

بررسی روش‌های نوین بهبود عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیم دی اکسید

مصطفی رضائی^۱، شیوا سالم^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۳/۰۴

پیام‌نگار: s.salem@che.uut.ac.ir

چکیده

گاف انرژی زیاد، آهنگ بالای بازترکیب جفت الکترون-حفره و عدم پایداری دمایی فاز آناتاز، فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید (TiO_2) را به منظور تجزیه مواد آلاینده کاهش داده است. در این مطالعه مروری، ضمن اشاره به خصوصیات و مشکلات فتوکاتالیست تیتانیم دی اکسید، برخی روش‌های نو به کار گرفته شده برای بهبود عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 ارائه شده است. دوپ کردن کاتیون یا آنیون، استفاده از کامپوزیت‌ها و آلیاژهای نیم‌رسانا به طور گسترده برای کاهش گاف انرژی TiO_2 به کار رفته است. فعالیت فتوکاتالیستی و پایداری گرمایی نانوذرات TiO_2 بر اثر پوشش روی سطح سیلیسیم دی اکسید، به طور چشمگیری در مقایسه با پودر TiO_2 خالص افزایش یافته است. اخیراً استفاده از گرافن سبب کاهش گاف انرژی TiO_2 ، کاهش آهنگ باز ترکیب الکترون-حفره و افزایش انتقال الکترون بین TiO_2 و گرافن شده است.

کلیدواژه‌ها: فتوکاتالیست، تیتانیم دی اکسید، گاف انرژی، سیلیسیم دی اکسید، گرافن

۱. مقدمه

است [۱، ۲]. فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی به دلیل وجود مواد شیمیایی، مواد معلق، ترکیبات سمی و مواد رنگی در آنها یکی از مشکل سازترین فاضلاب‌ها به شمار می‌آیند. رنگ‌ها ممکن است به طور چشمگیری با کاهش نفوذ نور، بر فعالیت نوری حیات آبریان (اختلال در عملکرد فتوسنتز گیاهان آبی)، افزایش مواد معلق و کدورت آب تأثیر گذارند و ممکن است به علت وجود آروماتیک‌ها، نمک‌ها، کلرایدها و جز آنها برای حیات آبریان نیز سمی باشند و موجب مرگ و میر آنها شوند. علاوه بر این، پژوهشگران پی برده‌اند

رنگ‌های مصنوعی گروهی از آلاینده‌های آلی‌اند که به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، مواد آرایشی بهداشتی، پلاستیک و غذایی مصرف می‌شوند. گزارش شده که بیش از صدها هزار رنگ تجارتي وجود دارد که به علت ناپایداری مناسب مولکول‌های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود ۱۱ تا ۲۱ درصد این رنگ‌ها وارد پساب صنایع شده

* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی

اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارد. در عین حال، الکترون نیز، خاصیت احیاکنندگی قوی دارد. جفت الکترون-حفره‌های^۲ ایجاد شده با مولکول‌های موجود در سطح ذرات واکنش برقرار می‌کنند و نتایج مورد نظر حاصل می‌شود [۱۰-۱۲].

ضرورت برقراری فعالیت فتوکاتالیستی، وجود گاف انرژی مناسب میان نوار رسانش^۳ و ظرفیت^۴ است. در اجسام رسانا، نوار رسانش و ظرفیت کاملاً بر یکدیگر منطبق‌اند و گاف انرژی صفر است، در نتیجه، مفهوم الکترون-حفره برای اجسام رسانا بی‌معنی است. در عایق‌ها نیز فاصله زیاد میان نوار رسانش و رسانش سبب شده که عملاً هیچ الکترونی انرژی لازم برای گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش را پیدا نکند؛ ولی در اجسام نیمرسانا، به علت برخورداری از ماهیت ساختار نواری و گاف انرژی مناسب (حدود ۲ تا ۳ الکترون ولت) ایجاد الکترون-حفره در گستره نور مرئی-فرابنفش به راحتی امکان‌پذیر است. به همین دلیل، فتوکاتالیست‌ها اصولاً نیمرساناها [۱۳و۱۴].

۳. تاریخچه فتوکاتالیست‌ها

در سال ۱۹۶۷، پروفیسور فوجی شیمای^۵ پدیده‌ای غیر قابل پیش‌بینی را کشف کرد. وقتی یک الکتروکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید را در محلول آبی تحت تابش نور شدید قرار داد، خروج حباب‌های گاز از سطح الکتروکاتالیست مشاهده شد. این در حالی بود که با قطع کردن تابش نور، این پدیده متوقف می‌شد (شکل ۱). وی متوجه شد که حباب‌ها شامل گاز اکسیژن‌اند و در الکتروکاتالیست شمارنده که از جنس پلاتین بود گاز هیدروژن نیز خارج می‌شد، پس آب به اکسیژن و هیدروژن تجزیه شده بود. این پدیده که در سطح تیتانیم دی‌اکسید رخ داد، به پدیده فتوکاتالیستی مشهور شد [۱۵-۱۷].

تحقیقات فوجی شیمای برای گسترش کاربرد تجاری فتوکاتالیست‌ها، او را به این نتیجه رساند که اگر چه فتوکاتالیستی نمی‌تواند به عنوان ابزاری برای تبدیل انرژی خورشیدی به‌منظور تولید مقدار چشمگیری انرژی به کار رود، اما غیر از این، ابزار دیگری با توانایی اکسایش^۶ توانمند در نور خورشید وجود ندارد. آنان به این نتیجه

که طی فرآیند تجزیه، برخی رنگ‌ها و از جمله رنگ متیلن آبی^۱ که یکی از رنگ‌های شیمیایی پرکاربرد و مهم در صنایع نساجی است، آمین‌های آروماتیک تولید می‌کند که به طور بالقوه خطر سرطان-زایی و جهش‌زایی دارند. به همین دلیل، حذف رنگ از پساب‌ها و فاضلاب‌های رنگی امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است [۳-۶].

امروزه استفاده از فتوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2)، به منظور حذف مواد آلاینده، به‌ویژه ترکیبات رنگی از آب، به‌علت خواص منحصربه‌فرد آن، از جمله غیرسمی بودن، پایداری زیاد و عملکرد فتوکاتالیستی عالی در مقایسه با سایر فتوکاتالیست‌ها، مورد توجه قرار گرفته است [۷].

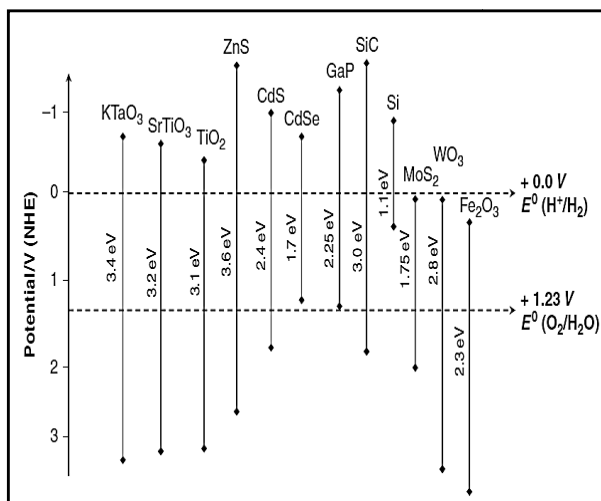
با وجود مزایای یادشده، استفاده از TiO_2 خالص به منظور حذف مواد آلاینده از آب، با مشکلاتی مواجه است. از جمله این که گاف انرژی TiO_2 خالص در فاز آنا تا ۳/۲ الکترون ولت است، که تنها می‌تواند کم‌تر از ۴٪ انرژی نور خورشید را جذب کند و در حضور نور مرئی فعالیت فتوکاتالیستی چندانی ندارد. از دیگر مشکلات اساسی TiO_2 ناپایداری گرمایی فاز آنا تا و آهنگ بالای باز ترکیب الکترون-حفره است [۸و۹]. طی سال‌های اخیر، تلاش‌های بسیاری برای بهبود بخشیدن عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 به منظور حذف مواد آلاینده از آب صورت گرفته است. به همین دلیل، یک مطالعه مروری در زمینه روش‌های نو افزایش خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 ضروری به نظر می‌رسد. از این رو، در این پژوهش ضمن بررسی مشکلات پیش روی مصرف TiO_2 ، راهکارهای موجود برای حل این مشکلات و کاربرد کامپوزیت‌های مختلف TiO_2 برای حذف مواد رنگی از آب به طور خلاصه ارائه شده است.

۲. خاصیت فتوکاتالیستی

فتوکاتالیست به گروهی از کاتالیست‌ها گفته می‌شود که وقتی در معرض تابش نور قرار می‌گیرند، فعال می‌شوند. در واقع، فتوکاتالیست‌ها بر اثر تابش نور از طریق کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش، واکنش‌های شیمیایی را شتاب می‌بخشند، در حالی که خود بدون تغییر باقی می‌مانند. عملکرد فتوکاتالیست‌ها از این قرار است که پس از جذب نور، الکترون آن‌ها برانگیخته و از مدار خود جدا می‌شود و در نتیجه حفره‌ای بر جای می‌ماند که خاصیت

2. Electron-Hole
3. Conduction Band
4. Valence Band
5. Fujishima
6. Oxidation

1. Methylene Blue

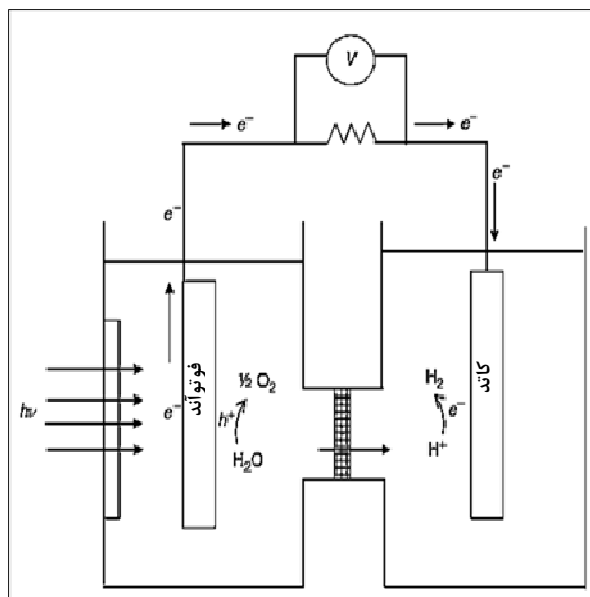


شکل ۲. گاف انرژی و موضع نسبی نیم رساناهای مختلف با توجه به پتانسیل NHE^۱ برای فرآیند اکسایش-کاهش آب [۱۹].

جدول ۱. برخی انواع فتوکاتالیست [۲۰-۲۳].

فتوکاتالیست	گاف انرژی	خواص
کادمیم سولفید	۲/۴	گاف انرژی مناسب- سمی- ناپایدار- خوردگی تحت تابش نور مرئی
روی سولفید	۳/۶۶	گاف انرژی بالا- عدم کارایی در حضور نور مرئی- سمی- ناپایدار
روی اکسید	۳/۲	گاف انرژی بالا- عدم کارایی در حضور نور مرئی- ایجاد Zn(OH) ₂ روی سطح روی اکسید بر اثر انحلال در آب و غیر فعال شدن کاتالیست- سمی
تنگستن تری اکسید	۲/۸	گاف انرژی مناسب- قابلیت جذب نور مرئی- بازده بالا- تهیه دشوار- هزینه بالا
تیتانیوم دی اکسید	۳/۲	غیر سمی- بازده بالا- قیمت مناسب- عدم انحلال در آب- عدم ایجاد آلودگی- گاف انرژی بالا- عدم کارایی در حضور نور مرئی

رسیدند که فتوکاتالیستی می تواند برای تجزیه موادی که حتی در مقدار کم زیانبارند، استفاده شود [۱۵].



شکل ۱. نمودار یاخته فتوالکتروشیمیایی برای شکافت آب [۱۸].

۴. انواع فتوکاتالیست ها

طی سال های پیش، خواص فتوکاتالیستی نیم رساناهای گوناگونی از جمله TiO_2 ، SrTiO_2 ، Fe_2O_3 ، CdS ، WO_3 و ZnS با گاف انرژی، به ترتیب، ۳/۲، ۳/۴، ۲/۳، ۲/۴، ۲/۸ و ۳/۶ الکترون ولت بررسی شده است [۱۶].

توانایی یک نیم رسانا برای این که الکترون خود را با تابش نور به مواد جذب شده روی سطح منتقل کند، به وسیله مکان های انرژی ترازهای نیم رسانا و پتانسیل اکسایش-کاهش ماده جذب شده مشخص می شود. برای شکافت آب، سطح پتانسیل نسبی مواد گیرنده باید از لحاظ ترمودینامیکی پایین تر از پتانسیل نوار رسانش نیم رسانا باشد. سطح پتانسیل دهنده باید بالاتر (منفی تر) از مکان نوار ظرفیت نیم رسانا واقع باشد، تا بتواند الکترون ها را به مکان خالی حفره منتقل کند. در شکل (۲)، مکان لبه نوار چندین نیم رسانا برای شکافت آب را مشاهده می کنید.

گاف انرژی و خواص برخی از مهم ترین فتوکاتالیست ها در جدول (۱) درج شده است.

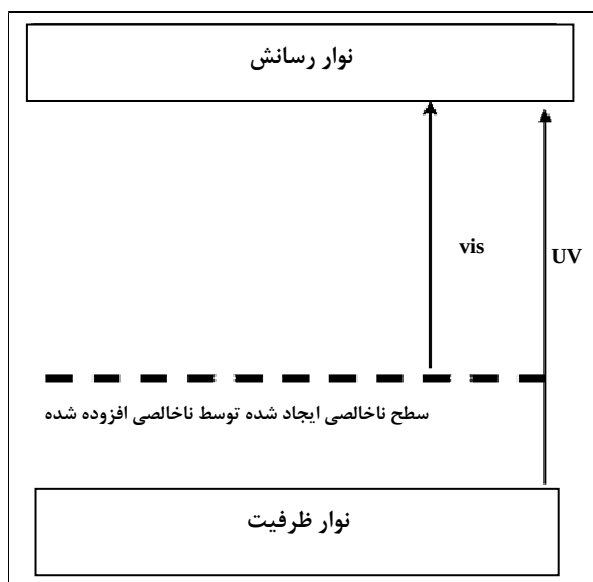
۱.۴ فتوکاتالیست تیتانیم دی اکسید

تیتانیم دی اکسید دارای سه فاز بلوری آناتاز^۱ (تتراگونال)، روتایل^۲ (تتراگونال) و بروکیت^۳ (اورتورومبیک) است [۲۴]. موضع قرارگیری یون‌های اکسیژن روی سطح، در ساختار آناتاز، یک ترکیب مثلثی را ایجاد می‌کند که امکان جذب مؤثر ترکیبات آلی را فراهم می‌آورد. در حالی که موقعیت قرارگیری یون‌های تیتانیم شرایط مناسبی را برای انجام واکنش با ترکیبات آلی جذب شده فراهم کرده است. با این حال، چنین ترکیب ساختاری مناسبی در فاز روتایل وجود ندارد. این یکی از مهم‌ترین دلایل عملکرد فتوکاتالیستی بهتر فاز آناتاز نسبت به روتایل است. با وجود ساختار مناسب فاز آناتاز، تحقیقات نشان داده، که نمونه TiO_2 با صد درصد فاز آناتاز ضرورتاً از بهترین عملکرد فتوکاتالیستی برخوردار نیست. وجود فاز روتایل بر ایجاد تخلخل و توزیع اندازه حفره‌ها تأثیر می‌گذارد. این عوامل ممکن است دلایلی بر افزایش فعالیت فتوکاتالیستی باشد. به همین دلیل، ترکیبی از دو فاز آناتاز و روتایل می‌تواند بهترین ترکیب برای دستیابی به بیشینه فعالیت فتوکاتالیستی به‌شمار آید [۲۵]. مثلاً، TiO_2 تجاری Degussa P-25 (شامل ۷۰٪ آناتاز و ۳۰٪ روتایل) بهترین عملکرد تجزیه نوری را در مقایسه با سایر نمونه‌های تجاری بروز داده است [۲۶ و ۲۷].

۶. روش‌های کاهش گاف انرژی TiO_2

۶.۱ افزودن ناخالصی کاتیون‌ها

افزودن ناخالصی یون برای کاهش گاف انرژی و بهره‌گیری از فتوکاتالیست‌ها در معرض نور مرئی به‌طور گسترده‌ای به کار گرفته شده است. به عنوان مثال Sb، Ta و Cr با TiO_2 و SrTiO_3 آلائیده شده است. مطابق شکل (۳)، کاتیون‌های واقع در شبکه بلوری یک نیمرسانا، با شکاف نوار بزرگ، سطح انرژی ناخالصی را با شکاف نوار فتوکاتالیست ایجاد می‌کنند و سبب سهولت جذب در محدوده نور مرئی می‌شوند.



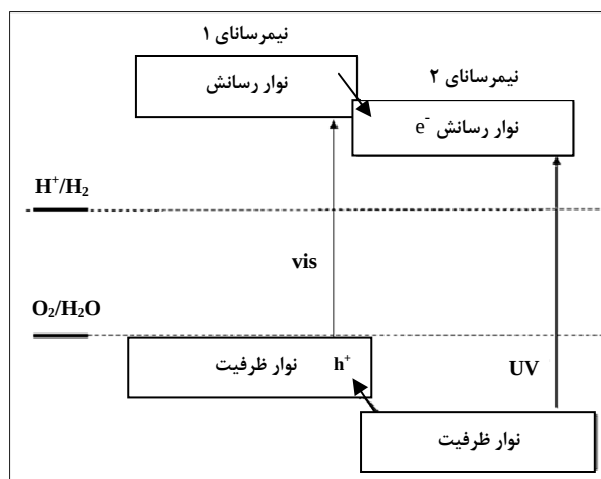
شکل ۳. کاهش گاف انرژی یک فتوکاتالیست با شکاف نوری بزرگ در اثر افزودن ناخالصی به‌وسیله یک کاتیون [۱۶].

۵. مشکلات تیتانیم دی اکسید

تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات آلی به دلیل پتانسیل بالای آن در حذف فاضلاب‌های صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از فتوکاتالیست تیتانیم دی اکسید برای تبدیل انرژی خورشیدی و تخریب آلاینده‌ها استفاده گسترده‌ای شده است. با این حال، کاربرد عملی آن با مشکلاتی مواجه است. بهره‌گیری از نانو ذرات TiO_2 خالص محدود است، زیرا شکاف نوار TiO_2 در فاز آناتاز ۳/۲ الکترون ولت است، از این‌رو، تنها قادر به جذب نور فرابنفش ($\lambda < 400 \text{ nm}$) است که تنها شامل جزء کوچکی (۴٪) از کل انرژی خورشیدی است که به سطح زمین می‌رسد. دیگر مشکل تیتانیم دی اکسید احتمال کم جدایی جفت الکترون-حفره است. اگر الکترون نتواند بلافاصله به سطح

1. Anatase
2. Rutile
3. Brookite

نیمرسانا با شکاف نوار بیشتر منتقل کرد که بر اثر این انتقال الکترون، ظرفیت جذب مخلوط فتوکاتالیست افزایش می‌یابد. برای تهیه کامپوزیت نیمرساناها باید شرایط زیر برقرار باشد: الف) سطح نوار رسانش نیمرسانا با شکاف نوار باریک‌تر، باید نسبت به نیمرسانا با شکاف نوار پهن‌تر، منفی‌تر باشد. ب) سطح نوار رسانش نیمرسانا با شکاف نوار پهن‌تر، باید نسبت به پتانسیل کاهش آب منفی‌تر باشد. پ) تزریق الکترون باید سریع و مؤثر باشد.



شکل ۵. افزایش کارایی فتوکاتالیست در حضور نور مرئی، با استفاده از کامپوزیت دو نیمرسانا با شکاف نوار پهن و باریک [۱۶].

۴.۶ آلیاژهای نیمرسانا^۴

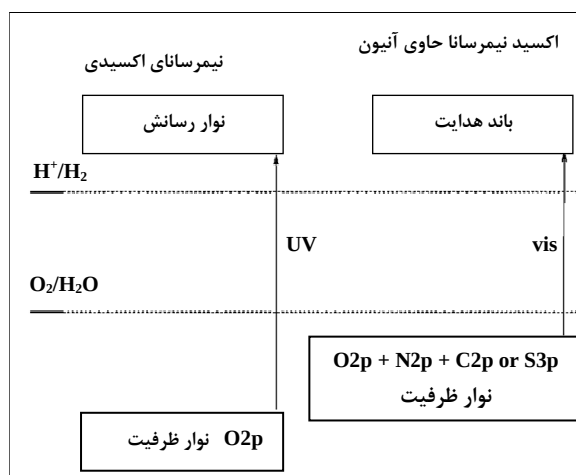
این روش شامل ایجاد یک محلول جامد میان نوار نیمرساناها با یک ساختار شبکه‌ای مشابه است. از جمله نیمرساناهای آلیاژی می‌توان به CdS-CdSe و ZnS-CdS ، ZnO-GeO ، GaN-ZnO اشاره کرد.

در جدول (۲) برخی پژوهش‌های انجام شده، به منظور بهبود بخشیدن فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 با استفاده از اضافه کردن ناخالصی به کاتیون، آنیون و کامپوزیت‌های نیمرسانا درج شده است.

اگرچه فتوکاتالیست‌هایی که به آنها کاتیون ناخالص اضافه شده^۱، در حضور نور مرئی فعال شده‌اند، اما بیشتر این فتوکاتالیست‌ها فعالیت نوری ندارند، زیرا ناخالصی ایجادشده توسط عامل ناخالص^۲، در فتوکاتالیست‌ها اغلب گسسته‌اند که برای مهاجرت حفره‌های ایجاد شده زیان‌آور است. بنابراین، میزان و عمق کاتیونی که روی فتوکاتالیست قرار گرفته، به‌منظور افزایش کارایی در حضور نور مرئی بسیار مهم است.

۲.۶ افزایش آنیون‌ها

افزایش آنیون‌ها^۳ یکی دیگر از روش‌های افزایش خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 در حضور نور مرئی است. در سال‌های اخیر از نیتروژن، گوگرد و کربن برای بهبود فعالیت آنیون روی فتوکاتالیست TiO_2 استفاده شده است. مطابق شکل (۴)، در این روش (O_2p) در نوار ظرفیت بالا آمده و گاف انرژی کاهش می‌یابد.



شکل ۴. کاهش گاف انرژی فتوکاتالیست با شکاف باند بزرگ در اثر افزایش آنیون [۱۶].

۳.۶ کامپوزیت‌های نیمرسانا

در این روش یک نیمرسانا با گاف انرژی زیاد، در تماس با نیمرسانای دیگر با گاف انرژی کمتر قرار می‌گیرد. مطابق شکل (۵)، می‌توان الکترون‌های نوار رسانش را از نیمرسانا با شکاف نوار کمتر به

1. Cation Doping
2. Dopant
3. Anion Doping

جدول ۲. بهبود عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 با استفاده از افزایش کاتیون، آنیون و تولید کامپوزیت‌های نیم‌رسانا.

نوع دوپانت	عامل ناخالصی افزوده شده	کاربرد	محقق	شماره مرجع
کاتیونی	نقره	تجزیه نیترو فنول ^۱ در محلول	لی و همکاران (۲۰۰۵)	۲۹
	آهن	تصفیه پساب	کارنیرو و همکاران (۲۰۰۵)	۳۰
	وانادیم		چن و همکاران (۲۰۰۴)	۳۱
	طلا		لی و همکاران (۲۰۰۱)	۳۲
	پلاتین		لی و همکاران (۲۰۰۲)	۳۳
آنیونی	نیتروژن	فتو اکسایش تولوئن ^۲	وو و همکاران (۲۰۰۸)	۳۴
	نیتروژن و گوگرد	تجزیه استون ^۳ و فرمالدئید ^۴	یو و همکاران (۲۰۰۶)	۳۵
	کربن	تجزیه فنول	لتمان و همکاران (۲۰۰۱)	۳۶
کامپوزیت نیم‌رسانا	تنگستن تری اکسید	تجزیه دی کلرو بنزن ^۵	پاپ و همکاران (۱۹۹۴)	۳۷
	کادمیم سولفید	تجزیه متیلن آبی	ژوهانگ و همکاران (۲۰۰۸)	۳۸

۷. نقش سیلیسیم دی اکسید در افزایش خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2

یکی از مشکلات فتوکاتالیست تیتانیم دی اکسید، ناپایداری گرمایی فاز آناتاز است، که در دماهای بالا به روتایل تبدیل می‌شود و فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 کاهش می‌یابد.

سیلیکا (SiO_2) پایه بسیار مهم، با ساختار تترا هدرال است. این پایه پایه استحکام و سطح مخصوص بالایی دارد و به سه شکل مزوپور، ماکروپور و میکروپور یافت می‌شود.

SiO_2 از تمرکز گرما و ایجاد نقاط داغ جلوگیری می‌کند و با پخش گرما باعث افزایش پایداری گرمایی و جلوگیری از تبدیل آناتاز به روتایل می‌شود. علاوه بر این، SiO_2 سطح مخصوص و اسیدیته سطح را افزایش می‌دهد. به همین دلیل، استفاده از SiO_2 یکی از

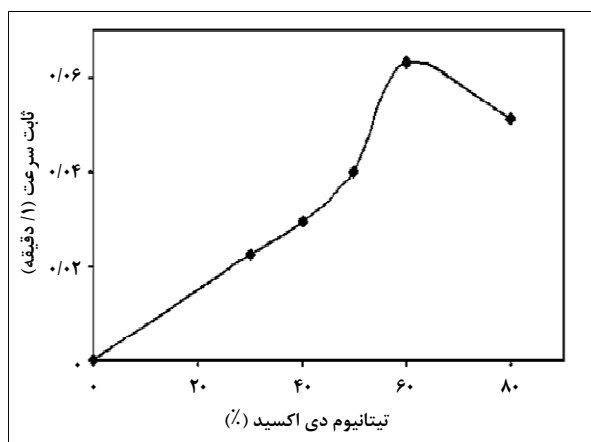
روشهای مؤثر برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید است [۳۹-۴۱].

در پژوهش انجام‌شده توسط آقای کورزال^۷ و همکارانش، TiO_2 به روش سل ژل به‌وسیله محلولی از تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) روی پایه سیلیکا قرار گرفت و با سه نوع فتوکاتالیست TiO_2 خالص با نام‌های TiO_2 (Degussa P-25)، TiO_2 (Pc-50) و TiO_2 آلدريج به منظور تجزیه فتوکاتالیستی بتا نفتول^۸ مقایسه شد. نتایج نشان داد که سرعت تجزیه فتوکاتالیستی بتا نفتول با استفاده از کامپوزیت TiO_2 - SiO_2 ۶۰٪، به‌ترتیب، ۲/۷، ۴ و ۷/۸ بار سریع‌تر از TiO_2 (Pc50)، TiO_2 (Degussa P-25) و TiO_2 آلدريج است [۴۲].

در شکل (۶)، سینتیک تجزیه بتا نفتول نشان داده شده است. فتولیز مستقیم بدون استفاده از فتوکاتالیست بعد از سپری شدن سه ساعت تابش نور فرابنفش (UV) تنها ۴٪ از بتا نفتول را از بین برده و تأثیر آن قابل چشم‌پوشی است. پس از ۹۰ دقیقه تابش نور فرابنفش

1. Nitrophenol
2. Toluene
3. Acetone
4. Formaldehyde
5. Dichlorobenzene
6. Support

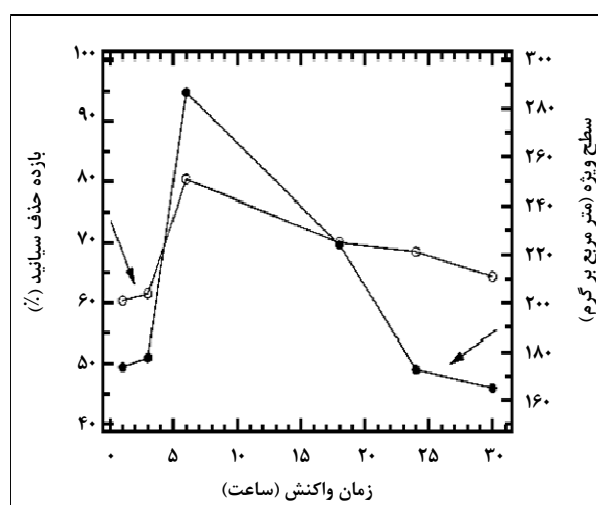
7. Qourzal
8. β -Naphthol



شکل ۷. تأثیر میزان TiO_2 بارگذاری شده روی فعالیت نوری $[\text{TiO}_2\text{-SiO}_2]$.

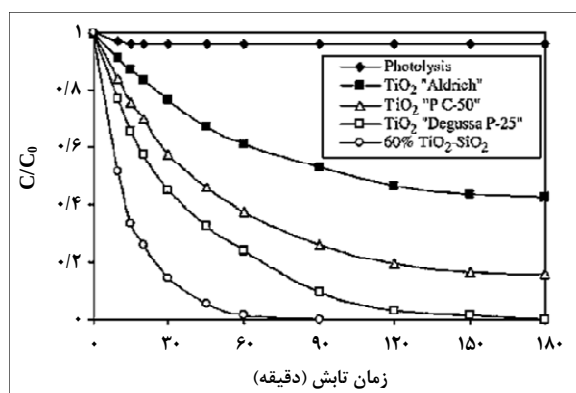
وقتی مدت زمان واکنش بین یک تا سه ساعت بود، مساحت سطح پایین و تغییر اندکی در میزان بازدهی حذف سیانید مشاهده شد (شکل ۸). این امر نشان می‌دهد که به علت محدود بودن زمان، واکنش‌های هیدرولیز و تراکم کامل نشده است.

با افزایش مدت زمان واکنش از سه تا شش ساعت، مساحت سطح از $177/6$ به $286/8$ متر مربع بر گرم و بازده حذف سیانید از $61/5\%$ به $80/3\%$ افزایش یافته است. با افزایش مجدد مدت زمان واکنش از 6 به 30 ساعت، مساحت سطح از $286/8$ به 165 متر مربع بر گرم و بازده حذف سیانید از $80/3\%$ به $64/3\%$ کاهش یافته است [۴۴].



شکل ۸. تأثیر مدت زمان واکنش بر مساحت سطح و بازده حذف سیانید [۴۴].

در حضور کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ۶۰٪، بتا نفتول موجود در محلول به طور کامل تجزیه شده است.



شکل ۹. سینتیک تجزیه بتا نفتول در حضور TiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (غلظت کاتالیست $[\text{TiO}_2] = 1\text{g.l}^{-1}$).

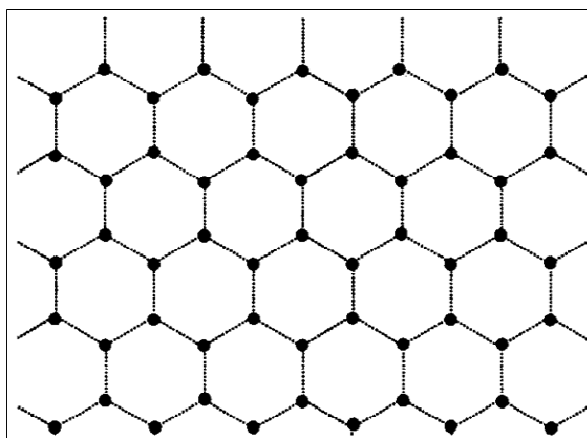
۸. پارامترهای مؤثر در افزایش فعالیت فتوکاتالیستی $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

۸.۱ میزان TiO_2 بارگذاری شده روی پایه SiO_2

به منظور جلوگیری از مصرف بیش از مقدار مورد نیاز کاتالیست، یافتن مقداری بهینه برای حذف مؤثر آلاینده‌ها ضروری است [۴۳]. مطابق شکل (۷)، ثابت سرعت ذرات $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ برای تجزیه نوری بتا نفتول، با میزان TiO_2 بارگذاری شده تغییر یافته است. در این شکل میزان بهینه TiO_2 قرار گرفته روی سیلیکاژل ۶۰٪ نشان داده شده است. برای کاتالیست‌هایی با میزان کمتر از ۶۰٪ TiO_2 ، ثابت سرعت، با افزایش میزان TiO_2 بارگذاری شده به سرعت افزایش یافته، اما برای کاتالیست‌هایی با میزان بیشتر از ۶۰٪ TiO_2 ، ثابت سرعت تجزیه نوری بتا نفتول کاهش یافته است [۴۲].

۸.۲ زمان واکنش

هراز^۱ و همکاران تأثیر مدت زمان‌های مختلف واکنش روی مساحت سطح و بازده مؤثر حذف سیانید را با بهره‌گیری از فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ بررسی کردند.



شکل ۹. ساختار اتمی صفحه گرافن [۴۸].

همان‌طور که اشاره شد، چالش‌های بسیاری پیش‌روی فتوکاتالیست TiO_2 برای اقتصادی شدن آن وجود دارد. برخی از این مشکلات شامل گاف انرژی بالا و آهنگ بالای بازترکیب جفت الکترون-حفره است. گرافن با توجه به خواص چشمگیر آن، همچون مقاومت مکانیکی زیاد، سطح مخصوص گسترده، رسانایی، و تماس سطحی خوب با جذب‌کننده‌های سطحی، برای بهبود خواص فتوکاتالیستی TiO_2 به کار گرفته شده است. یائو^۱ و همکاران، تجزیه فتوکاتالیستی رودامین بی^۲ را با بهره‌گیری از نانوکامپوزیت تیتانیم دی اکسید-گرافن بررسی کردند. مطابق شکل (۱۰)، بر اثر انتقال الکترون‌های ایجادشده در نوار رسانش TiO_2 روی سطح گرافن، علاوه بر کاهش پهنای گاف انرژی، بازترکیب الکترون-حفره نیز کاهش و بازده تجزیه رودامین بی افزایش یافته است [۴۹].

۸.۳ دما و زمان تکلیس

دما و زمان تکلیس از پارامترهای بسیار مهم در تهیه فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ است. دما و زمان تکلیس بر مساحت سطح، اندازه بلور و بازده حذف مواد آلاینده تاثیر می‌گذارد [۴۵]. هراز و همکاران تاثیر دما و زمان تکلیس را بر مساحت سطح، اندازه بلور و بازده حذف سیانید بررسی کردند. نتایج حاصل از این پژوهش در جدول (۳) درج شده است.

۹. نقش گرافن در افزایش خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2

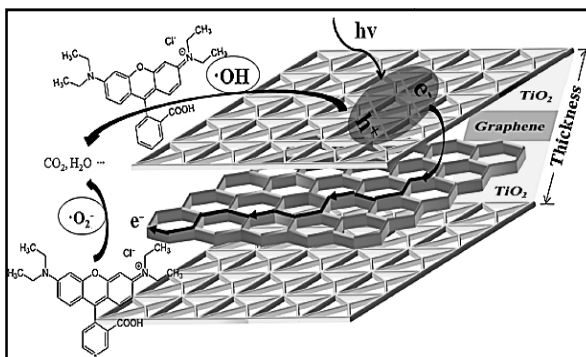
گرافن ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش‌ضلعی (لانه زنبوری) است که اتم‌های آن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. گرافن جدیدترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چندبعدی است، که شامل فولرن به عنوان نانو ماده صفر بعدی، نانولوله‌های کربنی به عنوان نانوماده یک‌بعدی و گرافیت به عنوان یک ماده سه‌بعدی است [۴۶]. صفحات گرافن از کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل شده است. در یک صفحه گرافن، بین هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند برقرار شده است (شکل (۹)). این سه پیوند در یک صفحه قرار می‌گیرند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش‌ضلعی‌های منظم را در حالت آرمانی ایجاد می‌کنند. طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود 0.142 nm است [۴۷].

جدول ۳. تاثیر دما و زمان تکلیس بر مساحت سطح، اندازه بلور و بازده حذف سیانید [۴۴].

بازده حذف سیانید (%)	اندازه بلور (nm)	مساحت سطح (m^2/g)	دمای تکلیس ($^\circ\text{C}$) - زمان تکلیس (h)
۸۰/۳	۶	۲۸۶/۷	۴۰۰-۳
۷۰	۹/۲	۱۹۹/۱	۵۰۰-۳
۶۷	۱۴/۷	۱۹۷/۷	۶۰۰-۳
۶۱/۲	۱۲/۴	۱۴۶/۸	۷۰۰-۳
۶۰	۹/۲	۲۲۲	۴۰۰-۱
۶۲	۷/۵	۲۳۵	۴۰۰-۲
۵۸/۸	۹/۵	۲۱۳	۴۰۰-۴
۵۶/۵	۱۱/۶	۲۰۷	۴۰۰-۵

۱۰. نتیجه‌گیری کلی

تیتانیم دی اکسید به دلیل خواص فتوکاتالیستی مناسب، برای حذف آلاینده‌های آلی موجود در آب، به‌ویژه مواد رنگ‌زا کاربرد زیادی یافته است. تیتانیم دی اکسید خالص به دلیل پهنای گاف انرژی بالا، ناپایداری دمایی فاز آناتاز و آهنگ بالای بازترکیب الکترون-حفره فعالیت فتوکاتالیستی چندانی ندارد. در این پژوهش، به منظور کاهش گاف انرژی تیتانیم دی اکسید، افزودن کاتیون و آنیون، استفاده از کامپوزیت‌های نیمه‌هادی و آلیاژهای نیمه‌رسانا بررسی شدند. سیلیسیم دی اکسید با توجه به سطح ویژه بالا از تمرکز گرما و ایجاد نقاط داغ جلوگیری و با پخش گرما، مشکل ناپایداری گرمایی فاز آناتاز را برطرف می‌کند و سبب حذف مؤثر ترکیبات رنگی از آب شود. گرافن با توجه به سطح مخصوص گسترده، رسانایی زیاد و نقش مؤثری که به عنوان حامل بار دارد، پهنای گاف انرژی و آهنگ باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش می‌دهد و عملکرد فتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید را جهت حذف ترکیبات آلی مختلف به طور مؤثری افزایش می‌دهد.



شکل ۱۰. سازوکار تجزیه رودامین بی توسط نانورقه‌های گرافن [۴۹].

۱.۹ تجزیه آلاینده‌ها با بهره‌گیری از کامپوزیت‌های تیتانیم

دی اکسید گرافن

به منظور سنتز کامپوزیت‌های تیتانیم دی اکسید بر پایه‌ی گرافن، از روش‌های مختلفی از جمله سل ژل [۵۰]^۱، هیدروترومال [۵۱]^۲ و سولوترمال [۵۲]^۳ استفاده می‌شود. در جدول (۴) برخی از مهم‌ترین پژوهش‌های صورت گرفته در جهت تجزیه مواد رنگی از آب، با استفاده از کامپوزیت تیتانیم دی اکسید-گرافن درج شده است.

جدول ۴. تجزیه برخی رنگ‌ها با استفاده از کامپوزیت تیتانیم دی اکسید بر پایه گرافن.

شماره مرجع	محقق	آزمایش بررسی کاربرد کامپوزیت	مشخصات	پیش ماده	روش سنتز
۵۳	جیانگ و همکاران (۲۰۱۱)	تجزیه متیل اورانژ از آب تحت تابش نور فرابنفش	فاز نانو ذرات TiO ₂ : آناتاز سطح مخصوص: ۸۰ مترمربع بر گرم	آمونیم هگزا فلورو تیتانات اکسید گرافن	سل ژل
۵۴	وان هوا و شیم (۲۰۱۴)	تجزیه متیلن آبی از آب تحت تابش نور فرابنفش با طول موج ۳۶۵ نانومتر	فاز نانو ذرات TiO ₂ : آناتاز سطح مخصوص: ۱۴۹ مترمربع بر گرم	تیتانیم ایزو پروپوکساید اکسید گرافن	سولوترمال
۵۵	خالد و همکاران (۲۰۱۲)	تجزیه متیل اورانژ از آب تحت تابش نور مرئی با طول موج بالاتر از ۴۲۰ نانومتر	فاز نانو ذرات TiO ₂ : آناتاز	تیتانیم دی اکسید تجاری اکسید گرافن	هیدروترومال
۵۶	عزیز و همکاران (۲۰۱۴)	تجزیه ۲،۴-دی کلرو فنول ^۴ تحت تابش نور مرئی	فاز نانو ذرات TiO ₂ : آناتاز و روتایل گاف انرژی: ۱/۸ eV اندازه حفره‌ها: ۱/۴۳ نانومتر	تیتانیم تترا بوتکساید اکسید گرافن	
۵۷	مین و همکاران (۲۰۱۲)	تجزیه رودامین بی (RhB) از آب تحت تابش نور فرابنفش	فاز نانو ذرات TiO ₂ : آناتاز	تیتانیم تترا بوتکساید اکسید گرافن	

1. Sol-gel

2. Hydrothermal

3. Solvothermal

4. 2,4-dichlorophenol

- [1] Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., "Solar light induced and TiO_2 assisted degradation of textile dye reactive blue 4". *Chemosphere*, 46(8): p. 1173-1181, (2002).
- [2] Rodríguez, C., Susana, T. H., Jose, L., "Industrial and biotechnological applications of laccases: a review". *Biotechnology advances*, 24(5): p. 500-513, (2006).
- [3] Lucas, M. S., Jose, A., "Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/ H_2O_2 /solar light processes". *Dyes and Pigments*, 74(3): p. 622-629, (2007).
- [4] Aksu, Z., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review". *Process Biochemistry*, 40(3): p. 997-1026, (2005).
- [5] Somasiri, W., Li, X. F., Ruan, W. Q., Jian, C., "Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater". *Bioresource Technology*, 99(9): p. 3692-3699, (2008).
- [6] Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L., "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes". *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59(2): p. 73-84, (2007).
- [7] You, Y., Zhang, Sh., Wan, L., Xu, D., "Preparation of continuous TiO_2 fibers by sol-gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde". *Applied Surface Science*, 258(8): p. 3469-3474, (2012).
- [8] Lee, S., Chon, I. S., Lee, J., Kim, D., Kim, J., Shin, H., Lee, J. K., Jung, H. S., Park, N., G., "Two-step sol-gel method-based TiO_2 nanoparticles with uniform morphology and size for efficient photo-energy conversion devices". *Chemistry of Materials*, 22(6): p. 1958-1965, (2010).
- [9] Cao, B., Cao, Sh., Dong, P., Gao, J., Wang, J., "High antibacterial activity of ultrafine TiO_2 /graphene sheets nanocomposites under visible light irradiation". *Materials Letters*, 93(0): p. 349-352, (2013).
- [10] Ren, C., Yan, B., WU, M., Xu, J., Fu, Zh., Iv, Y., Guo, T., Zhao, Y., Zhu, C., "Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance". *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3): p. 123-129, (2010).
- [11] Al-Momani, F., Touraud, E., Degorce, D., Russey, J., Thomas, O., "Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153(1-3): p. 191-197, (2002).
- [12] Määttä, J., Piispanen, M., Kymäläinen, H. R., Uusi, R. A., Hurme, K. R., Areva, S., Sjöberg, A. M., Hupa, L., "Effects of UV-radiation on the cleanability of titanium dioxide-coated glazed ceramic tiles". *Journal of the European Ceramic Society*, 27(16): p. 4569-4574, (2007).
- [13] Li, K., Xiong, J., Chen, T., Yan, L., Dai, Y., Song, D., Lv, Y., Zeng, Zh., "Preparation of graphene/ TiO_2 composites by nonionic surfactant strategy and their simulated sunlight and visible light photocatalytic activity towards representative aqueous POPs degradation". *Journal of hazardous materials*, 250: p. 19-28, (2013).
- [14] Athanasiou, A., Mitsionis, A., Vaimakis, T., Pomonis, P., Petrakis, D., "A novel route for the production of TiO_2 photocatalysts with low energy gap, via Triton-X and oleic acid surfactants". *Applied Surface Science*, 319(0): p. 143-150, (2014).
- [15] Fujishima, A., Rao, T., Tryk, D., "Titanium dioxide photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1): p. 1-21, (2000).
- [16] De Lasa, H., "Advances in Chemical Engineering". Academic Press, University of Western Ontario (2009).
- [17] Nakata, K. Fujishima, A., " TiO_2 photocatalysis: Design and applications". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3): p. 169-189, (2012).
- [18] Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaro, K., Anpo, M., Thomas, J., "Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production". *Catalysis Today*, 122(1): p. 51-61, (2007).
- [19] Xu, Y., Schoonen, M., "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals". *American Mineralogist*, 85(3-4): p. 543-556, (2000).
- [20] Song, G., Xin, F., Chen, J., Yin, X., "Photocatalytic reduction of CO_2 in cyclohexanol on CdS- TiO_2 heterostructured photocatalyst". *Applied Catalysis A: General*, 473(0): p. 90-95, (2014).
- [21] Hong, E., Kim, D., Kim, Jh., "Hetero structured metal sulfide (ZnS-CuS-CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5): p. 3869-3874, (2014).
- [22] Faisal, M., "SnO₂ doped ZnO nanostructures for highly efficient photocatalyst". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 397(0): p. 19-25, (2015).
- [23] Leghari, S. A. K., Sajjad, S., Chen, F., Zhang, Z., " WO_3/TiO_2 composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst". *Chemical Engineering Journal*, 166(3): p. 906-915, (2011).
- [24] Hasan, M., Haseeb, A. S. M. A., Saidur, R., Masjuki, H. H., "Effects of annealing treatment on optical properties of anatase TiO_2 thin films". *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 1(2): p. 92-95, (2008).
- [25] Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Moon, I. S., "A review on UV/ TiO_2 photocatalytic oxidation process" (Journal Review). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(1): p. 64-72, (2008).
- [26] Landmann, M., Rauls, E., Schmidt, W. G., "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 ". *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(19): p. 195503, (2012).

- [27] Köseoglu, B., "Methylene blue degradation in water using sol-gel made TiO_2 supported oxide photocatalysts", İzmir Institute of Technology, (2011).
- [28] Hashimoto, K., Lrie, H., Fujishima, A., "TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects". Japanese journal of applied physics., (12): p. 8269, (2005).
- [29] Lee, M. S., Hong, S., Mohseni, M., "Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical., (1): p. 135-140, (2005).
- [30] Carneiro, J., Teixeira, V., Portinha, A., Dupak, L., "Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by dc reactive magnetron sputtering. Vacuum., (1): p. 37-46, (2005).
- [31] Wu, J. C., Chen, Ch., "A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., (3): p. 509-515, (2004).
- [32] Li, X., Li, F., "Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment". Environmental science & technology., (11): p. 2381-2387, (2001).
- [33] Li, F., Li, X., "The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst". Chemosphere., (10): p. 1103-1111, (2002).
- [34] Wu, Z., Dong, F., Zhao, W., Guo, S., "Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride". Journal of Hazardous Materials., (1): p. 57-63, (2008).
- [35] Yu, J., Zhou, M., Cheng, B., Zhao, X., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N, S-codoped TiO₂ powders". Journal of molecular catalysis A: chemical., (1): p. 176-184, (2006).
- [36] Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., Macyk, W., "Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst". Applied Catalysis B: Environmental., (4): p. 215-227, (2001).
- [37] Papp, J., Soled, S., Dwight, K., Wold, A., "Surface acidity and photocatalytic activity of TiO₂, WO₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ photocatalysts". Chemistry of materials., (4): p. 496-500, (1994).
- [38] Zhu, J., Yang, D., Geng, J., Chen, D., Jiang, Z., "Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO₂ nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity". Journal of Nanoparticle Research., (5): p. 729-736, (2008).
- [39] Sun, X., Li, C., Ruan, L., Peng, Z., Zhang, J., Zhao, J., "Ce-doped SiO₂@TiO₂ nanocomposite as an effective visible light photocatalyst". Journal of Alloys and Compounds., 585(0): p. 800-804, (2014).
- [40] Yamashita, H., Nishida, Y., Yuan, Sh., Mori, K., Narisawa, M., Matsumura, Y., Ohmichi, T., Katayama, I., "Design of TiO₂-SiC photocatalyst using TiC-SiC nano-particles for degradation of 2-propanol diluted in water". Catalysis today., 120(2): p. 163-167, (2007).
- [41] Zhang, Z., Zhang, P., Guo, L., Guo, T., Ynng, J., "Effect of TiO₂-SiO₂ sol-gel coating on the cpTi-porcelain bond strength". Materials Letters, (7)65. p. 1082-1085, (2011).
- [42] Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A., "Sol-gel synthesis of TiO₂-SiO₂ photocatalyst for β -naphthol photodegradation". Materials Science and Engineering: C., 29(5): p. 1616-1620, (2009).
- [43] Anderson, C. Bard, A. J., "Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ materials". The Journal of Physical Chemistry B., 101(14): p. 2611-2616, (1997).
- [44] Harraz, F. A., Abdel-Salem, O. E., Mostafa, A. A., "Rapid synthesis of titania-silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol-gel method for cyanide degradation and heavy metals removal". Journal of Alloys and Compounds., 551(0): p. 1-7, (2013).
- [45] Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T., "The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst". Journal of Materials science., 34(11): p. 2569-2574, (1999).
- [46] Geim, A. K., "Graphene: status and prospects". science., 324(5934): p. 1530-1534, (2009).
- [47] Heyrovská, R., "Atomic structures of graphene, benzene and methane with bond lengths as sums of the single, double and resonance bond radii of carbon", (2008).
- [48] Zhang, X., Sun, Y., Cui, X., Jiang, Z., "A green and facile synthesis of TiO₂/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution". International Journal of Hydrogen Energy, 37(1): p. 811-815, (2012).
- [49] Yao, W., Li, Y., Yan, D., Ma, M., He, Zh., Chai, S., Su, X., Chen, F., Fu, Q., "Fabrication and photocatalysis of TiO₂-graphene sandwich nanosheets with smooth surface and controlled thickness". Chemical Engineering Journal., 229(0): p. 569-576, (2013).
- [50] Jiang, G., Lin, Zh., Chen, Chao., Zhu, L., Chang, Q., Wang, N., Wei, W., Tang, H., "TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants". Carbon., 49(8): p. 2693-2701, (2011).
- [51] Shi, M., Shen, J., Ma, H., Li, Z., Lu, X., Li, N., Ye, M., "Preparation of graphene-TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., 405: p. 30-37, (2012).
- [52] Loo, J. S., Mingali, C., Yanga, T., "Nanostructure control of graphene-composited TiO₂ by a one-step solvothermal approach for high performance dye-sensitized solar cells". Nanoscale., 3(11): p. 4613-4616, (2011).
- [53] Jiang, G., Lin, Z., Chen, C., Zhu, L., Chang, Q., Wang, N., "TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for

- removal of pollutants". Carbon, (8): p. 2693-2701, (2011).
- [54] Shim, J. J., "Ionic liquid mediated synthesis of graphene-TiO₂ hybrid and its photocatalytic activity". Materials Science and Engineering: B, p. 38-45, (2014).
- [55] Khalid, N., Ahmed, E., Hong, Zh., Sana, L., Ahmed, M., "Synthesis and photocatalytic properties of visible light responsive La/TiO₂-graphene composites". Applied Surface Science, p. 254-259, (2012).
- [56] Aziz, A. A., Yao, Y. H., Puma, L. G., Fischer, C., Ibrahim, Sh., "Highly efficient magnetically separable TiO₂-graphene oxide supported SrFe₁₂O₁₉ for direct sunlight-driven photoactivity". Chemical Engineering Journal, p. 264-274, (2014).
- [57] Shi, M., Shen, J., Ma, H., Li, Zh., Lu, X., Li, N., Ye, M., "Preparation of graphene-TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties". Colloids and A: Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects, p. 30-37, (2012).