

مروری بر خواص الکترونیکی و ساختاری فتوکاتالیزگرهای تیتانیوم دی اکسید برای حذف آلاینده های زیست محیطی پسابها

عبدالحمید دهقانی*، اعظم مؤذنی بیستگانی، میلاد قزلسفلو، سهیل دهقانی سیاهیکی، حمید رضا مرادی

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده: امروزه، تصفیه آلاینده های زیست محیطی پسابها (رنگ های نساجی و فاضلاب های ناشی از پساب های دارویی) به یکی از مسائل چالش برانگیز تبدیل شده است و روش های متعددی برای تصفیه این دسته از پساب ها از جمله روش های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته است که هر کدام از این روش ها دارای مزایا و معایب خاص خود بوده است. در چند دهه اخیر، تیتانیوم دی اکسید به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فردش، شرایط مناسبی برای کاربردهای زیست محیطی ایجاد کرده است. اساس فرایندهای فتوکاتالیزگری، مبتنی بر تولید گونه های بسیار فعال مانند رادیکال های هیدروکسیل می باشد که این گونه های فعال، گستره وسیعی از آلاینده های آلی را به سرعت اکسید می کنند. تیتانیوم دی اکسید به عنوان یک نیمه هادی به دلیل ارزان قیمت بودن، عدم سمیت، پایداری شیمیایی بالا، در دسترس بودن و بازده بالا به عنوان یک فتوکاتالیزگر کارآمد جهت اکسایش ترکیبات آلی، سمیت زدایی، احیا فلزات سمی، حذف موثر فلزات سنگین، تخریب باکتری ها و ویروس ها مورد استفاده قرار گرفته است. از آنجایی که تیتانیوم دی اکسید و بسیاری از نیمه هادی های دیگر دارای شکاف باند بزرگی هستند، استفاده از تصفیه فتوکاتالیزگری آب با استفاده از تیتانیوم دی اکسید به دلیل راندمان نسبتا پایین آن محدود شده است. به منظور بهبود راندمان فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید برای تصفیه آب، و همچنین سایر کاربردهای فتوکاتالیزگری، تحقیقات زیادی برای گسترش پاسخ فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید به محدوده مرئی انجام شده است. در این مقاله، به طور نظامند به معرفی تیتانیوم دی اکسید و بررسی خواص الکترونیکی و ساختاری آن پرداخته می شود.

واژگان کلیدی: فتوکاتالیز، تیتانیوم دی اکسید، رنگ های نساجی، پساب های دارویی

Abdulhamiddehghani@grad.kashanu.ac.ir

کاهش آلودگی به منظور ایجاد محیطی پاک و ایمن برای انسان بسیار حیاتی است. علاوه بر این، بسیاری از آلاینده های آلی انسانی با غلظت های بسیار کم و سمیت بالا، نیازمند روش های مؤثر و «سبز» برای تبدیل شیمیایی آن ها به ترکیب های غیرخطرناک بدون آلودگی ثانویه هستند [۱-۳]. در سال های گذشته روش های تصفیه فیزیکی (جذب، اولترافیلتراسیون و انعقاد) و روش های تخریب شیمیایی (شامل ازن، اشعه ماوراء بنفش، اکسایش هیدروژن پراکسید، روش های فتوکاتالیز نیمه هادی، اکسایش آب فوق

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۷/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۸/۶

تابستان ۱۴۰۲ | شماره ۲ | سال دوم

۱- مقدمه

با افزایش صنعتی شدن و شهرنشینی، آلودگی ناشی از گازها، آلاینده های مولکولی آلی، آلاینده های پلیمری، و مواد بیولوژیکی، در حال تبدیل شدن به یک مشکل جدی است. این تأثیرات بسیار منفی بر عناصر طبیعی که برای حیات روی زمین ضروری هستند، مانند آب و هوا تاثیر می گذارد. بنابراین یافتن راه های پایدار برای

کشف ابزار لازم به منظور بهره‌برداری از انرژی خورشیدی حائز اهمیت است و تأثیرات بلند مدتی خواهد داشت. استفاده از نور خورشید برای هدایت واکنش‌های شیمیایی یکی از این رویکردهای جدید است. این رویکرد می‌تواند به طور بالقوه برای فرآیندهای شیمیایی صنعتی مختلف اعمال شود. واکنش‌های شیمیایی خورشیدی را می‌توان از طریق فتوکاتالیز انجام داد [۱۳-۱۴].

واژه یونانی photocatalysis ترکیبی از دو کلمه photo به معنی نور و catalysis به معنای از هم پاشیدن یا تجزیه شدن است. به طور کلی، اصطلاح فتوکاتالیز برای توصیف فرآیندی استفاده می‌شود که در آن از نور برای برانگیختن یک فتوکاتالیزگر استفاده می‌شود و سرعت واکنش شیمیایی بدون دخالت فتوکاتالیزگر تسریع می‌شود. اگرچه اصطلاح فتوکاتالیز کاملاً گیج کننده است و بحث طولانی در مورد تعریف این واژه وجود داشته است، در نهایت اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی (آیوپاک) تصمیم گرفت که فتوکاتالیز را علم استفاده از کاتالیزگری که برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی که به نور نیاز دارند یا با نور درگیر می‌شوند، تعریف کند. به عبارت دیگر فتوکاتالیزگر به عنوان ماده ای تعریف می‌شود که قادر به جذب نور، تولید جفت الکترون-حفره است و تبدیلات شیمیایی ماده‌های شیمیایی شرکت کننده در واکنش را ممکن می‌سازد و پس از هر چرخه فعل و انفعالی که صورت می‌گیرد مجدداً بازسازی می‌شود [۱۵-۱۹].

۲- تصفیه آب و فرآیندهای اکسایش پیشرفته

گسترش روش‌های شیمیایی تصفیه آب باعث بروز فرآیندهای اکسایش پیشرفته شده است. این دسته از فرآیندها با ایجاد ذرات حد واسط واکنش‌پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل که یک اکسنده بسیار قوی و غیر انتخاب پذیر است، باعث تجزیه مولکول‌های آلاینده می‌شود. این فرآیندها به سبب توانایی تجزیه جزئی یا حذف کلی گستره وسیعی از آلاینده‌ها به وسیله واکنش‌های اکسایش و کاهش توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. فرآیندهای اکسایش پیشرفته برای تجزیه آلاینده‌های خاص، کاهش ترکیبات آلی، تصفیه لجن و کاهش رنگ و بوی آب کاربرد دارند. علاوه بر این‌ها در طی این فرآیندها فلزات سنگین نیز می‌توانند بدون احتیاج به ضدعفونی کردن از محیط‌های آبی حذف شوند. کارایی فرآیندهای

بحرانی، روش فنتون، تجزیه سونوشیمیایی، روش‌های الکتروشیمیایی، فرآیند پرتو الکترونی، و روش‌های تصفیه آنزیمی) روش‌های اصلی حذف آلاینده‌های آلی بوده‌اند [۴-۵]. در میان این روش‌ها، راه کارهای فتوکاتالیز نیمه‌رسانا می‌توانند به طور کامل آلاینده‌های آلی را به سرعت، ارزان و به روشی سازگار با محیط زیست حذف کنند و به عنوان یکی از موثرترین و سبزترین روش‌ها برای حذف آلاینده‌های آلی پیشنهاد شده‌است. کشف انرژی خورشیدی، به عنوان یک منبع پاک و پایان ناپذیر، بسیاری از پژوهش‌گران را برای استفاده از آن برای چندین دهه مجذوب خود کرده‌است [۶-۹]. فتوکاتالیز نیمه هادی، که در آن انرژی خورشیدی برای هدایت واکنش ترمودینامیکی به منظور تولید سوخت‌های شیمیایی بسیار پر انرژی یا حذف آلاینده‌های معدنی و آلی استفاده می‌شود، یکی از مهم‌ترین رویکردها برای مهار انرژی خورشیدی است. انرژی دریافتی زمین از خورشید حدود $10^{24} \times 13$ ژول در سال است که تقریباً ۱۰۰۰۰ برابر بیشتر از مصرف انرژی جهانی است. استفاده از این انرژی در تولید و سنتز مواد شیمیایی، که یک صنعت انرژی بر است، می‌تواند تا حدی مشکل کمبود انرژی در سراسر جهان و نگرانی‌های زیست محیطی را حل کند [۱۰-۱۱].

مزایای واکنش‌های ایجاد شده توسط تابش نور عبارتند از [۱۲]:

۱- انرژی خورشیدی رایگان، پاک و تجدیدپذیر می‌تواند به عنوان نیروی محرکه برای واکنش‌های شیمیایی استفاده شود.

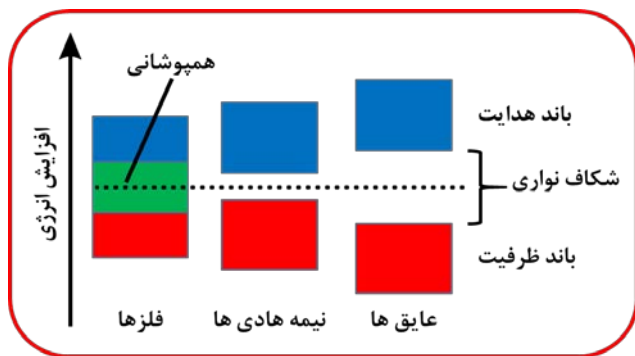
۲- واکنش‌های آلی فتوکاتالیزوری، که معمولاً $2O$ در آن دخالت دارد، به پایان رساندن یک فرآیند شیمیایی به روشی پایدار و سازگار با محیط زیست را امکان‌پذیر می‌کند.

۳- در مقایسه با فعال‌سازی حرارتی، تحریک فتوشیمیایی می‌تواند تحت دما و فشار متوسط انجام شود.

۴- شرایط ملایم واکنش‌های فتوشیمیایی می‌تواند محصول‌های جانبی را به حداقل برساند و ترکیب‌هایی با خلوص بالا را در سنتز آلی تولید کند.

تا به امروز، سه فناوری اولیه انرژی خورشیدی شامل گرمایش خورشیدی، فتوولتائیک خورشیدی و برق حرارتی خورشیدی بوده است که این فناوری‌ها عمدتاً برای تبدیل انرژی خورشیدی به برق و گرمایش آب خورشیدی استفاده می‌شوند. در کنار این فناوری‌ها،

گرفته است. در این بین، مواد جامد نیمه هادی مانند تیتانیوم دی اکسید، روی اکسید، کادمیم سولفید و غیره به عنوان فتوکاتالیزگر، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. این مواد جامد دارای خواص الکترونیکی و نوری خاصی هستند که توسط ساختار نواری مشخص می شود [۲۲-۲۴].



شکل ۱. مقایسه بین شکاف نوری فلزها، نیمه هادی ها و عایق ها

وقتی شکاف نوری روی هم قرار می گیرد، مواد جامد بدون توجه به دما مانند فلز (رسانا) رفتار می کنند. بین شکاف های باند، باند بالاتر نوار رسانایی نامیده می شود، زیرا تنها زمانی که الکترون ها به نوار رسانایی برانگیخته می شوند، ماده جامد رسانای الکتریکی است و نوار پایین را بر اساس الکترون های ظرفیت اتم های منفرد باند ظرفیت می نامند. عایق ها و نیمه هادی ها دارای یک شکاف نوری بین نوار رسانایی و باند ظرفیت هستند. تفاوت در عایق ها و نیمه هادی ها این است که شکاف نوری در عایق ها بسیار بزرگتر است و به این شکاف، نوار ممنوعه گفته می شود که برانگیختن الکترون ها از باند ظرفیت به نوار رسانش آن ها دشوار است. تئوری حاضر در مورد برانگیختگی الکترون ها در باند ظرفیت به نوار رسانش، عمدتاً ناشی از انرژی حرارتی است. بنابراین، هدایت نیمه هادی ها به شدت به دمای مواد وابسته است. برای واکنش فتوکاتالیز بر روی نیمه هادی ها، تابش جذب شده به عنوان انرژی گرمایی عمل می کند و الکترون ها را از باند ظرفیتی به نوار رسانایی برانگیخته می کند. بنابراین، پهنای شکاف باند، یکی از مهم ترین ویژگی هایی است که به شدت بر خواص الکتریکی و نوری مواد تأثیر می گذارد. شکاف باند وسیع تر به انرژی بیشتری برای برانگیختن الکترون ها نیاز دارد، به این معنی که تابش حامل انرژی بالاتر مانند نور فرابنفش و مایکروویو می تواند به عنوان منبع انرژی در طول فرآیند واکنش استفاده شود در حالی که تابش با انرژی

اکسایش پیشرفته به طور مستقیم وابسته به تولید رادیکال های هیدروکسیل است. با توجه به بالا بودن پتانسیل کاهش رادیکال هیدروکسیل نسبت به الکتروکاتالیزور معمولی در محیط اسیدی و ثابت سرعت بالا اکثر ترکیبات آلی مانند دی اکسید کربن توسط فرآیندهای اکسایش پیشرفته تجزیه می شوند. مهم ترین فرآیندهای اکسایش پیشرفته عبارتند از: فرآیندهای فتوکاتالیزوری همگن یا ناهمگن، الکترولیز، اوزوناسیون، فتولیز، فتون و فتوفتون، فراصوت و اکسایش هوای خیس. در بین این فرآیندها، فرآیندهای فتوکاتالیزوری ناهمگن با توجه به توانایی و پتانسیل بالا در تصفیه پساب و تولید سوخت هیدروژن با استفاده از نور خورشید به عنوان یک منبع سبز و تجدید پذیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲۰-۲۱].

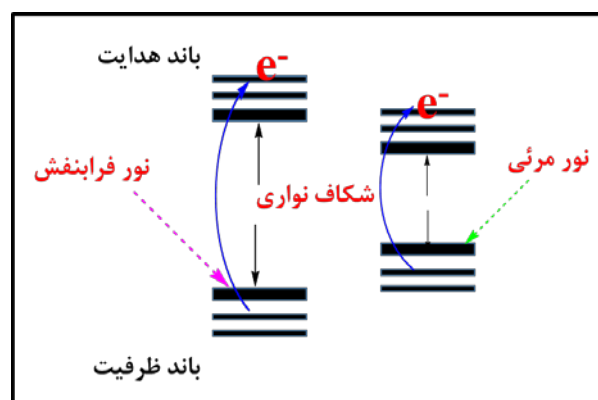
۳- فتوکاتالیز گر ها

از یک دیدگاه فتوکاتالیز گر ها به دو دسته همگن و ناهمگن طبقه بندی می شوند. در صورتی که واکنش دهنده و فوتوکاتالیز گر هر دو در یک فاز حضور داشته باشند، فوتوکاتالیز همگن خوانده می شود. ترکیبات کوردیناسیونی، رنگ ها و رنگدانه های طبیعی نمونه های فوتوکاتالیست های همگن هستند. از طرف دیگر، در صورتی که واکنش دهنده و فوتوکاتالیز گر در دو فاز جداگانه حضور داشته باشند، فوتوکاتالیز غیرهمگن خوانده می شود. تشخیص اینگونه واکنش ها با مشاهده افزایش سرعت واکنش و مصرف مکرر فوتوکاتالیست ممکن است [۲۰-۲۱]. یک دسته مهم و کاربردی از فتوکاتالیز گر های ناهمگن، فتوکاتالیز گر های نیمه هادی از جمله تیتانیوم دی اکسید است که در ادامه به بررسی آنها پرداخته می شود.

۳-۱- فتوکاتالیز گر های نیمه هادی

مواد جامد با پهنای باند متفاوت خواص متمایزی را از خود نشان می دهند که طبق شکل ۱ به عنوان فلزها، نیمه هادی ها و عایق ها طبقه بندی می شوند. در حال حاضر، فتوکاتالیز نیمه هادی در حال تبدیل شدن به یکی از فعال ترین حوزه های پژوهشی است و در حوزه های مختلفی مانند کاتالیز، فتوشیمی، الکتروشیمی، شیمی معدنی و آلی، شیمی محیط زیست و غیره مورد مطالعه قرار

کمتر، برای مثال نور مرئی و مادون قرمز، می تواند کاتالیزگرهایی با فاصله باند کمتر را برانگیخته کند (شکل ۲) [۲۵-۲۷].



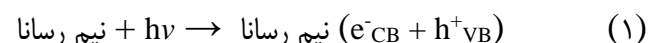
شکل ۲. شکاف نوری مختلف و جذب نوری آنها

فتوکاتالیز اکسید فلز نیمه هادی فرآیندی است که در آن جذب نور توسط فتوکاتالیزگر منجر به ایجاد الکترون ها و حفره هایی می شود که می توانند به مولکول های دیگر در سطح فتوکاتالیزگر منتقل شوند. خواص فیزیکی- شیمیایی اکسیدهای فلزی برای عملکرد فتوکاتالیزگری آنها بسیار مهم است، که معمولاً به اندازه، شکل، ریخت شناسی ترکیب وابسته است. روش سنتزی به کار گرفته شده می تواند اندازه، شکل و ریخت شناسی مواد تهیه شده را کنترل کند. این امر می تواند تشکیل پودرها یا لایه های نازک با ویژگی های مورد نیاز را آسان کند که عملکرد فتوکاتالیزگر را بهبود می بخشد. همچنین منبع و نوع نور مورد استفاده می تواند بر عملکرد ماده به عنوان فتوکاتالیزگر تأثیر بگذارد [۲۸-۳۱].

به طور کلی، نیمه هادی ها قوی ترین فتوکاتالیزگرهایی هستند که به دلیل انرژی های شکاف باند مناسب و پیکربندی الکترونیکی کاملاً مشخص با باند ظرفیت اشغال شده و باند هدایت اشغال نشده شناخته شده اند. نیمه هادی ها با ویژگی های متمایز الکترونیکی، جذب نور، انتقال بار و ساختار متخلخل، فعالیت های مطلوبی را برای تخریب فتوکاتالیزگری آلاینده های آلی متعدد ارائه کرده اند. پژوهش های اخیر نشان داده است که نیمه هادی های گروه های II-VI با انرژی های شکاف نوری در ناحیه مرئی می توانند نامزدهای بالقوه ای برای استفاده به عنوان فتوکاتالیزگرهای نور مرئی باشند [۳۲-۳۴].

۳-۲- سازوکار عملکرد فتوکاتالیزگرهای نوری

در یک فرآیند فتوکاتالیزگری ایده آل، آلاینده های آلی در حضور فتوکاتالیزگر و سایر اجزای واکنش مثل اکسیژن یا هوا، به آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی تبدیل می شوند. زمانی که ماده نیمه رسانا، نوری با انرژی ای بیشتر از شکاف انرژی اش را جذب کند، واکنش های فتوکاتالیزگری آغاز می شود. به طوری که الکترون (e^-) از نوار ظرفیت (VB) کاتالیزگر به نوار رسانش (CB) منتقل می شود. این فرایند باعث ایجاد یک زوج الکترون-حفره روی سطح ذرات فتوکاتالیزگر می شود (رابطه ۱).



قابل ذکر است که حفره های ایجاد شده (h^+) در نوار ظرفیت می توانند با الکترون های نوار رسانش باز ترکیب شوند و با آزاد کردن انرژی از بین روند (رابطه ۲).



در نتیجه حضور اکسیژن به عنوان گیرنده الکترون در طی تشکیل رادیکال های سوپراکسید تا حدی از باز ترکیب شدن الکترون-حفره جلوگیری می کند (رابطه ۳).



حفره در سطح کاتالیزگر با یون هیدروکسیل (OH^-) حاصل از تجزیه آب واکنش می دهد (رابطه ۴) که باعث ایجاد رادیکال های هیدروکسیل می شود.



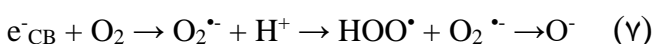
رادیکال هیدروکسیل یک اکسنده بسیار قوی و غیر گزینشی است که باعث از بین رفتن جزئی یا کلی مواد آلی می شود (رابطه ۵).

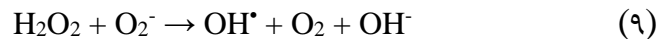


به علاوه پتانسیل کاهش بالایی حفره در فتوکاتالیزگر باعث اکسایش مواد آلی به واکنش دهنده های میانی می شود.



در ادامه رادیکال های سوپر اکسید هم با گرفتن پروتون به رادیکال هیدروپروکسیل تبدیل می شوند و به دنبال آن H_2O_2 تولید می کنند (رابطه های ۷-۹). هیدروپروکسیل هم می تواند به عنوان گیرنده الکترون، الکترون های نوار رسانش را به دام ببندد که باعث ایجاد تأخیر در باز ترکیبی زوج الکترون-حفره می شود [۳۵].





۴- تیتانیوم دی اکسید به عنوان فتوکاتالیزگر

تیتانیوم دی اکسید (تیتانیا) رایج ترین کاتالیزگر مورد استفاده در زمینه فتوکاتالیز است. از زمان های گذشته، تیتانیوم دی اکسید به عنوان رنگدانه سفید کاربرد داشته و می توان آن را از سنگ معدن ایلمنیت (FeTiO_3)، پروسکایت (CaTiO_3) و تیتانیت (CaTiSiO_5) استخراج کرد [۳۶-۳۹]. تیتانیوم دی اکسید از نظر مکانیکی، حرارتی و شیمیایی بسیار پایدار است. این ترکیب نقطه ذوب بسیار بالایی دارد و در آب، نیتریک اسید، کلریدریک اسید و سولفوریک اسید رقیق نامحلول است. همچنین می توان آن را در سولفوریک اسید غلیظ داغ و هیدروفلوئوریک اسید حل کرد. اولین گزارش های مربوط به تیتانیوم دی اکسید به عنوان فتوکاتالیز مربوط به سال ۱۹۲۱ می باشد که رنز از دانشگاه لوگانو کاهش جزئی تیتانیا را در حضور گلیسرول تحت نور خورشید گزارش کرد. به دنبال آن در سال ۱۹۲۹ کیدل دریافت رنگ هایی که در برابر نور کاملاً پایدار هستند، زمانی که روی لیتوپون یا سرب سفید در تماس با تیتانیوم دی اکسید جذب می شوند، به راحتی تجزیه نمی شوند. بنابراین تیتانیوم دی اکسید را به عنوان یک ماده حساس به نور نامیدند. تیتانیا به دلیل خواصی چون فعالیت زیاد، هزینه کم، پایداری نور، غیرسمی بودن و غیره، یک فتوکاتالیزگر مرغوب در نظر گرفته می شود. تمام واکنش های شیمیایی در سطح رخ می دهند. از این رو ابعاد ذره و مورفولوژی کاتالیزگر نوری تأثیر به سزایی در میزان مساحت سطحی و به دنبال آن نرخ تخریب آلاینده ها دارد. پژوهش ها نشان داده اند که مواد نانوساختار با ابعاد کمتر از ۲۰ نانومتر، خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار متفاوتی نسبت به مقیاس بالک خود نشان می دهند. بنابراین در این زمینه بسیار مورد توجه هستند. کاهش اندازه ذرات سبب افزایش شکاف انرژی نیمه هادی ها می شود. اما به طور کلی، با کاهش اندازه ذرات، مساحت سطحی ماده فوتوکاتالیزگر افزایش می یابد و قابلیت بیشتری برای جذب آلاینده ها و فوتون های بیشتر خواهد داشت. بنابراین اثر منفی افزایش شکاف انرژی، از این طریق خنثی می شود. از آغاز قرن حاضر، تیتانیوم دی اکسید به عنوان یک نانوساختار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. هنگامی که اندازه ذرات تیتانیوم دی اکسید به

مقیاس نانومتر کاهش یافت (به طور کلی حدود ۱۰۰-۱ نانومتر)، ویژگی های سطح و مساحت سطح تیتانیوم دی اکسید به طور چشمگیری تغییر پیدا کرد. خاصیت فتوکاتالیزگری نانوساختار تیتانیوم دی اکسید به دلیل تغییرات در ویژگی های سطح و مساحت سطح بسیار افزایش یافته است. اثرات کوانتومی تیتانیوم دی اکسید با ساختار نانو نیز می تواند نقش اساسی بر خواص فتوکاتالیزگری، نوری یا الکترونیکی آن داشته باشد. از کاربردهای نانوساختار تیتانیوم دی اکسید می توان به طیف وسیعی از زمینه ها از جمله مواد الکترونیکی، انرژی، محیط زیست، بهداشت و پزشکی، حسگرها، کاتالیزورها و غیره اشاره کرد [۴۴-۴۰]. در چند دهه اخیر، تیتانیوم دی اکسید به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فردش، شرایط مناسبی برای کاربردهای زیست محیطی ایجاد کرده است. در سال ۱۹۷۲ فوجیشیما و هوندا اولین کسانی بودند که تقسیم فتوکاتالیزگری آب را روی الکتروکاتالیز تیتانیوم دی اکسید پیشنهاد کردند. از زمان این کشف، تیتانیوم دی اکسید به مناسب ترین نیمه هادی تبدیل و کارهای پژوهشی به طور فزاینده ای به منظور افزایش کارایی آن در کاربردهای زیست محیطی متمرکز شده است. بنابراین تیتانیوم دی اکسید به عنوان یک فتوکاتالیزگر طبقه بندی می شود، که در آن دو واکنش به طور همزمان رخ می دهد:

(الف) واکنش های اکسایش از حفره های تولید شده در نوار ظرفیت.

(ب) واکنش های کاهش از الکترون های تولید شده در نوار رسانایی.

در میان نیمه هادی های دیگر، یکی از مزایای کلیدی تیتانیوم دی اکسید این است که به طور همزمان امکان کاهش پروتون ها و اکسایش آب را می دهد. به طور خاص، پتانسیل اکسایش-کاهش گونه های دهنده جذب شده روی فتوکاتالیزگر تیتانیوم دی اکسید منفی تر از پتانسیل باند ظرفیت تیتانیوم دی اکسید است، در حالی که پتانسیل اکسایش-کاهش مولکول های گیرنده مثبت تر از پتانسیل باند هدایت تیتانیوم دی اکسید است [۴۵-۴۹].

وجود مقدار کمی از جای خالی اکسیژن که با حضور مراکز Ti^{3+} جبران می شود، تیتانیوم دی اکسید را به عنوان نیمه هادی نوع n طبقه بندی می کند. در مواد تیتانیوم دی اکسید، قسمت پایین نوار رسانایی توسط اوربیتال های $3d$ ، Ti^{4+} تشکیل می شود، در حالی که نوار ظرفیت عمدتاً از همپوشانی اوربیتال های اکسیژن $2p$ تشکیل

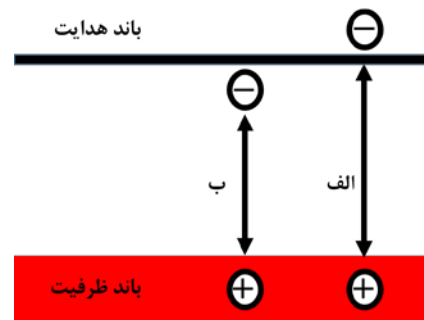
تیتانیوم دی اکسید در زیر نور مرئی به دلیل پهنای شکاف باند است که برای فاز آناتاز و روتیل به ترتیب $3/2$ و $3/0$ الکترون ولت است. این شکاف باند نسبتاً گسترده به این معنی است که هر دو شکل تیتانیوم دی اکسید فقط تحت تابش فرابنفش برانگیخته می‌شوند. بنابراین، فاز روتیل تا 405 نانومتر جذب می‌شود، در حالی که فرم آناتاز تا 385 نانومتر جذب می‌شود [54-57].

با این حال، برخی از خواص غیرجذاب تیتانیوم دی اکسید مانع کارایی آن به عنوان فتوکاتالیزگر می‌شود. اولاً، مشخص شده است که تیتانیوم دی اکسید دارای یک شکاف باند ذاتی نسبتاً وسیع $3/0$ الکترون ولت برای روتیل و $3/2$ الکترون ولت برای آناتاز است. این پدیده می‌تواند استفاده از طیف انرژی خورشیدی را محدود کند، زیرا این شکاف‌های باند انرژی با انرژی نور فرابنفش نزدیک است که تنها کمتر از 5 درصد از کل انرژی تابش شده از خورشید است. دوم، بازده فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید را می‌توان با برانگیخته نشدن الکترون‌های برانگیخته شده با نور (باز ترکیب) کاهش داد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، تحریک نوری باعث تشکیل ناحیه‌ای با چگالی بار مثبت (حفره) می‌شود که با حذف یک الکترون از یک مکان ایجاد می‌شود. حفره‌ها هسته‌هایی با بار مثبت هستند و در موقعیتی در شبکه کریستالی ثابت نگه داشته می‌شوند. الکترون‌های منبع دیگر مانند محل‌های دیگری در کریستال، از یک آنیون خارجی، یا از ریزش الکترون اصلی به اوربیتال مولکولی اولیه (باز ترکیب) می‌توانند حفره را پر کنند، که این پدیده در فتوکاتالیز مطلوب نیست. یکی از دلایل دیگر وجود مکان‌های نقص در ساختار شبکه است که می‌توانند به عنوان مراکز نوترکیب رفتار کنند و بازده کوانتومی پایین‌تری و در نتیجه راندمان ضعیف برای واکنش‌های فتوکاتالیزگری ایجاد کنند. مطابق شکل ۳ الکترون‌های برانگیخته شده با نور از باند ظرفیت می‌توانند در نوار رسانایی (الف) یا در محل نقص نزدیک به نوار رسانایی (ب) به دام بیفتند [58-64].

بازده فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید با اندازه ذرات، شکاف باند، مساحت سطح، طول عمر جفت الکترون-حفره، پایداری و سایر خواص فیزیکی و شیمیایی تعیین می‌شود. علاقه زیادی به اصلاح تیتانیوم دی اکسید وجود دارد، که به دلیل جابجایی شکاف نوری به ناحیه نور مرئی و یا به منظور جلوگیری از ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره انجام می‌شود. چندین روش عمده وجود دارد که

می‌شود. تیتانیوم دی اکسید به سه شکل کریستالی آناتاز، روتیل و بروکیت وجود دارد. آناتاز و روتیل بیشترین مطالعه در شکل‌های نانوساختار تیتانیوم دی اکسید را به خود اختصاص داده است، در حالی که شکل‌های بروکیت هنوز کمیاب هستند. در مطالعات بنیادی، روتیل بیشترین کاوش را دارد، در حالی که آناتاز بیشترین شکل بررسی شده در مطالعات کاربردی است. طبق تحقیقات، فرم آناتاز نقش اصلی را در کاربردهای صنعتی مانند بلورهای فوتونی، فرآیند فتوکاتالیزگری، سلول‌های فتوولتائیک و فتو-الکتروکرومیک و غیره را ایفا می‌کند. ساختار آناتاز فعالیت فتوکاتالیزگری بالاتری را نسبت به روتیل از خود نشان می‌دهد [50-53]. اکثر پژوهشگران استدلال می‌کنند که خواص فیزیکی تیتانیوم دی اکسید مانند ساختار کریستالی (آناتاز یا روتیل)، توزیع اندازه بلور، چگالی گروه هیدروکسیل سطح، زبری سطح و غیره بر فعالیت فتوکاتالیزگری آن تأثیر می‌گذارد. در ریخت‌شناسی روتیل، وجوه (۱۱۰)، (۰۰۱) و (۱۰۰) و (۱۰۱) غالب هستند، در حالی که (۰۱۱) و (۰۰۱) وجوه غالب در ریخت‌شناسی آناتاز هستند. روتیل از نظر ترمودینامیکی پایدارترین فاز است. سطح (۱۱۰) روتیل تیتانیوم دی اکسید کمترین انرژی را دارد و شدیدترین سطح مورد مطالعه است. در مقایسه، مطالعات نظری نشان می‌دهد که سطح (۰۰۱) آناتاز تیتانیوم دی اکسید بسیار واکنش‌پذیرتر است، زیرا تا حد زیادی بر پایداری، خواص جذبی و واکنش‌های کاتالیزگری تأثیر می‌گذارد. فرم آناتاز تیتانیوم دی اکسید با گرم شدن، به روتیل تبدیل می‌شود. فرم آناتاز را می‌توان به راحتی در دمای پایین تر (زیر 400 درجه سانتی‌گراد) سنتز کرد، در حالی که فرم روتیل اغلب در دمای متوسط (از 400 تا 600 درجه سانتی‌گراد) سنتز می‌شود. علاوه بر این، ساختار کریستالی روتیل و آناتاز هر دو چهار ضلعی هستند. ساختار آناتاز تتراگونال حاوی 12 اتم در هر سلول واحد است، در حالی که ساختار روتیل یک چهار ضلعی حاوی 6 اتم در هر سلول واحد است. هشت وجهی روتیل کمی متعامد است و هر هشت وجهی به 8 هشت ضلعی اطراف متصل است، در حالی که آناتاز به صورت متعامد و هر هشت وجهی به 10 هشت وجهی اطراف متصل است. این تفاوت‌ها در ساختارهای شبکه مسئول چگالی‌های جرمی مختلف و در ساختارهای نوار الکترونیکی بین دو شکل آناتاز و روتیل است و در نتیجه می‌تواند به کارایی فتوکاتالیزگری بالاتر برای فرم آناتاز تحت تابش فرابنفش کمک کند. مهم‌ترین دلیل راندمان تبدیل پایین

به طور گسترده برای اصلاح خواص نوری تیتانیوم دی اکسید به کار گرفته شده است که در ادامه به آن اشاره می شود.



شکل ۳. جداسازی بار ناشی از اشعه فرابنفش در تیتانیوم دی اکسید. الکترون های برانگیخته شده با نور از باند ظرفیت می توانند در نوار رسانایی (الف) یا در محل نقص نزدیک به نوار رسانایی (ب) به دام بیفتند.

۴-۱- دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید

برای گسترش پاسخ طیفی تیتانیوم دی اکسید به ناحیه مرئی و افزایش فعالیت فتوکاتالیزگری آن، چندین راهبرد توسعه داده شده است. دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید خالص با آنیون یا کاتیون یکی از راه های حساس کردن تیتانیوم دی اکسید به نور مرئی است. این مسیر، استفاده از بخش اصلی طیف خورشیدی و همچنین اطمینان از تله های بار برای جدا نگه داشتن حفره الکترونی تولید شده توسط نور را ترویج می کند [۶۴-۶۵].

۴-۱-۱- تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با کاتیون

تیتانیوم دی اکسید با کاتیون هایی مانند فلزات خاکی کمیاب، فلزات نجیب، فلزات ضعیف و فلزات واسطه به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. طبق پژوهش های گذشته، تیتانیوم دی اکسید آغشته به یون های فلزی، محدوده جذب نور را افزایش می دهد، پتانسیل اکسایش-کاهش رادیکال های فتومولد را افزایش می دهد و با مهار از نوترکیبی الکترون ها و حفره های ایجاد شده در نوارهای رسانایی و ظرفیت، کارایی کوانتومی را افزایش می دهد. با این حال، ماهیت و غلظت مواد ناخالص، طول لایه بار فضایی القایی و همچنین فرآیند فتوکاتالیز، خواص سطح مواد را تغییر داده و در نتیجه بر فعالیت فتوکاتالیزگری تأثیر می گذارد. غلظت یون های دوپه کننده In^{3+} ، Zn^{2+} ، W^{6+} ، Nb^{5+} و همچنین ظرفیت کاتیون های دوپه کننده مانند Li^{+} و غیره بر افزایش یا کاهش

فعالیت فتوکاتالیزگری تأثیر می گذارد. اگرچه پژوهش های زیادی وجود دارد که نشان می دهد دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با یون فلزی باعث بهبود خواص جذب نور مرئی مواد می شود، با این حال باید به این نکته اشاره کرد که افزایش جذب نور مرئی شرط کافی برای ارتقاء فعالیت نوری تیتانیوم دی اکسید نیست. در واقع، در طول کاشت کاتیون ها، مقدار معینی از نقص ها می توانند ایجاد شوند و به عنوان مراکز نوترکیبی عمل کنند که باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیزگری می شود. از این اثر نامطلوب می توان با بازپخت مجدد تیتانیوم دی اکسید دوپه شده جلوگیری کرد. علاوه بر این، ویژگی دیگری از کاتیون های تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با فلزات توسط دونیلز گزارش شده است که نشان می دهد دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با کاتیون هایی که دارای حالت اکسایش بالاتر یا پایین تر هستند، باعث افزایش هدایت الکتریکی می شود. به عنوان مثال، در مورد دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با کاتیون های فلزی دارای حالت اکسایش کمتر مانند Fe^{3+} (در غلظت کم)، با حذف الکترون ها خنثی بودن الکتریکی از باند ظرفیت به دست آمد. جهش الکترون ها حفره هایی را در باند ظرفیت سیستم ایجاد می کند و رسانایی الکتریکی را افزایش می دهد (رسانایی از نوع P). در مقابل، در مورد دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با Nb^{5+} ، دوپه کردن با نرخ اکسایش بالاتر مانند خنثی بودن الکتریکی در سیستم است که با تزریق الکترون ها به باند هدایت از قبل خالی، نتیجه حاصل می شود. در نهایت این الکترون هایی که به نوار رسانایی می روند رسانایی الکتریکی را افزایش می دهند (نوع رسانایی n) [۶۶-۶۸].

دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با کاتیون های فلزی اثرات مثبتی بر فتوکاتالیز دارد. با این حال، چندین نویسنده گزارش کرده اند که دوپه کردن فلز تیتانیوم دی اکسید نیز دارای اشکالات قابل توجهی است. فعالیت فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با کاتیون حتی تحت تابش فرابنفش کاهش می یابد. نشان داده شده است که مواد آغشته به فلز از لحاظ حرارتی ناپایدارند و مراکز فلزات به عنوان یک تله الکترونی عمل می کنند که باعث ترغیب مجدد جفت الکترون-حفره های فتو مولد می شود. لو دریافت که ناخالصی کاتیونی می تواند در سطح d شکاف باند تیتانیوم دی اکسید قرار گیرد، که به عنوان مراکز نوترکیبی حامل ها منجر به کاهش فعالیت فتوکاتالیزگری می شود. گالیم، کروم و آلومینیوم به عنوان مراکز پذیرنده (عوامل دوپه کننده نوع p) شناخته می شوند و به عنوان یک

تله برای الکترون‌های تولید شده توسط نور عمل می‌کنند و به نوترکیبی آسان با حفره‌های مثبت کمک می‌کنند. در مقابل، عوامل دوپه کننده نوع n مانند نیوبیوم، آنتیموان و تانتالوم که به عنوان مراکز اهداکننده شناخته می‌شوند، به‌عنوان تله‌هایی برای حفره‌های تولید شده عمل می‌کنند و جذب الکترون‌ها را تضمین می‌کنند و در نتیجه نوترکیبی الکترون-حفره را ارتقا می‌دهند. در فلزات نجیب، تفاوت بین سطح فرمی فلزات نجیب و تیتانیا به جدایی جفت الکترون-حفره نسبت داده می‌شود. با این حال، هنگامی که مراکز فلزی دارای بار منفی می‌شوند، حفره مخصوصاً برای نمونه‌های با بارگذاری زیاد (بیش از ۱/۵) جذب می‌شود و نوترکیبی مطلوب خواهد بود. پژوهش‌های کنونی از این نتیجه حمایت می‌کنند که باریک شدن شکاف باند تیتانیوم دی اکسید مورد نظر را می‌توان با استفاده از ناخالصی آنیونی به جای ناخالص کاتیونی، بهتر به دست آورد [۶۹-۷۲].

۴-۱-۲- تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آنیون

رویکردهای مختلفی در تلاش برای جلوگیری از نوترکیبی جفت‌های الکترون-حفره فتومولد انجام شده است. دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با نافلزات آنیونی مانند کربن، نیتروژن، گوگرد و ید توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است. در مقایسه با دوپه کردن کاتیونی، نقش آن‌ها به‌عنوان مراکز نوترکیبی ممکن است به حداقل برسد. تان نشان داد که ناخالصی‌های غیر فلزی توانایی بهبود ریخت‌شناسی و عملکرد فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید را دارند، در حالی که رن نشان داد که دوپه کردن آنیونی در تیتانیوم دی اکسید می‌تواند باند آن را کاهش دهد و پاسخ نوری آن را به ناحیه نور مرئی تغییر دهد. در طی چندین سال گذشته، توسط بسیاری از پژوهشگران ثابت شده است که تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با عناصر غیرفلزی (کربن، گوگرد، فلور، نیتروژن و غیره) اثرات مثبتی در ناحیه مرئی نشان می‌دهند که منجر به فعالیت فتوکاتالیزگری بالاتری می‌شوند. حالت‌های ناخالصی نزدیک به لبه نوار ظرفیت هستند اما به‌عنوان حامل بار عمل نمی‌کنند. در میان تمام آنیون‌ها، دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با کربن یا نیتروژن به‌منظور تضمین فعالیت فتوکاتالیزگری بالاتر، تحت تابش نور مرئی گزارش شده‌است [۷۳-۷۵].

در این بین، توجه ویژه‌ای به دوپه کردن کربن در تیتانیوم دی اکسید معطوف شده است. جایگزینی اتم‌های کربن در فتوکاتالیزگر تیتانیوم دی اکسید، حالت‌های جدیدی را (C2p) نزدیک به لبه باند ظرفیت تیتانیوم دی اکسید (O2p) معرفی می‌کند. بر این اساس، لبه نوار هدایت برای کاهش شکاف باند تغییر می‌کند. ادغام کربن در تیتانیوم دی اکسید، ممکن است گونه‌های کربنی را در سطح فتوکاتالیزگر تشکیل دهد که گزارش شده‌است جذب در محدوده نور مرئی را آسان می‌کند. تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با کربن، مساحت سطح بالاتری را برای واکنش‌پذیری ایجاد می‌کند و باعث جذب بیشتر آلاینده‌های هدف می‌شود. شن و همکاران گزارش کردند که تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با کربن به نظر می‌رسد در تجزیه تری کلرواستیک اسید تحت تابش نور مرئی نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص بسیار کارآمد باشد. الکترون برانگیخته شده از این حالت‌های سطحی (تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با کربن) توانایی تشکیل مقدار کافی رادیکال‌های سوپر اکسید و هیدروکسیل را تحت تابش نور مرئی دارند و در نتیجه تضمین تخریب بیشتر آلاینده‌ها را باعث می‌شوند [۷۳-۷۸].

از سوی دیگر، دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با نافلزاتی مانند نیتروژن مورد توجه ویژه قرار گرفته‌است. ویژگی‌های فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با نیتروژن تحت نور مرئی، گسترش امیدوارکننده‌ای را برای کاربردهای زیست محیطی به نسبت تیتانیوم دی اکسید اصلاح نشده، از خود نشان می‌دهد. نیتروژن دوپه شده در تیتانیا، ضریب شکست، سختی، هدایت الکتریکی، مدول الاستیک و فعالیت فتوکاتالیزگری را به سمت جذب نور مرئی تغییر می‌دهد. گونه‌های جانشینی بیشتر در بالای نوار ظرفیت قرار دارند، در حالی که شکل بینایی در ۰/۷۳ الکترون ولت بالای نوار ظرفیت وجود دارد. طبق گفته ژئو، جایگزینی اکسیژن با نیتروژن بسیار دشوار است زیرا شعاع یونی نیتروژن (۱/۷۱ آنگستروم) در مقایسه با شعاع یونی اکسیژن (۱/۴ آنگستروم) بسیار بیشتر است. بنابراین، برای حفظ خنثی بودن الکتریکی و ایجاد یک جای خالی اکسیژن، سه اتم اکسیژن باید با دو اتم نیتروژن جایگزین شوند. در حضور ناخالصی‌های نیتروژن در تیتانیا، انرژی فضای خالی اکسیژن از ۴/۲ به ۰/۶ الکترون ولت کاهش می‌یابد، که نشان می‌دهد نیتروژن به نفع تشکیل جاهای خالی اکسیژن عمل می‌کند. به‌عنوان مثال، پژوهش‌ها نشان داده که

استفاده کرد. دوپه کردن جایگزینی گوگرد به تیتانیوم دی اکسید، شبکه کریستالی را مخدوش می کند، زیرا شعاع یونی گوگرد (۱/۸ آنگستروم) در مقایسه با اکسیژن (۱/۴ آنگستروم) بسیار بیشتر است. ادغام یک باند S3p در بالای لبه باند ظرفیت، شکاف ممنوعه را تغییر می دهد و کارایی فتوکاتالیزگری بالاتر را تضمین می کند. اما این کار قادر است فعالیت فتوکاتالیزگری را به ناحیه مرئی گسترش دهد و از تخریب فتوکاتالیزگری آلاینده آلی، تحت تابش مرئی اطمینان حاصل کند. برای مثال، تخریب بیشتر تری کلرواتیلن (۰/۸۰٪) و متیل - بوتیل اتر (۰/۷۵٪) توسط جو و یانگ ثبت شده است. هنگامی که تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با گوگرد تحت تابش نور روز (۱/۸ میلی وات در سانتی متر مربع) قرار می گیرد با افزودن گوگرد به تیتانیوم دی اکسید، می توان نسبت آنتاز و روتیل را اصلاح کرد و کارایی فتوکاتالیزگر تیتانیوم دی اکسید دوپه شده را تحت تابش نور مرئی بهبود بخشید. به گفته تیان، نسبت ترکیب فاز آنتاز-روتیل به شدت تحت تأثیر این مقدار از گوگرد بوده است. با افزایش مقدار گوگرد (دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با ۱/۵ درصد گوگرد)، نسبت ترکیب فاز افزایش می یابد. علی رغم مزایای متعددی که با دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با آنیون های غیرفلزی به دست می آید، پژوهشگران دریافته اند که محتوای ناخالص در طول فرآیند بازپخت کاهش می یابد. این اشکال عمده، ترکیب آنیون های غیرفلزی را برای دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید محدود می کند. پژوهش های دیگر بر جفت شدن دو نیمه هادی به عنوان یکی از راه های جبران معایب تیتانیوم دی اکسید دوپه شده تمرکز دارد. این رویکرد در بخش بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت [۸۳-۸۷].

۴-۲- فتوکاتالیزگرهای نیمه هادی جفت شده

جفت شدن بین نیمه هادی های مختلف با سطوح انرژی متفاوت روش جالب دیگری بوده که در دهه گذشته مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در سامانه های فتوکاتالیزگری، جفت کردن تیتانیوم دی اکسید با سایر نیمه هادی ها برای گسترش دامنه طول موج جذب به ناحیه نور مرئی و برای کاهش نوترکیبی حامل بار در فتوالکترودهای منفرد طراحی شده است. ژانگ گزارش کرد که تطابق باند هدایت و باند ظرفیت دو نیمه هادی می تواند انتقال کارآمد حامل های بار را از یکی به دیگری تضمین کند. هنگامی که شکاف باند بزرگ تیتانیوم دی اکسید با یک نیمه هادی دارای

تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با نیتروژن دارای شکاف باند انرژی باریک تری نسبت به تیتانیوم دی اکسید اصلاح نشده است و می تواند تحت تابش های مرئی فعال شود. تحت نور مرئی، الکترون ها و حفره های بیشتری تولید می شوند و واکنش های اکسایش-کاهش فتوکاتالیزگری ارتقا می یابند. گروه تحقیقاتی آساهی پیشنهاد کردند که سطح N2p می تواند با O2p ترکیب شود که منجر به باریک شدن شکاف نواری و افزایش فعالیت فتوکاتالیزگری می شود. باند ظرفیت در تیتانیوم دی اکسید مسئول افزایش نور فعال در ناحیه مرئی است. با این حال، شکاف میانی، قدرت اکسایش حفره تولید شده را در مقایسه با تیتانیوم دی اکسید اصلاح نشده کاهش می دهد. به همین ترتیب، تشکیل فضای خالی اکسیژن در حجم عمده که معمولاً ناشی از دوپه شدن نیتروژن به شبکه تیتانیوم دی اکسید است، می تواند به عنوان مراکز نوترکیبی برای حامل هایی عمل کند که کارایی فتوکاتالیزگری را کاهش می دهد. یکی دیگر از مشکلات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با نیتروژن، غلظت کم نیتروژن برای دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید است. در مقایسه با تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با کربن، تغییر انرژی قابل توجهی در لبه باند ظرفیت برای غلظت بالاتر نیتروژن وجود ندارد. تغییر قابل توجه شکاف نواری فقط در غلظت کمتر نیتروژن دوپه شده مشاهده می شود. در عین حال، کاهش غلظت نیتروژن در لایه سطحی پس از فتوالکترولیز آب تحت تابش نور مرئی می تواند باعث بدتر شدن غلظت نیتروژن در لایه سطحی شود. علاوه بر این، مشاهده شده است که روش های آماده سازی مورد استفاده برای دوپه کردن نیتروژن به تیتانیوم دی اکسید بر وضعیت نیتروژن موجود در تیتانیا و اثربخشی آن در جذب نور مرئی تأثیر می گذارد. بنابراین، انتخاب روش های آماده سازی مناسب برای آن بسیار مهم است. نیتروژن دوپه شده در تیتانیوم دی اکسید، باعث افزایش جذب نور و تضمین راندمان فتوکاتالیزگری بالاتر می شود [۷۹-۸۲]. علاوه بر دوپه کردن نیتروژن و کربن، گوگرد و فلئور نیز با موفقیت برای دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید استفاده شده است. اتم های فلئور به دلیل شعاع یونی مشابه خود به راحتی می توانند جایگزین اتم های اکسیژن دوپه شده در تیتانیوم دی اکسید شوند. در مقایسه، گوگرد را می توان به عنوان آنیون برای دوپه کردن تیتانیوم دی اکسید با جایگزینی مکان های اکسیژن و همچنین به عنوان کاتیون با جایگزینی Ti^{4+} در حجم یا در سطح

جدول ۱. کاربردهای مختلف فتوکاتالیزگری و فتوالکتروکاتالیزگری با استفاده از سیستم حساس به نور (TiO_2/M_xO_y یا TiO_2/M_xS_y)

| | | |
|--|---|---------------------|
| کاشی های بیرونی، اجزای آشپزخانه و حمام، اثاثیه داخلی، سطوح پلاستیکی، سنگ های ساختمانی | مواد برای ساختمان های مسکونی و اداری | خود تمیز شونده |
| پوشش های روی لامپ های فلورسنت و شیشه پوشش لامپ تونل بزرگراه | لامپ های داخلی و خارجی و سیستم های مربوطه | |
| دیوار تونل، دیوار عایق صدا، علائم راهنمایی و رانندگی و بازتابنده ها | مواد لازم برای جاده ها | |
| تمیز کننده هوای اتاق، تهویه مطبوع مجهز به فتوکاتالیزگر و تمیز کننده هوای داخلی برای کارخانه ها | پاک کننده های هوای داخلی | تصفیه هوا |
| بتن برای بزرگراه ها، جاده ها و پیاده روها، دیوار های تونل، دیوار های ضد صدا | تصفیه کننده های هوای بیرون | |
| تصفیه آب رودخانه، آب های زیرزمینی، دریاچه ها و مخازن ذخیره آب | نوشیدن آب | |
| آب فاضلاب و فاضلاب صنعتی | متفرقه | تصفیه و ضد عفونی آب |
| برای پوشاندن کف و دیوار اتاق های عمل، لاستیک سیلیکونی برای کاترهای پزشکی و لباس های بیمارستانی | کاشی های بیمارستانی | |

نسبت داد [۹۳-۹۷].

امروزه در جهان، صنعت نساجی بالاترین کاربرد استفاده از رنگ را به خود اختصاص داده است. از آن جایی که ساختار رنگ ها از لحاظ پارامترهای شیمیایی و فتولیتیکی پایدار و پیچیده است، در بعضی از فرآیندهای تجزیه از جمله فرایندهای بیولوژیکی بدون تغییر باقی می ماند. بنابراین، می توان گفت معمولاً تخریب این رنگ ها بسیار

شکاف باند کوچک با سطح نوار رسانایی منفی تر همراه شود، الکترون می تواند از شکاف باند کوچک نیمه هادی که به عنوان حساس کننده به تیتانیوم دی اکسید استفاده می شود، منتقل شود. شکاف انرژی بین سطوح باند متناظر، انتقال حامل های بار از یک نیمه رسانا به نیمه رسانای دیگر را تضمین می کند و باعث جدایی بین حفره های الکترونی تولید شده توسط نور می شود و جدایی فضایی بین آن ها را تضمین می کند. انتقال کارآمد الکترون ها و حفره های تولید شده بین تیتانیوم دی اکسید و حساس کننده، به تفاوت بین باند هدایت و پتانسیل باند ظرفیت دو نیمه رسانا بستگی دارد. رابرت گزارش کرد، انتقال موثر الکترون بین تیتانیوم دی اکسید و حساس کننده زمانی رخ می دهد که نوار رسانایی تیتانیوم دی اکسید نسبت به باند مربوطه حساس کننده آندی تر باشد. تحت تابش نور مرئی، فقط حساس کننده برانگیخته می شود و الکترون های تولید شده به سمت نوار رسانایی تیتانیوم دی اکسید مجاور جریان می یابند. از طرف دیگر، اگر باند ظرفیت حساس کننده کاتدی تر از تیتانیوم دی اکسید باشد، حفره ها در پشت نوار ظرفیت حساس کننده نور ایجاد می کنند. همان طور که در تعدادی از مطالعات ذکر شده است، فعالیت فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید همراه با اکسیدهای فلزی مانند Fe_2O_3 ، WO_3 ، SnO_2 ، CdS و Bi_2S_3 تا حد زیادی برای بهبود فرآیند تحت تابش مرئی استفاده شده است. برای کاربرد فتوکاتالیزگری که برای تصفیه آب و فاضلاب در نظر گرفته شده است، سیستم های TiO_2/M_xO_y و TiO_2/M_xS_y بیشترین استفاده را دارند. کاربردهای مختلف فتوکاتالیزگری و فتوالکتروکاتالیزگری با استفاده از سیستم حساس به نور (TiO_2/M_xO_y یا TiO_2/M_xS_y) در جدول ۱ نشان داده شده است [۸۸-۹۲].

۵- ضرورت حذف رنگ های نساجی، آلاینده های دارویی و فلزات سنگین در فرایند تصفیه آب

امروزه فاضلاب های رنگی را می توان یکی از چالش های مهم به عنوان یک عامل زیست ناسازگار برای بشر معرفی کرد. منشا فاضلاب های رنگی را به صنایع مختلفی از جمله صنایع نساجی، پلاستیک سازی، کاغذسازی، صنایع غذایی، آرایشی و غیره می توان

دشوار است. هر چند در سال های اخیر از روش های مختلفی از جمله ازون سازی، فیلتراسیون، الکترولیز و غیره برای حذف آلاینده های فاضلاب استفاده شده است، ولی اکثر این روش ها به دلیل واسطه های سمی، هزینه های زیاد و تداخل سایر اجزای فاضلاب کاربرد کمتری پیدا کرده اند. پس باید با در نظر گرفتن اثرات مخرب آلودگی های صنایع نساجی به دنبال روش های ایمن و ارزان برای تصفیه و رنگ زدایی بود [۹۸۰-۱۰۰].

آلودگی های پساب های نساجی می توانند باعث کاهش اکسیژن موجود در آب، کاهش فتوسنتز به دلیل نرسیدن نور خورشید به آب، کاهش کیفیت و تغییر رنگ آب شوند. در صورت بلع دهانی، این آلودگی ها منجر به گاستروانتریت، استفراغ، تهوع و اسهال می شوند و علاوه بر آن می توانند عامل بیماری های حادثی از جمله آسیب به پوست، مشکلات تنفسی و سرطان باشند [۱۰۱-۱۰۴].

با افزایش جمعیت و پیشرفت روزافزون علم پزشکی، استفاده از مواد دارویی افزایش یافته است. در دسترس بودن و مصرف راحت دارو از دستاوردهای دنیای مدرن بوده است، اما از طرفی وجود این ترکیبات به صورت فعال در محیط زیست می تواند خطر آفرین باشد. امروزه این مواد به صورت گسترده در غلظت های پایین در محیط های آبی از جمله فاضلاب های تصفیه خانه ها، آب های سطحی (رودخانه ها، دریاچه ها، مصب ها و غیره)، آب های زیرزمینی، آب دریاها و آب های آشامیدنی مشاهده شده اند. با وجود اینکه مقدار این مواد در محیط های آبی کم است اما تولید و ورود بی رویه این مواد به آب می تواند در آینده باعث پدید آمدن مشکلات زیادی شود. عملکرد این مواد به گونه ای است که مقادیر کمی از آن ها بر بدن انسان یا حیوانات اثر می گذارد. فعالیت بیولوژیکی و مقاومت در برابر تجزیه بیولوژیکی از ویژگی های کلیدی داروها به شمار می رود. این مواد ساختار شیمیایی خود را تا زمان انجام مأموریت خود به عنوان دارو حفظ می کنند و تحت شرایط معمولی تجزیه ناپذیرند. با توجه به ورود بی رویه آن ها به محیط زیست و ماندگاری طولانی مدت آن ها، حضور داروها در محیط زیست سلامت انسان ها و جانداران را تهدید می کند. روش های سنتی تصفیه آب برای حذف مواد جامدات معلق و مواد آلی تخریب پذیر (زیست تخریب پذیر) طراحی شده اند. به علت دارا بودن

ساختار شیمیایی پیچیده، تجزیه کامل آلاینده های دارویی موجود در آب با روش های سنتی عملاً غیرممکن خواهد بود و خود تصفیه خانه فاضلاب ها به عنوان اصلی ترین منبع ورود این مواد به محیط زیست شناخته می شوند؛ بنابراین ضرورت وجود یک روش تصفیه آب پیشرفته که قادر به حذف کامل ترکیبات دارویی فعال باشد به شدت حس می شود [۱۰۵-۱۱۰].

در سال های اخیر، استفاده از آنتی بیوتیک ها در حوزه پزشکی و دامپزشکی افزایش یافته و در نتیجه احتمال حضور این مواد در آب ها نیز افزایش می یابد. از آنجا که حضور آنتی بیوتیک ها در محیط های آبی مختلفی اعم از آب های سطحی، زیرزمینی، پساب ها و حتی آب آشامیدنی در سراسر دنیا و همچنین ایران تشخیص داده شده است، بررسی اثرات ناشی از وجود این مواد در محیط زیست حائز اهمیت است [۱۱۱-۱۱۳].

فلزات سنگین یکی از اجزای اصلی تشکیل دهنده پوسته زمین هستند. این دسته از عناصر زیست تخریب پذیر نبوده و حتی در نسبت های کم ممکن است اثرات مضر و سمی خود را نشان دهند، می توانند از طریق عوامل انسانی و یا طبیعی مانند جابه جایی توسط باد و جریان آب در محیط زیست انتشار یابند و به تبع آن باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی شوند. این فلزات، از رایج ترین آلاینده های منابع آبی هستند که به علت سمیت بالا، تجمع پذیری در بافت ها، سرطان زایی، تجزیه ناپذیری و مقاومت به واکنش های زیستی یک تهدید برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده می باشند [۱۱۴-۱۱۶]. روش های متنوعی از جمله رسوب شیمیایی، انعقاد، جذب به وسیله کربن فعال، تبادل یونی، استخراج حلال، رسوب دهی الکتریکی، فرآیندهای غشایی و غیره برای حذف فلزات سنگین از محیط های آبی به کار برده می شود. هر یک از این روش ها مزایا و معایب مربوط به خودشان را دارند اما یکی از بزرگ ترین معایب این روش ها عدم توانایی جداسازی این یون های محلول در آب است. به عبارتی در این روش ها پس از جداسازی یون های فلزی از آب یک فاز غلیظ تر ایجاد شده که در اکثر مواقع بلااستفاده باقی می ماند و مجدد وارد محیط زیست می شود [۱۱۷]. در این راستا یکی از راهکارهایی که مورد استفاده قرار گرفته است استفاده از فناوری نانو می باشد [۱۱۸].

¹ Gastroenteritis

در سال های اخیر استفاده از نیمه رساناها از جمله تیتانیوم دی اکسید، روی اکسید، زیرکونیوم دی اکسید و تنگستن تری اکسید در تصفیه آب از طریق فرایندهای اکسایش فتوکاتالیتیکی توسط اشعه فرابنفش به دلیل بالا بودن کارایی این فرایند نسبت به سایر روش ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از میان نیمه هادی ها، تیتانیوم دی اکسید به دلیل ارزان قیمت بودن، عدم سمیت، پایداری شیمیایی بالا، در دسترس بودن و بازده بالا به عنوان یک فتوکاتالیزگر کارآمد جهت اکسایش ترکیبات آلی، سمیت زدایی، احیا فلزات سمی، حذف موثر فلزات سنگین، تخریب باکتری ها و ویروس ها مورد استفاده قرار گرفته است. باید به این نکته اشاره کرد این فتوکاتالیزگر علاوه بر حذف آلاینده ها در حذف رنگ و طعم آب هم کاربرد دارد [۱۲۴-۱۱۹].

۶- محدودیت فتوکاتالیز تیتانیوم دی اکسید بر آلاینده های آلی در فاضلاب

در مجموع ۱۶۰ مقاله مرتبط با محدودیت های فتوکاتالیز تیتانیوم دی اکسید در پساب آلی گزارش شده است. درصد مقالات برای هر محدودیت در جدول ۲ نشان داده شده است.

۱- تخریب فتوکاتالیزگری عمدتاً در سطح تیتانیوم دی اکسید رخ می دهد. محدودیت انتقال جفت الکترون و حفره، کارایی فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید را مهار می کند. احتمالاً باز ترکیبی الکتروود و حامل های بار-حفره در تیتانیا رخ می دهد که منجر به سرکوب فعالیت فتوکاتالیزگری می شود [۱۲۵].

۲- سرعت تخریب فتوکاتالیزگری آهسته به دلیل جذب کم آلاینده های آلی در سطح تیتانیوم دی اکسید ایجاد می شود. تثبیت فتوکاتالیزگر می تواند یک میل ترکیبی انتخابی نسبت به آلاینده های هدف ایجاد کند [۱۲۶].

۳- در طول تخریب فتوکاتالیزگری، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید ممکن است به دلیل ناپایداری نانو ذره تجمع پیدا کنند. بنابراین ممکن است از دریافت تابش نور بر روی مراکز فعال جلوگیری کند و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید را مختل کند. تجمع تیتانیوم دی اکسید نتیجه ی پل زدن ذرات توسط مولکول های آلی قابل یونش است [۱۲۷].

۴- پراکندگی بالاتر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید ممکن است منجر به کاهش فعالیت فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید شود. غلظت مناسب تیتانیوم دی اکسید و طول موج فرابنفش برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزگری حیاتی است [۱۲۸].

۵- برای تصفیه ترکیب های آلی موجود در فاضلاب، چالش عملی عمده دیگری که باید بر آن غلبه کرد، بازیابی موثر و ایمن نانوذرات تیتانیوم دی اکسید از آب تصفیه شده است. با این حال، یک مسئله عملی مربوط به کاربردها، بازیابی ذرات از فاضلاب است [۱۲۹].

۶- فتوکاتالیزگر تیتانیوم دی اکسید دارای شکاف باند بالایی است [۱۳۰].

تحقیق های بیشتر در مورد بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی فتوکاتالیزگر باید انجام شود تا بتوان نور مرئی خورشیدی را برای فعال کردن فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر تیتانیوم دی اکسید فعال کرد. برای غلبه بر این محدودیت ها، اندازه ذرات تیتانیوم دی اکسید، نوع ناخالصی و غلظت باید برای استفاده از طول موج به نور مرئی و همچنین افزایش تمایل به ترکیب های آلی اصلاح شود. دوم، بسترهای مناسب با ظرفیت جداسازی بالای نانوذرات تیتانیوم دی اکسید باید به طور موثر بازیابی و بازسازی شوند. ساختار زیرلایه ها همچنین قابلیت جذب آلاینده های آلی مختلف را دارد. سوم، محیط های فتوکاتالیز یا عوامل دیگری مانند شدت نور، دمای کلسینه شدن، pH و مواد افزودنی مهم باید برای بهینه سازی فتوکاتالیز ارزیابی شوند.

جدول ۲. محدودیت های فتوکاتالیزگر های مبتنی بر تیتانیوم دی اکسید بر روی ترکیب های آلی موجود در فاضلاب

| محدودیت | درصد مقالات (%) |
|---|-----------------|
| انرژی باند بالای فتوکاتالیزگر اولیه تیتانیوم دی اکسید | ۳۴ |
| محدودیت انتقال جفت الکترون و حفره | ۲۷ |
| تجمع نانوذرات تیتانیوم دی اکسید | ۱۳ |
| شرایط پراکندگی در نانوذرات تیتانیوم دی اکسید | ۱۱ |
| بازیابی دشوار ذرات نانو سائز تیتانیوم دی اکسید | ۸ |
| تمایل ضعیف فتوکاتالیزگرها به آلاینده های آلی | ۸ |

۷- پارامترهای موثر بر فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید

بر اساس محدودیت‌های ذکر شده، پارامترهای مختلفی برای بهبود فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر تیتانیوم دی اکسید بر روی ترکیب‌های آلی موجود در فاضلاب کنترل شده است. این پارامترهای کلیدی از جمله pH، ساختار و شکل تیتانیوم دی اکسید، نوع بستر و شدت نور بوده که بر کارایی فرآیند فتوکاتالیز تأثیر می‌گذارند. در ادامه به بررسی این پارامترهای تأثیرگذار پرداخته خواهند شد.

۷-۱- مقادیر pH

مقدار pH تأثیر مشخصی بر تجزیه فتوکاتالیزگری در آلاینده‌های آلی دارد، به‌طور کلی pH اسیدی به تخریب بیشتر آلاینده‌های آلی کمک می‌کند. نسبت به pH قلیایی در شرایط اسیدی، سطح تیتانیوم دی اکسید دارای بار مثبت است. در نتیجه، شرایط برای تیتانیوم دی اکسید برای جذب ترکیب‌های آلی با بار منفی مفید است. در مقابل، در شرایط قلیایی، برهمکنش بسیار کمتری توسط دافعه کولمبی بین تیتانیوم دی اکسید منفی و آنیون‌های ترکیب آلی ایجاد می‌شود که منجر به کاهش واکنش فتوکاتالیزگری می‌شود [۱۳۱-۱۳۲].

۷-۲- اندازه ذرات

اصلاح اندازه ذرات کاتالیزگر به عنوان یک بهبود مقرون به صرفه در نظر گرفته شده است که باعث افزایش سطح و تخریب می‌شود. هر دو سیستم توده‌ای و نانومقیاس تیتانیوم دی اکسید به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که تفاوت‌های قابل توجهی در پاسخ‌های فتوشیمیایی و فعالیت‌های تخریب دارند. مطالعات اخیر نشان دهنده جذب آلاینده در نتیجه افزایش سطح بین تیتانیوم دی اکسید و آلاینده‌ها است. به نظر می‌رسد داشتن اندازه قطره کوچک راهی برای افزایش سطح است. کاهش اندازه ذرات دو اثر مثبت دارد:

۱- نوترکیبی داخلی الکترون‌ها و حفره‌ها افزایش می‌یابد.

۲- سایت‌های فعال سطحی افزایش خواهند یافت.

با این حال، دو اثر منفی عمده ممکن است هنگام کاهش اندازه ذرات فتوکاتالیزگر تیتانیوم دی اکسید رخ دهد:

۱- نوترکیبی سطحی الکترون‌ها و حفره‌ها افزایش می‌یابد.

۲- استفاده کمتر از فوتون‌ها را باعث می‌شود.

بنابراین، اندازه ذرات بهینه ممکن است زمانی رخ دهد که تعادل بین این دو اثر متضاد حاصل شود [۱۳۳-۱۳۴].

۷-۳- شدت نور

سرعت جابجایی الکترون‌ها از باند ظرفیت به نوار رسانایی تحت تأثیر شدت نور قرار دارد. بنابراین این پدیده، سرعت واکنش فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید را، تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌طور معمول شدت بالاتر منجر به نرخ‌های قابل توجه فتوکاتالیز می‌شود. سرعت فتوکاتالیز بر مبنای واکنش مرتبه اول به شدت نسبتاً کم نور متکی است، در حالی که در شدت نور بالا نیمی از این نظم مشاهده می‌شود. بنابراین، انرژی فوتون به سرعت بالای واکنش فتوکاتالیز کمک می‌کند. بر اساس یک پژوهش، با افزایش جریان LED از ۰/۲۲ به ۰/۶۸ آمپر، تخریب رنگ با استفاده از نانوذرات Fe-N-Ce-TiO₂ را از ۱۰٪ به ۹۸٪ افزایش داده است. به‌طور مشابه، راندمان تجزیه ایزوپروپانول توسط نانولوله تیتانیوم دی اکسید با افزایش شدت نور فرابنفش، ۵۶ درصد افزایش یافت. با این حال، دوز بیش از حد نور به دلیل مقادیر محدودی از مکان‌های فعال در سطح تیتانیوم دی اکسید به تجزیه فتوکاتالیزگری بالاتر کمک نمی‌کند [۱۳۵-۱۳۶].

۷-۴- ساختار و شکل تیتانیوم دی اکسید

چندین فرم و ساختار فتوکاتالیزگر تیتانیوم دی اکسید در تصفیه فاضلاب مورد ارزیابی قرار گرفته است. در میان این اشکال مختلف، تیتانیوم دی اکسید P-25 در مقایسه با سایر اشکال تیتانیوم دی اکسید، فعالیت فتوکاتالیزگری بالاتری را از خود نشان می‌دهد. منابع، اثر این سه شکل تیتانیوم دی اکسید را برای تجزیه آکریلین نارنجی، اتیدیوم بروماید، رنگ تری فنیل متان گزارش کردند و دریافتند که بیشترین میزان تخریب با استفاده از تیتانیوم دی اکسید P-25 به دست می‌آید. این به دلیل این واقعیت است که تیتانیوم دی اکسید P-25 از نانو بلورهای کوچک روتیل (۰/۱۸٪) تشکیل شده است که در یک ماتریس آناتاز (۰/۷۳٪) پراکنده می‌شود. این دو شکل تیتانیوم دی اکسید (آناتاز و روتیل) در طول فعالیت فتوکاتالیزگری در تیتانیوم دی اکسید P-25 اثر هم افزایی دارند.

اناتاز، با شکاف باند غیرمستقیم، طول عمر بیشتری از الکترون ها و حفره ها را نسبت به روتیل با شکاف باند مستقیم نشان می دهد. از سوی دیگر، در آناتاز به علت جرم مؤثر سبک تر، مهاجرت سریع تر الکترون ها و حفره ها از داخل به سطح با نرخ نوترکیبی پایین تر ایجاد می شود. در حالی که روتیل، با شکاف باند کوچک تر، قادر است فوتون هایی را با انرژی کمتر برای تولید جفت الکترون-حفره دریافت کند [۱۴۰-۱۳۷].

۷-۵- نوع زیرلایه یا بستر

استفاده مستقیم از پودر تیتانیوم دی اکسید دارای معایب متعددی مانند استفاده از نور کم، بازیابی و جداسازی پرهزینه و مسائل مربوط به سلامت انسان است. انتخاب بستر، یک رویکرد بهینه برای حل این نگرانی ها توسط بسیاری از پژوهش ها است. اثرات نوری و فتوکاتالیزگری را می توان با ترکیب نانومواد مختلف مبتنی بر کربن مانند گرافن، گرافن اکسید، گرافن اکسید احیا شده، فولرن، نقاط کربنی، نانولوله های کربنی تک جداره و چند جداره به میزان قابل توجهی بهبود بخشید. تماس بین تیتانیوم دی اکسید و نانومواد کربن، بهره برداری از اثر همکاری آن ها را امکان پذیر می کند که ظرفیت جذب آن را بهبود می بخشد. در عین حال، تجمع نانوذرات تیتانیوم دی اکسید را می توان به حداقل رساند. گرافن، به ویژه، از زمان کشف آن در سال ۲۰۰۴، بیشترین توجه را در میان نانومواد مبتنی بر کربن به خود جلب کرده است. این بستر از نظر تئوری مجهز به رسانایی حرارتی بالا، مساحت سطح، مدول یانگ بالا و رسانایی الکتریکی خوب و ویژه بود. هدایت الکترونی عالی آن اجازه می دهد تا جریان الکترون ها از نیمه هادی به سطح آن جریان یابد و از نوترکیبی الکترون-حفره جلوگیری کند. یک مطالعه گزارش داد که ورقه های گرافن می توانند به عنوان گیرنده و ناقل الکترون های فتومولد عمل کنند تا از ترکیب مجدد جفت های الکترون-حفره جلوگیری کنند. علاوه بر این، پتانسیل نوار رسانایی بین گرافن-گرافن کمتر از نیمه هادی است که منجر به مهاجرت سریع الکترون می شود. از سوی دیگر، درشت ساختارهای فوم مانند گرافن، مکان های واکنش پذیر را برای فتوکاتالیزگر افزایش می دهند. بنابراین، افزایش سرعت فعالیت های فتوکاتالیزگری را می توان به دست آورد. اتم های کربن هیبرید شده sp^2 ، به جداسازی بار و خواص انتقال الکترون کمک می کنند. توسط بسیاری از

مطالعات ثابت شده است که پیوند ناهمگن گرافن-تیتانیوم دی اکسید کارایی فتوکاتالیزگری بسیار بالاتری نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص دارد [۱۴۱-۱۴۳]. چونگ یون و همکاران گزارش کردند که محلول متیلن بلو پس از ۱۲۰ دقیقه با تیتانیوم دی اکسید به میزان ۱۰٪ تجزیه شد، در حالی که وقتی از کامپوزیت CuS-graphene oxide/TiO₂ استفاده شد، تخریب به ۳۳٪ افزایش یافت. به طور مشابه، فرناندز-ایبانز و همکاران نشان دادند که ۱۸/۴ کیلوژول در متر مربع اشعه فرابنفش خورشیدی برای غیرفعال کردن ۴ میلی لیتر باکتری با تیتانیوم دی اکسید خالص مورد نیاز است، در حالی که تنها ۱۲/۲ کیلوژول بر متر مربع برای رسیدن به همان مقدار کاهش با گرافن-تیتانیوم دی اکسید مصرف می شود. پیوند ناهمگن گرافن-تیتانیوم دی اکسید می تواند جذب نور را بر اساس نتایج طیف بازتابش پراکنده اشعه ماوراء بنفش تیتانیوم دی اکسید و گرافن-تیتانیوم دی اکسید افزایش دهد. به طور مشابه، نقاط کربنی نیز به عنوان یک بستر بدون فلز بالقوه برای پشتیبانی از کاتالیزگرهای تیتانیوم دی اکسید به دلیل عملکرد خوب آن در انتقال الکترون با جذب نوری قابل تنظیم برای مولکول های آلی در نظر گرفته می شود. تخریب رنگ ها با افزایش محتوای گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) کمی افزایش می یابد. گرافن-تیتانیوم دی اکسید به عنوان یک ماده مؤثر برای تجزیه نوری رنگ ها و اکسایش نوری فنل معرفی شده است. عملکرد فتوکاتالیزگری کامپوزیت rGO/graphene-TiO₂ بر روی فنل ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. به طور کلی، افزایش تخریب نوری به شکاف نواری باریک تر و تعداد بیشتر جایگاه های فعال ارائه شده توسط گرافن-تیتانیوم دی اکسید نسبت داده شده است. برخی از مطالعات گزارش کردند که گرافن-تیتانیوم دی اکسید مزومتخلخل، نانوذرات آناتاز با اندازه منافذ بسیار پراکنده را نشان می دهند. همچنین از فعالیت های فتوکاتالیزگری افزایش یافته برای تخریب آلاینده های آلی مانند فنل در زیر نور مرئی استفاده شده است. نرخ تخریب فنل با گرافن اکسید کاهش یافته-تیتانیوم دی اکسید به طور قابل توجهی نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص بیشتر (۳-۴ برابر) گزارش شده است. در مقابل، یک مطالعه تجزیه نوری فنل را تحت نانوکامپوزیت های گرافن-تیتانیوم دی اکسید ارزیابی کرد و افزایش نرخ تخریب نوری را مشاهده نکرد که علت احتمالی ممکن است به این دلیل باشد که بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده

از فنل کمتر از حالت انرژی صفحه گرافن اکسید کاهش یافته با جاهای خالی الکترون فتو مولد است [۱۴۴-۱۴۶].

۶-۷- مقدار کاتالیزگر، عامل دوپه کننده و ناخالصی

دوز کاتالیزگر نیز یکی از بارزترین پارامترهایی است که بر کارایی و هزینه فتوکاتالیزگری تأثیر می گذارد. یک فتوکاتالیزگر با دوز مناسب می تواند بیشترین فعالیت فتوکاتالیزگری را داشته باشد، زیرا وقتی از دوز کاتالیزگر بالاتر استفاده می شود، سطح فعال تری برای جذب ترکیب های آلی در دسترس است. علاوه بر این، رادیکال ها و یون های اکسید کننده بیشتری را می توان در نتیجه غلظت بیشتر الکترون ها و حفره ها تولید کرد. با این حال، غلظت بیش از حد کاتالیزگر می تواند باعث تجمع کاتالیزگر شود و در نتیجه از نفوذ نور فرابنفش / نور مرئی / نور خورشید به پساب جلوگیری کند. بنابراین، زمانی که تابش نور ارائه شده کافی نباشد، فعالیت فتوکاتالیزگری مختل می شود. یک مطالعه قبلی محتوای ۰/۵-۱/۵ گرم در لیتر روی اکسید-تیتانیوم دی اکسید را بر روی تخریب رنگ آزو بررسی کرد. دوز بهینه کاتالیزگر ۱/۰ گرم در لیتر بود. به طور مشابه، تخریب فتوکاتالیزگری با بالا رفتن مقدار ناخالصی افزایش می یابد. یک ناخالصی می تواند برای به دام انداختن الکترون ها و شروع واکنش با مولکول های آب مفید عمل کند و رادیکال های اکسیدکننده را برای تجزیه آلاینده های آلی تشکیل دهد. با این حال، زمانی که ماده ناخالص در غلظت بیش از حد انباشته می شود، مواد ناخالص بیش از حد از جذب فوتون توسط تیتانیوم دی اکسید جلوگیری می کنند. در نتیجه، محدود کردن تولید جفت الکترون-حفره و کاهش بازده فتوکاتالیزگری را باعث می شود. یک تحقیق گزارش داد که راندمان تخریب با بالا رفتن مقدار ناخالصی از ۰/۰۷ به ۰/۲۱ مول افزایش می یابد، در حالی که افزایش بیشتر مقدار ناخالصی به ۰/۲۸ و ۰/۳۵ مول درصد منجر به کاهش تخریب نوری می شود [۱۴۷-۱۵۰].

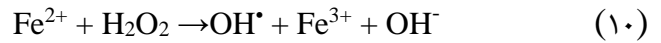
فتوکاتالیزگرهای تیتانیوم دی اکسید تک دوپه شده و هم دوپه شده باعث تخریب آلاینده های آلی در درجات مختلف می شوند. تیتانیوم دی اکسید هم دوپه شده عموماً فعالیت فتوکاتالیزگری بالاتری نسبت به تیتانیوم دی اکسید تک دوپه شده نشان می دهد. یون های فلزات واسطه مانند Pd^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Cr^{3+} ، V^{5+} ، Fe^{3+} و Ni^{2+} برای اصلاح ساختار الکترونیکی تیتانیوم دی اکسید با وارد

کردن یک سطح دهنده و یا گیرنده در شکاف باند استفاده می شوند که منجر به ایجاد فوتون هایی با مقدار انرژی پایین تر برای برانگیختن یک فتوکاتالیزگر می شوند. همچنین با انجام این کار، امکان فعالیت فتوکاتالیزگر در زیر نور مرئی فراهم می شود. از سوی دیگر، ناخالصی می تواند به بازده کوانتومی بالاتر واکنش های فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید کمک کند که به نوبه خود از ترکیب مجدد جفت های الکترون-حفره تولید شده جلوگیری می کند. این فاز مخلوط می تواند به نحوی عمل کند که انتقال بار الکترون ها و حفره ها بین روتیل و آناتاز را افزایش دهد. در مورد ناخالصی غیر فلزی منفرد مانند تیتانیوم دی اکسید که با کربن دی اکسید دوپه شده، ساختار کریستالی به خوبی مرتب شده و خود به خودی ناخالصی تیتانیوم دی اکسید منجر به رسانایی الکترونیکی بالا و مقاومت الکترونی کم می شود. در نتیجه، انتقال و جداسازی موثر الکترون و حفره باعث افزایش تخریب مواد آلی می شود. روش های مختلفی از جمله سل-ژل، دوپه کردن مکانیکی شیمیایی، کریستالیزاسیون هیدروترمال و رسوب بخار آلی فلز برای دوپه کردن فلز بر روی سطح تیتانیوم دی اکسید استفاده شده است. دوز ناخالصی و دمای کلسینه شدن نقش مهمی در تخریب آلاینده ایفا می کند [۱۵۱-۱۵۵].

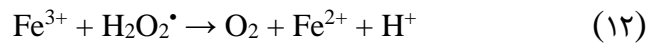
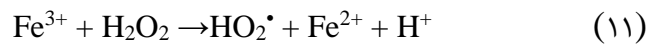
۷-۷- مواد افزودنی

فتوکاتالیزگرهای مبتنی بر تیتانیوم دی اکسید همراه با برخی مواد افزودنی اثرات هم افزایی بر تخریب پساب آلی دارند. فرآیند فوتوفتوون به طور گسترده برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزگری در بسیاری از آلاینده های آلی مانند فاضلاب نفتی، فنل، رودامین B و متیل اورانژ استفاده می شود. فرآیند فوتوفتوون با افزودن Fe^{2+} و H_2O_2 به تیتانیوم دی اکسید در زیر نور انجام می شود. غلظت Fe^{2+} و H_2O_2 عوامل اصلی در فرآیند فوتوفتوون هستند. این فرآیند اکسایش پیشرفته قادر به تخریب برخی از انواع آلاینده های آلی در پساب فاضلاب می شود. متون متعددی گزارش کرده اند که فرآیند اکسایش پیشرفته اثرات برجسته ای بر حذف ترکیبات آلی از پساب ها حتی در غلظت های پایین نشان می دهد. علاوه بر این، فرآیند اکسایش پیشرفته سازگار با محیط زیست است و بنابراین، محصولات جانبی خطرناکی تولید نمی کند. مقدار کافی رادیکال هیدروکسیل از طریق فرآیند اکسایش پیشرفته تولید شد که توانایی

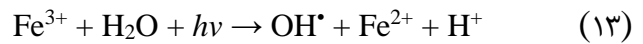
قوی در تجزیه آلاینده های آلی دارد. در طی فرآیند فتوفنتون، رادیکال های هیدروکسیل بیشتری را می توان با توجه به واکنش های بین Fe^{2+} و H_2O_2 تحت تابش نور خورشید تشکیل داد [۱۵۶-۱۵۸]. مکانیسم های نوری کلاسیک فتون به صورت معادله ۱۰ نشان داده شد:



در حضور بیش از حد H_2O_2 ، یون Fe^{2+} را می توان از طریق مسیر نشان داده شده در معادله (۱۱) و (۱۲)، با مصرف یک مولکول H_2O_2 بازسازی کرد:



اگر فرآیند فتون تحت نور فرابنفش-مرئی انجام شود، گونه های Fe^{2+} را می توان مستقیماً از طریق واکنش نشان داده شده در معادله ۱۳ تجدید کرد. در این حالت، Fe^{2+} را می توان یک گونه کاتالیزگری واقعی در کل فرآیند در نظر گرفت.



اورتگا-لیبانا و همکاران تجزیه آلاینده را بین فتوکاتالیز مستقیم فتوفنتون و تیتانیوم دی اکسید بر روی تجزیه ۳-کلروپیریدین مقایسه کردند. نتایج نشان داد که فتوکاتالیز تیتانیوم دی اکسید منجر به درجاتی از کانی سازی ۳-کلروپیریدین شد. با این حال، این فرآیند برای از بین بردن ترکیب های آلی زمان بسیار بیشتری نسبت به زمان حضور فتون نیاز داشت. زمان مورد نیاز برای تخریب ۱۰۰٪ فتوکاتالیز فتوفنتون و تیتانیوم دی اکسید در زیر نور فرابنفش به ترتیب ۶۰ و ۳۰۰ دقیقه بود. به طور مشابه، تخریب فتوکاتالیزگری بالاتری را می توان در حضور Fe^{3+} به دست آورد. میزان حذف آلاینده های آلی در حضور $UV/TiO_2/H_2O_2$ ، ۵۲٪ بود که با اضافه شدن Fe^{3+} اثرات تخریب به ۸۴ درصد افزایش یافت. فتو فتون روشی مناسب برای تسهیل تولید رادیکال های هیدروکسیل تحت دما و فشار محیط است [۱۵۹-۱۶۰].

۸- مروری بر کاربرد فتوکاتالیزگرهای تیتانیوم دی اکسید برای حذف دارو و رنگ

در سال ۲۰۱۵ لئونگ و همکاران، جهت بهبود خواص فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید از گرافیتیک-کربن نیتريت استفاده کردند و با استفاده از کامپوزیت سه گانه گرافیتیک-کربن نیتريت/ نقره/ تیتانیوم دی اکسید به حذف آموکسی سیلین از محیط های آبی پرداختند. نتایج حاصل از این پژوهش به خوبی نمایان گر افزایش خاصیت فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید برای حذف آموکسی سیلین و همچنین بیان کننده اثر بالای حضور گرافیتیک-کربن نیتريت در تنظیم شکاف انرژی و طول عمر حامل های بار و در نتیجه بهبود فرآیند فتوکاتالیزگری است [۱۶۱].

چارنوپانیچ و همکاران در سال ۲۰۱۵ با جفت کردن کلروفیل با تیتانیوم دی اکسید-N-دوپه شده، کامپوزیت هایی مبتنی بر فتوکاتالیزگر را طراحی کردند که از این کامپوزیت به عنوان یک ماده کاهنده کربن دی اکسید موجود در آب استفاده شد. نتایج نشان داد که خاصیت فتوکاتالیزگری به منظور کاهش کربن دی اکسید برای کلروفیل جفت شده با تیتانیوم دی اکسید-N-دوپه شده بیشتر از تیتانیوم دی اکسید-N-دوپه شده و تیتانیوم دی اکسید خالص است. بنابراین، این کار به طور قابل توجهی باعث بهبود پایداری فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید-N-دوپه شده به منظور کاهش کربن دی اکسید موجود در آب شده است [۱۶۲].

در سال ۲۰۱۸ حسینی سروری و همکاران گزارش کردند، دوپه کردن نقره به عنوان ناخالصی در سامانه فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید منجر به بهبود فعالیت تیتانیوم دی اکسید در تخریب رنگ متیلن بلو می شود. بر اساس این گزارش میزان تخریب رنگ برای تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با نقره بیشتر از تیتانیوم دی اکسید خالص است و این نتایج نشان می دهد مساحت سطح با تعداد مکان های فعال برای روند واکنش مرتبط است و یک سطح بزرگ می تواند یک عامل تعیین کننده در واکنش های تخریب نوری باشد. زیرا افزایش بستر و اکسیژن، سرعت واکنش را افزایش می دهد و علاوه بر آن خاصیت رزونانس پلاسمون سطحی نقره روی سطح تیتانیوم، تاثیر مثبتی در تخریب رنگ دارد [۱۶۳].

در سال ۲۰۱۸ لی و همکاران، با استفاده از کامپوزیت سه بعدی گرافیتیک-کربن نیتريت/ تیتانیوم دی اکسید/ کاتولینیت به حذف سیپروفلوکساسین پرداختند [۱۶۴].

تخریب فتوکاتالیزگری متیلن بلو را به نسبت مس (I) اکسید/تیتانیوم دی اکسید تحت تابش نور مرئی از خود نشان می دهند [۶۰].

شریواستاو و همکاران در سال ۲۰۲۳ با جفت کردن کلروفیل به تیتانیوم دی اکسید عامل دار شده با سالیسیلیک اسید، کاتالیزگری پایدار و کارآمد را برای تخریب فتوکاتالیزگری سیپروفلوکسازین تحت نور مرئی گزارش کردند. با جفت کردن کلروفیل، بهبود قابل توجهی در راندمان تخریب و پایداری کاتالیزگر تیتانیوم دی اکسید عامل دار شده با سالیسیلیک اسید برای پنج دوره استفاده مجدد مشاهده شد. علاوه بر آن ۷۵ درصد از سیپروفلوکسازین با غلظت ۱۰ ppm طی مدت زمان ۲ ساعت در pH=6 به وسیله ی ۰/۷۵ گرم بر لیتر از کاتالیزگر تخریب شد [۱۶۹].

۹- نتیجه گیری

امروزه، تصفیه رنگ های نساجی و فاضلاب های ناشی از پساب های دارویی به یکی از مسائل چالش برانگیز تبدیل شده است و روش های متعددی برای تصفیه فاضلاب ها از جمله روش های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته است که هر کدام از این روش ها دارای مزایا و معایب خاص خود بوده است. در چند دهه اخیر، تیتانیوم دی اکسید به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فردش، شرایط مناسبی برای کاربردهای زیست محیطی ایجاد کرده است. اساس فرایندهای فتوکاتالیزگری، مبتنی بر تولید گونه های بسیار فعال مانند رادیکال های هیدروکسیل می باشد که این گونه های فعال، گستره وسیعی از آلاینده های آلی را به سرعت اکسید می کنند. از میان نیمه هادی ها، تیتانیوم دی اکسید به دلیل ارزان قیمت بودن، عدم سمیت، پایداری شیمیایی بالا، در دسترس بودن و بازده بالا به عنوان یک فتوکاتالیزگر کارآمد جهت اکسایش ترکیبات آلی، سمیت زدایی، احیا فلزات سمی، حذف موثر فلزات سنگین، تخریب باکتری ها و ویروس ها مورد استفاده قرار گرفته است. از آنجایی که تیتانیوم دی اکسید و بسیاری از نیمه هادی های دیگر دارای شکاف باند بزرگی هستند، استفاده از تصفیه آب فتوکاتالیزگری با استفاده از تیتانیوم دی اکسید به دلیل راندمان نسبتا پایین آن محدود شده است. به منظور بهبود راندمان فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید برای تصفیه آب، و همچنین سایر

پان و همکاران در سال ۲۰۲۱ با جفت کردن کلروفیل با تیتانیوم دی اکسید، کامپوزیت های مبتنی بر فتوکاتالیزگر را طراحی کردند که از این کامپوزیت به عنوان یک ماده باکتری کش فتوکاتالیزگری برای ساخت ماسک های تجاری استفاده شد. فیلتر ماسک پوشش داده شده با تیتانیوم دی اکسید جفت شده با کلروفیل اثر ضد باکتریایی عالی نسبت به باکتری اشیریشیا کلای در زیر نور از خود نشان داد، در حالی که فیلترهای ماسک تجاری معمولی هیچ اثر ضد باکتریایی از خود نشان ندادند [۱۶۵].

ملکی و همکاران در سال ۲۰۲۱ ماتریس پلی وینیل الکل و کیتوسان را بر روی سطح تیتانیوم دی اکسید بارگذاری کردند و در ادامه با جفت کردن کلروفیل بر روی سطح این فتوکاتالیزگر موفق به سنتز یک کامپوزیت سه گانه کارآمد برای حذف باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس و اشیریشیا کلای، تحت تابش نور شدند [۱۶۶].

شریواستاو و همکاران در سال ۲۰۲۱ نانوذرات تیتانیوم دی اکسید حساس شده با رنگدانه های کلروفیل طبیعی را به عنوان کاتالیزگر برای تخریب فتوکاتالیزگری رنگ متیلن بلو تحت نور مرئی استفاده کردند. نتایج نشان داد که در طی مدت زمان ۲ ساعت تحت تابش نور آبی در pH=6، ۸۵ درصد از رنگ متیلن بلو با غلظت ۲۰ ppm توسط ۲/۵ گرم بر لیتر از تیتانیوم دی اکسید جفت شده با کلروفیل (۰/۱ درصد وزنی) با موفقیت تخریب شد [۱۶۷].

اولیوا و همکاران در سال ۲۰۲۲ کامپوزیتی را با جفت کردن کلروفیل بر روی سطح تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با تنگستن بر روی درب بطری های پلاستیکی بازیافتی برای حذف کامل آلاینده رودامین B از آب آشامیدنی طراحی کردند. نتایج نشان داد که فتوکاتالیزگر حاوی کلروفیل، رنگ رودامین B را پس از دو ساعت قرار گرفتن تحت نور فرابنفش - مرئی به طور کامل از آب آشامیدنی حذف می کند، در حالی که کاتالیزگر بدون کلروفیل حداکثر ۹۵ درصد از آن را حذف می کند [۱۶۸].

در سال ۲۰۲۲ حسینی سروری و همکاران گزارش کردند جفت کردن مس (I) اکسید بر روی سطح تیتانیوم دی اکسید منجر به کاهش شکاف انرژی، افزایش طول عمر حامل های بار و در نتیجه بهبود تخریب فتوکاتالیزگری متیلن بلو می شود. نتایج نشان داد نانوذرات خالص تیتانیوم دی اکسید و مس (I) اکسید کمترین نرخ

12. A. Maldotti, A. Molinari, R. Amadelli, *Chem. Rev* 102, 3811-3836 (2022)
13. M. Güdel, *Living Rev. Sol. Phys* 4, 1-137 (2007)
14. Z. Li, X. Xu, X. Sheng, P. Lin, J. Tang, L., Pan, Y. Yamauchi, *ACS nano* 15, 12535-12566 (2021)
15. R. Ameta, S.C. Ameta, *Crc Press* (2016)
16. M.M. Khan, S.F. Adil, A. Al-Mayouf, *J. Saudi Chem. Soc* 19, 462-464 (2015)
17. S.H.S. Chan, T. Yeong Wu, J.C. Juan, C. Y. Teh, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 86, 1130-1158 (2011)
18. T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev* 43, 7520-7535 (2014)
19. A.B. Djurišić, Y.H. Leung, A.M.C. Ng, *Mater. Horiz* 1, 400-410 (2014)
20. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulivos, & D. Mantzavinos, *Chem. Technol. Biotechnol* 83, 769-776 (2008)
21. R. Pawar, C.S. Lee, William Andrew (2015)
22. C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, *Renew. Sust. Energ. Rev* 81, 536-551 (2018)
23. Z. Shayegan, C.S. Lee, F. Haghghat, *J. Chem. Eng* 334, 2408-2439 (2018)
24. M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, *Thin Solid Films* 605, 2-19 (2016)
25. L. Zhang, J. Ran, S.Z. Qiao, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev* 48, 5184-5206 (2019)
26. F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z. Cai, *Appl. Sci* 9, 2489 (2019)

کاربردهای فتوکاتالیزگری، تحقیقات زیادی برای گسترش پاسخ فتوکاتالیزگری تیتانیوم دی اکسید به محدوده مرئی انجام شده است. در این مقاله، به طور نظامند به معرفی تیتانیوم دی اکسید و بررسی خواص الکترونیکی و ساختاری و کاربردهای زیست محیطی آن پرداخته شد.

مراجع

1. H. Chen, C.E. Nanayakkara, V.H. Grassian, *Chem. Rev* 112, 5919-5948 (2012)
2. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B* 49, 1-14 (2004)
3. C. Chen, W. Ma, J. Zhao, *Chem. Soc. Rev* 39, 4206-4219 (2010)
4. M.M. Khin, A.S. Nair, V.J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci* 5, 8075-8109 (2012)
5. R. Andreozzi, V. Caprio, I. Ermellino, A. Insola, V. Tufano, *Ind. Eng. Chem. Res* 35, 1467-1471 (1996)
6. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, *Chem. Rev* 95, 735-758 (1995)
7. O.K. Dalrymple, E. Stefanakos, M.A. Trotz, D.Y. Goswami, *Appl. Catal. B* 98, 27-38 (2010)
8. T.L. Thompson, J.T. Yates, *Chem. Rev* 106, 4428-4453 (2006)
9. N.A.V.E. Serpone, A.V. Emeline, *J. Phys. Chem. Lett* 3, 673-677 (2012)
10. M.E. Borges, M. Sierra, E. Cuevas, R.D. García, P. Esparza, *Sol. Energy* 135, 527-535 (2016)
11. B. Fang, Z. Xing, D. Sun, Z. Li, W. Zhou, *Adv Powder Technol* 1, 100021 (2022)

43. J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, Springer 100, (2018)
44. N. Serpone, A. Emeline, S. Horikoshi, V. Kuznetsov, V. Ryabchuk, Photochem. Photobiol. Sci 11, 1121-1150 (2012)
45. H. Yun, C. Lin, J. Li, J. Wang, H. Chen, Appl. Surf. Sci 255, 2113-2117 (2008)
46. J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, Appl. Catal. B 9, 595-602 (2009)
47. X. Wang, Z. Hu, Y. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Z. Wen, Appl. Surf. Sci 255, 3953-3958 (2009)
48. D. Fang, Z. Luo, K. Huang, D.C. Lagoudas, Appl. Surf. Sci 257, 6451-6461 (2011)
49. R. Leary, A. Westwood, Carbon 49, 741-772 (2011)
50. M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Energy Environ. Sci 2, 1231-1257 (2009)
51. X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev 107, 2891-2959 (2007)
52. B. Ohtani, Y. Ogawa, S.I. Nishimoto, J. Phys. Chem. B 101, 3746-3752 (1997)
53. S.I. Kitazawa, Y. Choi, S. Yamamoto, & T. Yamaki, Thin Solid Films 515, 1901-1904 (2006)
54. C.W. Dunnill, A. Kafizas, I.P. Parkin, Chem. Vap. Deposition 18, 89-101 (2012)
55. L. Ma, S.X. Tu, Environ. Chem. Lett 9, 465-472 (2011)
56. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem 1, 1-21 (2000)
27. A. Mills, S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiol 108, 1-35 (1997)
28. X. Li, J. Wen, J. Low, Y. Fang, J. Yu, Sci. China Mater 57, 70-100 (2014)
29. Y. Guo, S. Chu, S. Yan, Y. Wang, Z. Zou, Chem comm 46, 7325-7327 (2010)
30. G. Wu, W. Xing, Mater. Technol 34, 292-300 (2019)
31. D. Zhu, Q. Zhou, Environ. Nanotechnol. Monit. Manag 12, 100255 (2019)
32. H. Yang, Mater. Res. Bull 142, 111406 (2021)
33. L. Wang, J. Zhao, H. Liu, J. Huang, J Taiwan Inst Chem Eng 93, 590-602 (2018)
34. H. Yan, X. Wang, M. Yao, X. Yao, Prog. Nat. Sci.: Mater 23, 402-407 (2013)
35. P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, J. Phys. Chem. Lett. 9, 6814-6817 (2018)
36. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys 44, 8269 (2005)
37. Y. Nosaka, Catal 12, 1557 (2022)
38. S. Horikoshi, N. Serpone, Catal. Today 340, 334-346 (2020)
39. K. Nakata, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem 13, 169-189 (2012)
40. C. Renz, Helv. Chim. Acta 4, 961-968 (1921)
41. S. Budavari, M.J. O'Neil, A. Smith, P.E. Heckelman, In; The Merck Index, 13th Edn., Merck & Co. Inc., whitehouse station, NJ 948 (1996)
42. E. Keidel, Farben-Zeitung 34, 1242-1243 (1929)

72. J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Jiang, Zhang, Chem. Mater 14, 3808-3816 (2002)
73. S. Yang, L. Gao, J. Am. Ceram 87, 1803-1805 (2004)
74. T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, Chem. Lett 32, 330-331 (2003)
75. X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, Y. Liu, Chem. Mater 17, 1548-1552(2005)
76. S. Rehman, R. Ullah, A. Butt, N.D. Gohar, J. Hazard. Mater 170, 560-569 (2009)
77. M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, Mater. Lett 60, 693-697 (2006)
78. M.S. Wong, S.W. Hsu, K.K. Rao, C.P. Kumar, J Mol Catal A Chem 279, 20-26 (2008)
79. M. Long, W. Cai, FRONT PHYS CHINA 6, 190-199 (2011)
80. M.S. Wong, W.C. Chu, D.S. Sun, H.S. Huang, J.H. Chen, P.J. Tsai, H.H. Chang, Appl. Environ. Microbiol 72, 6111-6116 (2006)
81. Y. Guo, X.W. Zhang, W.H. Weng, G.R. Han, Thin Solid Films, 515, 7117-7121 (2007)
82. Y. Ao, J. Xu, D. Fu, C. Yuan, J. Hazard. Mater 167, 413-417(2009)
83. N. Todorova, T. Giannakopoulou, T. Vaimakis, C. Trapalis, Mater Sci Eng B Solid State Mater 152, 50-54 (2008)
84. Y. Wang, J. Li, P. Peng, T. Lu, L. Wang, Appl. Surf. Sci 254, 5276-5280 (2008)
85. W.K., Jo, C.H. Yang, Build Environ 45, 819-824 (2010)
86. M. Hamadani, A. Reisi-Vanani, A. Majedi, Mater. Chem. Phys 116, 376-382 (2009)
57. H. Wang, J.P. Lewis, J. Condens. Matter Phys 18, 421 (2005)
58. C. Xiaobo, Chinese J. Catal 30, 839-851 (2009)
59. M. Hosseini-Sarvari, A. Dehghani, New J Chem 44, 16776-16785 (2020)
60. M. Hosseini-Sarvari, F. Jafari, A. Dehghani, Appl. Nanosci 12, 2195-2205 (2022)
61. M. Hosseini-Sarvari, A. Dehghani, Monatsh. Chem 154, 397-405 (2023)
62. M. Koohgard, H. Karimitabar, M. Hosseini-Sarvari, Dalton Trans 49, 17147-17151 (2020)
63. S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. R. Martens, Brown, M.A. Hashib, WAT. AIR AND SOIL POLL 215, 3-29 (2011)
64. M. Zhao, L. Fang, G. Zhang, D. Zhuang, J. Mater. Res 18, 108-112 (2004)
65. Y. Liu, J. Li, X. Qiu, C. Burda, Water Sci. Technol 54, 47-54 (2006)
66. K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, J. Phys. Chem 97, 1184-1189 (1993)
67. J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, L. Zhang, Appl. Catal. B 62, 329-335 (2006)
68. A. Ghicov, B. Schmidt, J. Kunze, P. Schmuki, Chem. Phys. Lett 433, 323-326 (2007)
69. W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, J. Phys. Chem 98, 13669-13679 (2002)
70. A.D. Paola, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, L. Palmisano, Int. J. Photoenergy 3, 171-176 (2001)
71. Y.M. Lu, C.K. Liu, C.M. Huang, ECS Trans 2, 101 (2007)

100. T. Ahmad, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman, R. Hashim, s J. Environ. Sci. Health C: Toxicol 29, 177-222 (2011)
101. T. Ahmad, M. Danish, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman, R. Hashim, M.N.M. Ibrahim, Environ. Sci. Pollut. Res 19, 1464-148 (2012)
102. M.S. Lucas, J.A. Peres, Dyes Pigm 74, 622-629 (2007)
103. M. Shoeb, B.R. Singh, M. Mobin, G. Afreen, W. Khan, A.H. Naqvi, PloS one 10, e0135055 (2015)
104. K. Svobodová, M. Senholdt, Č. Novotný, A. Rehorek, Process Biochem 42, 1279-1284 (2007)
105. S. Shakoor, A. Nasar, J Taiwan Inst Chem Eng 66, 154-163 (2016)
106. A. Demirbas, J. Hazard. Mater 167, 1-9 (2009)
107. C. Hignite, D.L. Azarnoff, Life Sci 20, 337-341 (1997)
108. S.S. Verenitch, C.J. Lowe, A. Mazumder, J. Chromatogr. A 1116, 193-203 (2006)
109. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, & D. Kassinos, Environ. Int 35, 402-417 (2009)
110. M. Lindroos, D. Hörnström, G. Larsson, M. Gustavsson, A.J. van Maris, J. Hazard. Mater 365, 74-80 (2019)
111. R. Mirzaei, M. Yunesian, S. Nasserri, M. Gholami, E. Jalilzadeh, S. Shoeibi, A. Mesdaghinia, Sci. Total Environ 619, 446-459 (2018)
112. R. Kallenborn, J. Fick, R. Lindberg, M. Moe, K.M. Nielsen, M. Tysklind, T. Vasskog, Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks 61-74 (2008)
87. W. Ho, C.Y. Jimmy, J Mol Catal A Chem 247, 268-274 (2006)
88. M. Ilieva, A. Nakova, V. Tsakova, J. Appl. Electrochem 42, 121-129 (2012)
89. D. Kannaiyan, E. Kim, N. Won, K. W. Kim, Y.H. Jang, M.A. Cha, D.H. Kim, J. Mater. Chem 20, 677-682 (2010)
90. J. Shang, W. Yao, Y. Zhu, N. Wu, APPL CATAL A-GEN 257, 25-32 (2004)
91. Y. GAO, J. YIN, G. REN, H. LIU, A. XING, J. Chem. Soc. Pak 33, 666 (2011)
92. S. Kuang, L. Yang, S. Luo, Q. Cai, Appl. Surf. Sci 255, 7385-7388 (2009)
93. M. Alizadeh, A.H. Mahvi, H.J. Mansoorian, Iranian Journal of Health, Safety and Environment 1, 1-8 (2014)
94. C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A. J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, J. Colloid Interface Sci 332, 46-53 (2009)
95. S. Shojaei, S. Khammarnia, S. Shojaei, M. Sasani, J. Water Environ. Nanotechnol 2, 129-135 (2017)
96. J. Yang, K. Qiu, J. Chem. Eng 209-217 (2010)
97. R.K.S. Ahmadi, H. Nazarnejad, F. Asadzadeh, Iranian Journal of Research in Environmental Health. Spring 8, 46-58 (2022)
98. V.K. Gupta, J. Environ. Manage 90, 2313-2342 (2009)
99. A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M.H. Ibrahim, R. Hashim, J. Hazard. Mater 170, 357-365 (2009)

127. P. Cervantes-Avilés, N.C. Piñas, J. Ida, G. Cuevas-Rodríguez, J. Environ. Manage 190, 35-44 (2017)
128. C. Minero, D. Vione, Appl. Catal. B 67, 257-269 (2006)
129. S. Mallakpour, E. Nikkhoo, Adv Powder Technol 25, 348-353 (2014)
130. N. Raza, W. Raza, H. Gul, M. Lee, J. Azam, K. Vikrant, K.H. Kim, J. Clean. Prod 254, 120031 (2020)
131. M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Dyes Pigm 77, 327-334 (2008)
132. K. Chiang, T.M. Lim, L. Tsen, C.C. Lee, APPL CATAL A-GEN 261, 225-237 (2004)
133. M.F. Nsib, A. Maayoufi, N. Moussa, N. Tarhouni, A. Massouri, A. Houas, Y. Chevalier, J. Photochem. Photobiol., A 251, 10-17 (2013)
134. M. Toyoda, Y. Nanbu, Y. Nakazawa, M. Hirano, M. Inagaki, Appl. Catal. B 49, 227-232 (2004)
135. D.M. Blake, J. Webb, C. Turchi, K. Magrini, Sol. Energy Mater 24, 584-593 (1991)
136. H.Y. Cheng, K.C. Chang, K.L. Lin, C.M. Ma, AIP Conference Proceedings 1, (2018)
137. H. Jensen, K.D. Joensen, J.E. Jørgensen, J.S. Pedersen, G. Søgaard, J Nanopart Res 6, 519-526 (2004)
138. Y. Bagbi, A. Sarswat, D. Mohan, A. Pandey, P.R. Solanki, Sci. Rep 7, 7672 (2017)
139. M. Saquib, M. Muneer, Desalination 155, 255-263 (2003)
113. V.V. Satyanarayana Gidla, A.K. VJ, Indian Journal of Veterinary Sciences & Biotechnology 19 (2023)
114. C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen, K. Li, Chem. Soc. Rev 45, 5107-5134 (2016)
115. C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen, K. Li, Chem. Soc. Rev 45, 5107-5134 (2016)
116. Y. Bulut, Z. Baysal, J. Environ. Manage 78, 107-113 (2006)
117. M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, J. Hazard. Mater 211, 317-331 (2012)
118. X. Qu, P.J. Alvarez, Q. Li, Water Res 47, 3931-3946 (2013)
119. Z. Wei, J. Liu, W. Shangguan, Chinese J. Catal 41, 1440-1450 (2020)
120. X. He, A. Wang, P. Wu, S. Tang, Y. Zhang, L. Li, P. Ding, Sci. Total Environ 743, 140694 (2020)
121. K.U.N.A.L., Mondal, A. Sharma, Nanosci. Technol 36-72 (2014)
122. M. Muruganandham, M. Swaminathan, Sol. Energy Mater. Sol 81, 439-457 (2004)
123. R. Li, J. Heuer, T. Kuckhoff, K. Landfester, C.T. Ferguson, Angew. Chem., Int. Ed. Engl e202217652 (2023)
124. Q.Y. Lee, H. Li, Micromachines 12, 907 (2021)
125. E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, Appl. Catal. B 253, 179-186 (2019)
126. C.G. Lee, H. Javed, D. Zhang, J.H. Kim, P. Westerhoff, Q. Li, P.J. Alvarez, Environ. Sci. Technol 52, 4285-4293 (2018)

153. J. Chun-Te Lin, K. Sopajaree, T. Jitjanesuwan, M.C. Lu, Sep. Purif. Technol 191, 233-243 (2018)
154. T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Sep. Purif. Technol 4, 4043 (2014)
155. S.N. Phattalung, S. Limpijumnong, J. Yu, Appl. Catal. B 200, 1-9 (2017)
156. Y. Deng, Int J Environ Waste Manag 4, 366-384 (2009)
157. P. Fernandez-Ibanez, M.I. Polo-López, S. Malato, S. Wadhwa, J.W.J. Hamilton, P.S.M. Dunlop, J.A. Byrne, J. Chem. Eng 261, 36-44 (2015)
158. J. Singh, S. Sharma, S. Basu, J. Photochem. Photobiol 376, 32-42 (2019)
159. S.G. Pouloupoulos, A. Yerkinova, G. Ulykbanova, V.J. Inglezakis, PLoS One 14, e0216745 (2019)
160. A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, Water Res 31, 787-798 (1997)
161. W. Wang, J. Fang, S. Shao, M. Lai, C. Lu, Appl. Catal. B 217, 57-64 (2017)
162. T. Phongamwong, N. Barrabés, W. Donphai, T. Witoon, G. Rupprechter, M. Chareonpanich, Appl. Catal. B 325, 122336 (2023)
163. M. Hosseini-Sarvari, Z. Hosseinpour, Res. Chem. Intermed 45, 1829-1840 (2019)
164. C. Li, Z. Sun, W. Zhang, C. Yu, S. Zheng, Appl. Catal. B 220, 272-282 (2018)
165. X. Pan, W. Dong, J. Zhang, Z. Xie, W. Li, H. Zhang, B. Lei, ACS Appl. Mater. Interfaces 13, 39446-39457 (2021)
140. M. Faisal, M.A. Tariq, M. Muneer, Dyes Pigm 72, 233-239 (2007)
141. R. Atchudan, T.N.J.I. Edison, S. Perumal, D. Karthikeyan, Y.R. Lee, J. Photochem. Photobiol. B, Biol 162, 500-510 (2016)
142. O. Suárez-Iglesias, S. Collado, P. Oulego, M. Díaz, J. Chem. Eng 313, 121-135 (2017)
143. H.C. Hsu, I. Shown, H.Y. Wei, Y. C. Chang, H.Y. Du, Y.G. Lin, K.H. Chen, Nanoscale 5, 262-268 (2013)
144. M. Minella, F. Sordello, C. Minero, Catal. Today 281, 29-37 (2017)
145. S.R. Kim, I. Ali, J.O. Kim, Appl. Surf. Sci 477, 71-78 (2019)
146. W. Iqbal, B. Tian, M. Anpo, Zhang, J. Res. Chem. Intermed 43, 5187-5201 (2017)
147. Y. Çalışkan, H.C. Yatmaz, & N. Bektaş, Process Saf. Environ. Prot 111, 428-438 (2017)
148. I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S.G. Neophytides, P. Falaras, Appl. Catal. B 42, 187-201 (2003)
149. J. Chun-Te Lin, K. Sopajaree, T. Jitjanesuwan, M.C. Lu, Sep. Purif. Technol 191, 233-243 (2018)
150. H.C. Yatmaz, A. Akyol, & M. Bayramoglu, Ind. Eng. Chem. Res 43, 6035-6039 (2004)
151. M.V. Dozzi, E. Selli, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem 14, 13-28 (2013)
152. M.K. Tariq, A. Riaz, R. Khan, A. Wajid, H.U. Haq, S. Javed, M. Islam, Mater. Res. Express 6, 106435 (2019)

166. V. Soltaninejad, A. Maleki, J. Photochem. Photobiol., A 404, 112906 (2021)
167. S. Krishnan, A. Shriwastav, J. Environ. Chem. Eng 9, 104699 (2021)
168. Y. Sun, Y. Sun, C. Dall'Agnesse, X. F. Wang, G. Chen, O. Kitao, T. Ikeuchi, ACS Appl. Energy Mater 1, 2813-2820 (2018)
169. S. Krishnan, A. Shriwastav, Environ. Res 216, 114568 (2023)



A review of the electronic and structural properties of titanium dioxide photocatalysts for the removal of environmental pollutants from wastewater

A. Dehghani*, A. Moazeni Bistgani, M. Ghezelsoufloo, S. Dehghani Siyahaki, H. Moradi

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

Abstract: Today, the treatment of environmental pollutants (textile dyes and wastewater from pharmaceutical wastes) has become one of the most challenging issues, and several methods have been used to treat wastewater, including chemical, physical, and biological methods, each of these methods has its own advantages and disadvantages. In recent decades, titanium dioxide has created suitable conditions for environmental applications due to its unique chemical and physical properties. The basis of photocatalysis processes is based on the production of highly active species such as hydroxyl radicals, which quickly oxidize a wide range of organic pollutants. Titanium dioxide as a semiconductor is an efficient photocatalyst which has been used for oxidation of organic compounds, detoxification, regeneration of toxic metals, effective removal of heavy metals, destruction of bacteria and viruses. Since titanium dioxide and many other semiconductors have a large band gap, the use of photocatalytic water treatment using titanium dioxide is limited due to its relatively low efficiency. In order to improve the photocatalytic efficiency of titanium dioxide for water purification, as well as other photocatalytic applications, a lot of research has been done to extend the photocatalytic response of titanium dioxide to the visible range. In this article, titanium dioxide is systematically introduced and its electronic and structural properties are investigated.

Keywords: Photocatalysis, Titanium dioxide, Textile dyes, Pharmaceutical wastes