zhang, D., Pu, X., Shao, X., Li, H., and Lv, D. (2016). Combustion Synthesis and Enhancement of BiOCl by Doping Eu³⁺ for Photodegradation of Organic Dye. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(3), 881-887.
- [61] Zong, Y., Li, Z., Wang, X., Ma, J., and Men, Y. (2014). Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 40(7), 10375-10382.
- [62] Haase, M., and Schäfer, H. (2011). Upconverting nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(26), 5808-5829.
- [63] Xu, J., Ao, Y., Fu, D., and Yuan, C. (2008). A simple route for the preparation of Eu, N-codoped TiO₂ nanoparticles with enhanced visible light-induced photocatalytic activity. *Journal of colloid and interface science*, 328(2), 447-451.
- [64] Dash, A., Sarkar, S., Adusumalli, V. N., and Mahalingam, V. (2014). Microwave synthesis, photoluminescence, and photocatalytic activity of PVA-functionalized Eu³⁺-doped BiOX (X= Cl, Br, I) nanoflakes. *Langmuir*, 30(5), 1401-1409.
- [65] Di Valentin, C., and Pacchioni, G. (2013). Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F. *Catalysis today*, 206, 12-18.
- [66] Jiang, G., Li, X., Wei, Z., Jiang, T., Du, X., and Chen, W. (2014). Growth of N-doped BiOBr nanosheets on carbon fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Powder technology*, 260, 84-89.

- [67] Jiang, G., Li, X., Wei, Z., Wang, X., Jiang, T., Du, X., and Chen, W. (2014). Immobilization of N, S-codoped BiOBr on glass fibers for photocatalytic degradation of rhodamine B. *Powder technology*, 261, 170-175.
- [68] Jiang, G. H., Li, X., Wei, Z., Jiang, T. T., Du, X. X., and Chen, W. X. (2015). Effects of N and/or S doping on structure and photocatalytic properties of BiOBr crystals. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28(4), 460-466.
- [69] Khan, M., Cao, W., Li, J., Zaman, M. I., and Manan, A. (2014). Density functional theory calculations for the investigation of (Ag, N) codoping effect on the electronic and optical properties of anatase TiO₂. *International Journal of Modern Physics B*, 28(18), 1450112.
- [70] Modak, B., Srinivasu, K., and Ghosh, S. K. (2014). Photocatalytic activity of NaTaO₃ doped with N, Mo, and (N, Mo): a hybrid density functional study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(20), 10711-10719.
- [71] Tang, H., Ao, Y., Wang, P., and Wang, C. (2014). Graphene-wrapped bismuth oxychloride nanocomposites: Synthesis, characterization, and enhanced photodegradation of methylene blue. *Materials science in semiconductor processing*, 27, 909-914.
- [72] Dai, K., Peng, T., Ke, D., and Wei, B. (2009). Photocatalytic hydrogen generation using a nanocomposite of multi-walled carbon nanotubes and TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Nanotechnology*, 20(12), 125603.
- [73] Wang, S., and Zhou, S. (2011). Photodegradation of methyl orange by photocatalyst of CNTs/P-TiO₂ under UV and visible-light irradiation. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 77-85.
- [74] Zhang, M., Shao, C., Zhang, X., and Liu, Y. (2015). Bismuth oxychloride/carbon nanofiber heterostructures for the degradation of 4-nitrophenol. *CrystEngComm*, 17(38), 7276-7282.
- [75] Weng, B., Xu, F., and Xu, J. (2014). Hierarchical structures constructed by BiOX (X= Cl, I) nanosheets on CNTs/carbon composite fibers for improved photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of nanoparticle research*, 16(12), 1-13.
- [76] Deng, F., Lu, X., Zhong, F., Pei, X., Luo, X., Luo, S., Dionysiou, D.D. and Au, C. (2015). Fabrication of 2D sheet-like BiOCl/carbon quantum dot hybrids via a template-free coprecipitation method and their tunable visible-light photocatalytic activities derived from different size distributions of carbon quantum dots. *Nanotechnology*, 27(6), 065701.
- [77] Di, J., Xia, J., Ji, M., Wang, B., Yin, S., Xu, H., Chen, Z. and Li, H. (2016). Carbon quantum dots induced ultrasmall BiOI nanosheets with assembled hollow structures for broad spectrum photocatalytic activity and mechanism insight. *Langmuir*, 32(8), 2075-2084.
- [78] Di, J., Xia, J., Ji, M., Xu, L., Yin, S., Zhang, Q., Chen, Z. and Li, H. (2016). Carbon quantum dots in situ coupling to bismuth oxyiodide via reactable ionic liquid with enhanced photocatalytic molecular oxygen activation performance. *Carbon*, 98, 613-623.
- [79] Chen, Y., Lu, Q., Yan, X., Mo, Q., Chen, Y., Liu, B., Teng, L., Xiao, W., Ge, L. and Wang, Q. (2016). Enhanced photocatalytic activity of the carbon quantum dot-modified BiOI microsphere. *Nanoscale research letters*, 11(1), 1-7.
- [80] Mehraj, O., Mir, N. A., Pirzada, B. M., and Sabir, S. (2015). Fabrication of novel Ag₃PO₄/BiOBr heterojunction with high stability and enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 332, 419-429.
- [81] Cao, J., Xu, B., Luo, B., Lin, H., and Chen, S. (2011). Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties. *Catalysis Communications*, 13(1), 63-68.

- [82] Cao, J., Xu, B., Lin, H., Luo, B., and Chen, S. (2012). Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 185, 91-99.
- [83] Zhang, J., Xia, J., Yin, S., Li, H., Xu, H., He, M., Huang, L. and Zhang, Q. (2013). Improvement of visible light photocatalytic activity over flower-like BiOCl/BiOBr microspheres synthesized by reactable ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 420, 89-95.
- [84] Liu, Z., Ran, H., Wu, B., Feng, P., and Zhu, Y. (2014). Synthesis and characterization of BiOI/BiOBr heterostructure films with enhanced visible light photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 452, 109-114.
- [85] Liu, H., Cao, W., Su, Y., Wang, Y., and Wang, X. (2012). Synthesis, characterization and photocatalytic performance of novel visible-light-induced Ag/BiOI. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, 271-279.
- [86] Li, X., Mao, X., Zhang, X., Wang, Y., Wang, Y., Zhang, H., Hao, X. and Fan, C. (2015). Citric acid-assisted synthesis of nano-Ag/BiOBr with enhanced photocatalytic activity. *Science China Chemistry*, 58(3), 457-466.
- [87] Ye, L., Liu, J., Gong, C., Tian, L., Peng, T., and Zan, L. (2012). Two different roles of metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X= Cl, Br) visible light photocatalysts: surface plasmon resonance and Z-scheme bridge. *Acs Catalysis*, 2(8), 1677-1683.
- [88] Yu, C., Cao, F., Li, G., Wei, R., Jimmy, C. Y., Jin, R., Fan, Q. and Wang, C. (2013). Novel noble metal (Rh, Pd, Pt)/BiOX (Cl, Br, I) composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance in dye degradation. *Separation and Purification Technology*, 120, 110-122.
- [89] Jang, J. (2006). Conducting polymer nanomaterials and their applications. *Emissive materials nanomaterials*, 189-260.
- [90] Wang, Q., Hui, J., Li, J., Cai, Y., Yin, S., Wang, F., and Su, B. (2013). Photodegradation of methyl orange with PANI-modified BiOCl photocatalyst under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 283, 577-583.
- [91] Xiao, J., Chen, W., Wang, F., and Du, J. (2013). Polymer/TiO₂ hybrid nanoparticles with highly effective UV-screening but eliminated photocatalytic activity. *Macromolecules*, 46(2), 375-383.
- [92] Liao, G., Chen, S., Quan, X. I. E., Chen, H., and Zhang, Y. (2010). Photonic crystal coupled TiO₂/polymer hybrid for efficient photocatalysis under visible light irradiation. *Environmental science and technology*, 44(9), 3481-3485.
- [93] Horikoshi, S., Serpone, N., Hisamatsu, Y., and Hidaka, H. (1998). Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions. 3. Photooxidation of a solid polymer: TiO₂-blended poly (vinyl chloride) film. *Environmental science and technology*, 32(24), 4010-4016.
- [94] Zhang, K., Liang, J., Wang, S., Liu, J., Ren, K., Zheng, X., Luo, H., Peng, Y., Zou, X., Bo, X. and Yu, X. (2012). BiOCl sub-microcrystals induced by citric acid and their high photocatalytic activities. *Crystal Growth and Design*, 12(2), 793-803.
- [95] Shi, X., Chen, X., Chen, X., Zhou, S., Lou, S., Wang, Y., and Yuan, L. (2013). PVP assisted hydrothermal synthesis of BiOBr hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity. *Chemical engineering journal*, 222, 120-127.
- [96] Chang, F., Luo, J., Wang, X., Xie, Y., Deng, B., and Hu, X. (2015). Poly (vinyl pyrrolidone)-assisted hydrothermal synthesis and enhanced visible-light photocatalytic performance of oxygen-rich bismuth oxychlorides. *Journal of colloid and interface science*, 459, 136-145.

- [97] Afzal, S., Daoud, W. A., and Langford, S. J. (2013). Photostable self-cleaning cotton by a copper (II) porphyrin/TiO₂ visible-light photocatalytic system. *ACS applied materials and interfaces*, 5(11), 4753-4759.
- [98] Devi, L. G., and ArunaKumari, M. L. (2013). Enhanced photocatalytic performance of Hemin (chloro (protoporphyrinato) iron (III)) anchored TiO₂ photocatalyst for methyl orange degradation: a surface modification method. *Applied surface science*, 276, 521-528.
- [99] Yao, B., Peng, C., Zhang, W., Zhang, Q., Niu, J., and Zhao, J. (2015). A novel Fe (III) porphyrin-conjugated TiO₂ visible-light photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 77-84.
- [100] Liu, J., Fan, Y. Z., Li, X., Wei, Z., Xu, Y. W., Zhang, L., and Su, C. Y. (2018). A porous rhodium (III)-porphyrin metal-organic framework as an efficient and selective photocatalyst for CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 231, 173-181.
- [101] Yao, M., Meng, Y., Mao, X., Ning, X., Zhang, Z., Shan, D., Chen, J. and Lu, X. (2018). New insight into enhanced photocatalytic activity of morphology-dependent TCPP-AGG/RGO/Pt composites. *Electrochimica Acta*, 282, 575-581.
- [102] Sayama, K., Nomura, A., Arai, T., Sugita, T., Abe, R., Yanagida, M., Oi, T., Iwasaki, Y., Abe, Y. and Sugihara, H. (2006). Photoelectrochemical decomposition of water into H₂ and O₂ on porous BiVO₄ thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(23), 11352-11360.
- [103] Xu, L., Wei, Y., Guo, W., Guo, Y., and Guo, Y. (2015). One-pot solvothermal preparation and enhanced photocatalytic activity of metallic silver and graphene co-doped BiVO₄ ternary systems. *Applied Surface Science*, 332, 682-693.
- [104] Zhang, L., Tan, G., Wei, S., Ren, H., Xia, A., and Luo, Y. (2013). Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/BiVO₄ composite photocatalysts. *Ceramics International*, 39(8), 8597-8604.
- [105] Mahmoud, W. E., and Al-Ghamdi, A. A. (2011). Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(6), 877-881.
- [106] Raza, W., Bahnemann, D., and Muneer, M. (2018). A green approach for degradation of organic pollutants using rare earth metal doped bismuth oxide. *Catalysis Today*, 300, 89-98.
- [107] Cho, M., Chung, H., Choi, W., and Yoon, J. (2004). Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water research*, 38(4), 1069-1077.
- [108] Dalrymple, O. K., Stefanakos, E., Trotz, M. A., and Goswami, D. Y. (2010). A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1-2), 27-38.
- [109] Som, T., Troppenz, G. V., Wendt, R., Wollgarten, M., Rappich, J., Emmerling, F., and Rademann, K. (2014). Graphene Oxide/ α -Bi₂O₃ Composites for Visible-Light Photocatalysis, Chemical Catalysis, and Solar Energy Conversion. *ChemSusChem*, 7(3), 854-865.
- [110] Du, M., Xiong, S., Wu, T., Zhao, D., Zhang, Q., Fan, Z., Zeng, Y., Ji, F., He, Q. and Xu, X. (2016). Preparation of a microspherical silver-reduced graphene oxide-bismuth vanadate composite and evaluation of its photocatalytic activity. *Materials*, 9(3), 160.
- [111] Tan, Q., and Xu, H. (2014, November). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over BiOCl_xBr_{1-x} (0 $\leq$ x $\leq$ 1) Solid Solutions. In *2014 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14)* (pp. 353-356). Atlantis Press.

- [112] Liu, H., Cao, W. R., Su, Y., Chen, Z., and Wang, Y. (2013). Bismuth oxyiodide–graphene nanocomposites with high visible light photocatalytic activity. *Journal of colloid and interface science*, 398, 161-167.
- [113] Rajagopal, R., Krishnan, R., Ramasubbu, A., and Kamaludeen, B. A. (2015, December). Synthesis of Bi₂WO₆-RGO nanocomposite for photocatalytic application. In *2015 International Conference on Smart Sensors and Systems (IC-SSS)* (pp. 1-6). IEEE.
- [114] Tian N, Huang H, Zhang Y, He Y. Enhanced photocatalytic activities on Bi₂O₂CO₃/ZnWO₄ nanocomposites. *Journal of Materials Research*. 2014;29(5):641-648.
- [115] Raizada, P., Kumari, J., Shandilya, P., Dhiman, R., Singh, V. P., and Singh, P. (2017). Magnetically retrievable Bi₂WO₆/Fe₃O₄ immobilized on graphene sand composite for investigation of photocatalytic mineralization of oxytetracycline and ampicillin. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 104-116.
- [116] Xue, Z., Wang, T., Chen, B., Malkoske, T., Yu, S., and Tang, Y. (2015). Degradation of tetracycline with BiFeO₃ prepared by a simple hydrothermal method. *Materials*, 8(9), 6360-6378.
- [117] Yan, D. Y. S., and Lam, F. L. Y. (2015). Development of a novel photocatalyst for the advanced antibiotic oxidation of wastewater. *SpringerPlus*, 4(2), 1-2.
- [118] Chu, X., Shan, G., Chang, C., Fu, Y., Yue, L., and Zhu, L. (2016). Effective degradation of tetracycline by mesoporous Bi₂WO₆ under visible light irradiation. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 10(2), 211-218.
- [119] Guan, D. L., Niu, C. G., Wen, X. J., Guo, H., Deng, C. H., and Zeng, G. M. (2018). Enhanced Escherichia coli inactivation and oxytetracycline hydrochloride degradation by a Z-scheme silver iodide decorated bismuth vanadate nanocomposite under visible light irradiation. *Journal of colloid and interface science*, 512, 272-281.
- [120] Booshehri, A. Y., Goh, S. C. K., Hong, J., Jiang, R., and Xu, R. (2014). Effect of depositing silver nanoparticles on BiVO₄ in enhancing visible light photocatalytic inactivation of bacteria in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(17), 6209-6217.
- [121] Zhang, L. S., Wong, K. H., Yip, H. Y., Hu, C., Yu, J. C., Chan, C. Y., and Wong, P. K. (2010). Effective photocatalytic disinfection of E. coli K-12 using AgBr-Ag-Bi₂WO₆ nanojunction system irradiated by visible light: the role of diffusing hydroxyl radicals. *Environmental science and technology*, 44(4), 1392-1398.
- [122] Balat, M. (2008). Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International journal of hydrogen energy*, 33(15), 4013-4029.
- [123] Kanhere, P., and Chen, Z. (2014). A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*, 19(12), 19995-20022.
- [124] Hsieh, S., Lee, G., Davies, S., Masten, S., and Wu, J. (2013). Synthesis of Cr₂O₃ and Pt doped RuO₂/Bi₂O₃ photocatalysts for hydrogen production from water splitting. *American Journal of Environmental Engineering*, 3(3), 115-120.
- [125] Sharmin, R., and Ray, M. B. (2012). Application of ultraviolet light-emitting diode photocatalysis to remove volatile organic compounds from indoor air. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 62(9), 1032-1039.
- [126] Wang, S. L., Wang, L. L., Ma, W. H., Johnson, D. M., Fang, Y. F., Jia, M. K., and Huang, Y. P. (2015). Moderate valence band of bismuth oxyhalides (BiOXs, X= Cl, Br, I) for the best photocatalytic degradation efficiency of MC-LR. *Chemical Engineering Journal*, 259, 410-416.
- [127] Choi, Y. I., Jeon, K. H., Kim, H. S., Lee, J. H., Park, S. J., Roh, J. E., Khan, M.M. and Sohn, Y. (2016). TiO₂/BiOX (X= Cl, Br, I) hybrid microspheres for artificial waste water and

real sample treatment under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 160, 28-42.

[128] Mi, Y., Zhou, M., Wen, L., Zhao, H., and Lei, Y. (2014). A highly efficient visible-light driven photocatalyst: two dimensional square-like bismuth oxyiodine nanosheets. *Dalton Transactions*, 43(25), 9549-9556.

[129] Cao, X., Lu, Z., Zhu, L., Yang, L., Gu, L., Cai, L., and Chen, J. (2014). A new family of sunlight-driven bifunctional photocatalysts based on TiO₂ nanoribbon frameworks and bismuth oxohalide nanoplates. *Nanoscale*, 6(3), 1434-1444.

[130] Yuan, Q. L., Zhang, Y., Yin, H. Y., Nie, Q. L., and Wu, W. W. (2016). Rapid, simple and low-cost fabrication of BiOBr ultrathin nanocrystals with enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(5), 359-369.

[131] Zhang, K. L., Liu, C. M., Huang, F. Q., Zheng, C., and Wang, W. D. (2006). Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(3-4), 125-129.

[132] Yang, Y., Zhang, C., Lai, C., Zeng, G., Huang, D., Cheng, M., Wang, J., Chen, F., Zhou, C. and Xiong, W. (2018). BiOX (X= Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: applications for fuels and environmental management. *Advances in colloid and interface science*, 254, 76-93.

[133] Sen, T., Mishra, S., and Shimpi, N. G. (2016). Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. *RSC advances*, 6(48), 42196-42222.

[134] Ma, L., Su, L., Zhang, J., Zhao, D., Qin, C., Jin, Z., and Zhao, K. (2016). A controllable morphology GO/PANI/metal hydroxide composite for supercapacitor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 777, 75-84.

[135] Geethalakshmi, D., Muthukumarasamy, N., and Balasundaraprabhu, R. (2016). Measurement on the structural, morphological, electrical and optical properties of PANI-CSA nanofilms. *Measurement*, 92, 446-452.

[136] Mahato, N., Parveen, N., and Cho, M. H. (2015). Synthesis of highly crystalline polyaniline nanoparticles by simple chemical route. *Materials Letters*, 161, 372-374.

[137] Rao, H., Chen, M., Ge, H., Lu, Z., Liu, X., Zou, P., Wang, X., He, H., Zeng, X. and Wang, Y. (2017). A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composites film modified glassy carbon electrode binding molecular imprinting technique for the determination of melamine. *Biosensors and Bioelectronics*, 87, 1029-1035.

[138] Naqash, W., and Majid, K. (2016). Synthesis, characterisation and study of thermal, electrical and photocatalytic activity of nanocomposite of PANI with [Co(NH₃)₄(C₁₂H₈N₂)] Cl₃.5H₂O photoadduct. *Chemical Physics*, 478, 118-125.

[139] Yang, Y., Zhang, C., Lai, C., Zeng, G., Huang, D., Cheng, M., Wang, J., Chen, F., Zhou, C. and Xiong, W. (2018). BiOX (X= Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: applications for fuels and environmental management. *Advances in colloid and interface science*, 254, 76-93.

[140] Ai, Z., Ho, W., and Lee, S. (2011). Efficient visible light photocatalytic removal of NO with BiOBr-graphene nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(51), 25330-25337.

[141] Sun, J., and Bi, H. (2012). Pickering emulsion fabrication and enhanced supercapacity of graphene oxide-covered polyaniline nanoparticles. *Materials Letters*, 81, 48-51.

[142] Li, W., Tian, Y., Zhao, C., Zhang, Q., and Geng, W. (2016). Synthesis of magnetically separable Fe₃O₄@PANI/TiO₂ photocatalyst with fast charge migration for photodegradation of EDTA under visible-light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 303, 282-291.

- [143] Xue, C., Zhang, T., Ding, S., Wei, J., and Yang, G. (2017). Anchoring tailored low-index faceted BiOBr nanoplates onto TiO₂ nanorods to enhance the stability and visible-light-driven catalytic activity. *ACS applied materials and interfaces*, 9(19), 16091-16102.
- [144] Geng, Y., Li, N., Ma, J., and Sun, Z. (2017). Preparation, characterization and photocatalytic properties of BiOBr/ZnO composites. *Journal of energy chemistry*, 26(3), 416-421.
- [145] Maisang, W., Phuruangrat, A., Randorn, C., Kungwankunakorn, S., Thongtem, S., Wiranwetchayan, O., Wannapop, S., Choopun, S., Kaowphong, S. and Thongtem, T. (2018). Enhanced photocatalytic performance of visible-light-driven BiOBr/BiPO₄ composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 75, 319-326.
- [146] Tian, Y., Li, W., Zhao, C., Wang, Y., Zhang, B., and Zhang, Q. (2017). Fabrication of hollow mesoporous SiO₂-BiOCl@PANI@Pd photocatalysts to improve the photocatalytic performance under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 136-146.
- [147] Cui, H., Zhou, Y., Mei, J., Li, Z., Xu, S., and Yao, C. (2018). Synthesis of CdS/BiOBr nanosheets composites with efficient visible-light photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112, 80-87.
- [148] Zhang, M., and Li, J. (2020). Preparation of porphyrin derivatives and C60 supramolecular assemblies as a sensor for detection of dopamine. *Dyes and Pigments*, 173, 107966.
- [149] Shiragami, T., Ozawa, H., Kajihara, K., Matsumoto, J., and Yasuda, M. (2015). Visible-light-driven Fuel Cell Constructed by Germanium (IV) Porphyrin/TiO₂ Electrode Using Alcohols as an Electron Donor. *Chemistry Letters*, 44(3), 265-267.
- [150] Zhu, J., Huo, X., Liu, X., and Ju, H. (2016). Gold nanoparticles deposited polyaniline–TiO₂ nanotube for surface plasmon resonance enhanced photoelectrochemical biosensing. *ACS applied materials and interfaces*, 8(1), 341-349.
- [151] Rahimi, R., Shariatnia, S., Zargari, S., Yaghoubi-Berijani, M., Ghaffarinejad, A., and Shojaie, Z. S. (2015). Synthesis, characterization, and photocurrent generation of a new nanocomposite based Cu–TCPP MOF and ZnO nanorod. *RSC Advances*, 5(58), 46624-46631.
- [152] Rahimi, R., Zargari, S., Yousefi, A., Yaghoubi-Berijani, M., Ghaffarinejad, A., and Morsali, A. (2015). Visible light photocatalytic disinfection of E. coli with TiO₂–graphene nanocomposite sensitized with tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin. *Applied Surface Science*, 355, 1098-1106.
- [153] Qu, S., Xiong, Y., and Zhang, J. (2018). Graphene oxide and carbon nanodots co-modified BiOBr nanocomposites with enhanced photocatalytic 4-chlorophenol degradation and mechanism insight. *Journal of colloid and interface science*, 527, 78-86.
- [154] Yu, C., Cao, F., Li, G., Wei, R., Jimmy, C. Y., Jin, R., Fan, Q. and Wang, C. (2013). Novel noble metal (Rh, Pd, Pt)/BiOX (Cl, Br, I) composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance in dye degradation. *Separation and Purification Technology*, 120, 110-122.
- [155] Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T., and Ruoff, R. S. (2006). Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, 44(15), 3342-3347.
- [156] Spitalsky, Z., Danko, M., and Mosnacek, J. (2011). Preparation of functionalized graphene sheets. *Current Organic Chemistry*, 15(8), 1133-1150.
- [157] Prabhu, Y. T., Rao, K. V., Kumar, V. S. S., and Kumari, B. S. (2014). X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014.
- [158] Andrade, A. B., Ferreira, N. S., and Valerio, M. E. (2017). Particle size effects on structural and optical properties of BaF₂ nanoparticles. *RSC advances*, 7(43), 26839-26848.

- [159] Cao, J., Xu, B., Lin, H., Luo, B., and Chen, S. (2012). Chemical etching preparation of BiOI/BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 185, 91-99.
- [160] Yao, S., Zheng, R., Li, R., Chen, Y., Zhou, X., and Luo, J. (2019). Construction of Z-scheme $\text{LaNiO}_3/\text{SnS}_2$ composite for boosting visible light photodegradation of tetracycline. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 100, 186-193.
- [161] Shen, F., Zhou, L., Shi, J., Xing, M., and Zhang, J. (2015). Preparation and characterization of SiO_2/BiOX (X= Cl, Br, I) films with high visible-light activity. *RSC Advances*, 5(7), 4918-4925.
- [162] Bajjou, O., Bakour, A., Khenfouch, M., Baitoul, M., Faulques, E., and Maaza, M. (2016). Structural and photophysical studies of few layers of reduced graphene oxide functionalized with Sn (IV) tetrakis (4-pyridyl) porphyrin dichloride. *Synthetic Metals*, 221, 247-252.
- [163] Aydin, M. (2013). DFT and Raman spectroscopy of porphyrin derivatives: Tetraphenylporphine (TPP). *Vibrational Spectroscopy*, 68, 141-152.
- [164] Zhang, H., Niu, C. G., Yang, S. F., and Zeng, G. M. (2016). Facile fabrication of $\text{BiOIO}_3/\text{BiOBr}$ composites with enhanced visible light photocatalytic activity. *Rsc Advances*, 6(69), 64617-64625.
- [165] Zhang, J., Lv, J., Dai, K., Liang, C., and Liu, Q. (2018). One-step growth of nanosheet-assembled $\text{BiOCl}/\text{BiOBr}$ microspheres for highly efficient visible photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 430, 639-646.
- [166] Xue, C., Zhang, T., Ding, S., Wei, J., and Yang, G. (2017). Anchoring tailored low-index faceted BiOBr nanoplates onto TiO_2 nanorods to enhance the stability and visible-light-driven catalytic activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(19), 16091-16102.
- [167] Maisang, W., Phuruangrat, A., Randorn, C., Kungwankunakorn, S., Thongtem, S., Wiranwetchayan, O., Wannapop, S., Choopun, S., Kaowphong, S. and Thongtem, T. (2018). Enhanced photocatalytic performance of visible-light-driven $\text{BiOBr}/\text{BiPO}_4$ composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 75, 319-326.
- [168] Geng, Y., Li, N., Ma, J., and Sun, Z. (2017). Preparation, characterization and photocatalytic properties of BiOBr/ZnO composites. *Journal of energy chemistry*, 26(3), 416-421.
- [169] Hu, S., Jiang, L., Tu, Y., Cui, Y., Wang, B., Ma, Y., and Zhang, Y. (2018). An efficient photo-assisted BiOBr nanoplates support for electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 113-119.
- [170] Lee, S., Park, Y., Pradhan, D., and Sohn, Y. (2016). AgX (X= Cl, Br, I)/ BiOX nanoplates and microspheres for pure and mixed (methyl orange, rhodamine B and methylene blue) dyes. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 35, 231-252.
- [171] Rahimi, R., Zargari, S., Ghaffarinejad, A., and Morsali, A. (2016). Investigation of the synergistic effect of porphyrin photosensitizer on graphene- TiO_2 nanocomposite for visible light photoactivity improvement. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(3), 642-652.
- [172] Zargari, S., Rahimi, R., Ghaffarinejad, A., and Morsali, A. (2016). Enhanced visible light photocurrent response and photodegradation efficiency over TiO_2 -graphene nanocomposite pillared with tin porphyrin. *Journal of colloid and interface science*, 466, 310-321.
- [173] Nath, B. K., Chaliha, C., Kalita, E., and Kalita, M. C. (2016). Synthesis and characterization of $\text{ZnO}:\text{CeO}_2$:nanocellulose: PANI bionanocomposite. A bimodal agent for arsenic adsorption and antibacterial action. *Carbohydrate polymers*, 148, 397-405.

- [174] Rao, H., Chen, M., Ge, H., Lu, Z., Liu, X., Zou, P., Wang, X., He, H., Zeng, X. and Wang, Y. (2017). A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composites film modified glassy carbon electrode binding molecular imprinting technique for the determination of melamine. *Biosensors and Bioelectronics*, 87, 1029-1035.
- [175] Shafaei, N., Peyravi, M., and Jahanshahi, M. (2016). Improving surface structure of photocatalytic self-cleaning membrane by WO₃/PANI nanoparticles. *Polymers for Advanced Technologies*, 27(10), 1325-1337.
- [176] Kaur, J., and Singhal, S. (2014). Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of Methyl Orange. *Ceramics international*, 40(5), 7417-7424.
- [177] Hisaindee, S., Meetani, M. A., and Rauf, M. A. (2013). Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 49, 31-44.
- [178] Fan, H., Jiang, T., Li, H., Wang, D., Wang, L., Zhai, J., He, D., Wang, P. and Xie, T. (2012). Effect of BiVO₄ crystalline phases on the photoinduced carriers behavior and photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(3), 2425-2430.
- [179] Li, Y., Dong, S., Wang, Y., Sun, J., Li, Y., Pi, Y., Hu, L. and Sun, J. (2014). Reduced graphene oxide on a dumbbell-shaped BiVO₄ photocatalyst for an augmented natural sunlight photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 387, 138-146.
- [180] Fu, Y., Sun, X., and Wang, X. (2011). BiVO₄-graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 131(1-2), 325-330.

Abstract

In recent years, bismuth oxyhalides, BiOX (X = I, Br, Cl), have attracted much attention from researchers due to their potential photocatalytic application as well as the removal of pollutants. Researches show that among bismuth oxyhalides, bismuth oxybromide (BiOBr) has a unique photocatalytic property. However, in BiOBr photocatalyst, the rate of electron and hole recombination is high, which prevents the optical performance of this photocatalyst. The aim of this dissertation is to improve the photocatalytic properties of bismuth oxybromide due to the high rate of electron and hole pair recombination created in this material and thus reduce the electron-hole recombination rate, create retrievability, improve its physical, chemical, and optical properties, and finally, a significant increase in photocatalytic performance. In this study, a set of modified nanoparticles and nanocomposites based on bismuth oxybromide were synthesized and were used to evaluate the photocatalytic activity in the degradation of organic pollutants. Prepared samples include bismuth oxybromide (BiOBr) nanoparticles, tin porphyrin-sensitized bismuth oxybromide (BiOBr/SnTCPP), (BiOBr/Sn-*it*TCPP), (BiOBr/Sn-*i*TCPP), Bismuth oxybromide doped with silver and porphyrin (BiOBr/Ag), BiOBr/Ag@TCPP, and (BiOBr/Ag@SnTCPP), bismuth oxybromide and polyaniline (PANI/BiOBr) nanocomposite, a ternary nanocomposite consisting of bismuth oxychloride and bismuth oxide bromide and polyaniline (BiOBr/BiOCl/PANI (BP)), synthesis of a ternary nanocomposite with porphyrin sensitizers (BiOBr/BiOCl/PANI@TCPP) and porphyrin from tin (BiOBr/BiOCl/PANI@SnTCPP), synthesis of ternary nanocomposites doped with silver and porphyrin (BP/Ag), (BP/Ag@TCPP), (BP/Ag@SnTCPP). Samples prepared were identified using X-ray diffraction pattern (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), Field emission scanning electron microscope (FE-SEM), Map of the dispersion of elements on the surface (Map), X-ray energy diffraction spectroscopy (EDS), Photoluminescence spectroscopy (PL), UV-Vis electron spectra and Raman spectroscopy. The efficiency and photocatalytic activity of the prepared samples were evaluated in the photodegradation of organic pollutants such as methyl orange, rhodamine B, and 2, 4-dichlorophenol. According to the results, it was observed that all synthesized nanocomposites have higher photocatalytic performance than pure bismuth oxybromide. Furthermore, the possible photocatalytic mechanism on nanocomposites was also discussed through radicals and holes trapping experiments. The heterostructure improved photocatalytic activity dramatically, which greatly promoted the migration rate of the photoinduced electrons besides limiting the recombination of photogenerated electron-hole pairs. In addition, the stability of photocatalysts during several stages of recycling was investigated and it was shown that nanocomposites are very stable and can be reused without significantly reducing the degradation efficiency of photocatalysts. The photocurrent response BiOBr, BiOBi/BiOC/PANI, BiOBi/BiOCl/PANI@TCPP and BiOBi/BiOCl/PANI@SnTCPP nanocomposites were investigated. The photocurrent measurements demonstrate that the BiOBi/BiOCl/PANI@SnTCPP nanocomposite has higher photoactivity. Moreover, sensitization of the BiOBr with silver and porphyrin is successfully capable to develop a new type of photocatalyst system for disinfection of bacteria in visible light irradiation.

Keywords: Bismuth oxyhalides, photocatalytic activity, porphyrin, photodegradation, photocurrent, disinfection of bacteria.



Faculty of Chemistry
Ph.D. Thesis in Inorganic Chemistry

**Synthesis and Characterization of New Porphyrin Metal
Complexes and Their Immobilization on the Surface of Nano
Metal Oxides Modified with Conductive Polymer and
Investigation of Their Photocatalytic, Photoantibacterial and
Photocurrent Generation Activity**

By: Marzieh Yaghoubi-berijani

Supervisor:
Dr. Bahram Bahramian

Advisor:
Dr. Solmaz Zargari

February 2022