

## مروری بر فناوری کاربردی نانو فتوکاتالیزورها در حذف آلاینده های محیط زیست

رویا محمدزاده کاخکی<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده علوم پایه، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، ایران

Email: Romohammadzadeh@gonabad.ac.ir

### چکیده

در سالهای اخیر، فوتوکاتالیز به سبب کاربردهای نویدبخشش از جمله تجزیه فوتوکاتالیزگری آلاینده های آلی، کافت فوتوکاتالیزی آب، تبدیل انرژی خورشیدی و گندزدایی بسیار مورد توجه واقع شده است. در این مقاله مروری به مطالعه فوتوکاتالیزورها به منظور تجزیه نوری آلاینده ها می پردازیم. همچنین عوامل عمده موثر بر توسعه فوتوکاتالیزورهای کارآمد نیز به اختصار مورد بحث قرار می گیرند. سازوکارهای خاص مرتبط با بهره گیری فوتوکاتالیزگری برای تجزیه مواد رنگی در فاز مایع تحت تاثیر تابش نور مرئی نیز مورد بررسی قرار می گیرند. استفاده از نانوفتوکاتالیزورها مزایای زیادی را در این زمینه به همراه خواهد داشت که مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین دیدگاههایی در مورد آخرین چالشهای پیش رو و جهت گیری های جدید در حوزه رو به رشد تحقیقات فوتوکاتالیزوری ارائه می شود.

واژگان کلیدی: فوتوکاتالیزگر، نور، نانو مواد، رنگهای مصنوعی، تصفیه ی آب

## مقدمه

نیاز ضروری به کاهش آلودگی‌های زیست محیطی مربوط به سوخت‌های فسیلی و جایگزینی وجود دارد. این سوخت‌ها با منابع انرژی پاک و تجدید پذیر است. انرژی‌های تجدیدپذیر مختلفی وجود دارند. منابعی مانند نور خورشید، باد، آب و زیست توده. در این میان انرژی خورشیدی به وفور، بدون هزینه و در دسترس است و می‌تواند برای برنامه‌های مختلف تنظیم شود. نور خورشید در فرآیندهای فوتوکاتالیزگری استفاده می‌شود [۱]. با توجه به عمر طولانی پیش بینی شده خورشید، انرژی خورشیدی به‌عنوان یک منبع پایدار قطعی در نظر گرفته می‌شود و می‌توان از نور خورشیدی برای تامین نیاز انرژی استفاده کرد، اما ذخیره سازی آن دشوار است. انرژی خورشیدی را می‌توان به طور مستقیم جمع‌آوری کرده و به گرما، برق و بسیاری از اشکال انرژی دیگر تبدیل کرد [۲-۵]. پیشرفت در زمینه نیم رساناها باعث نوآوری‌هایی شده که امکان تولید در مقیاس بزرگ پنل‌های خورشیدی را فراهم می‌کند. با این حال، چگونگی ذخیره سازی برق مقرون به صرفه همچنان یک چالش بزرگ است.

یکی دیگر از پارامترهای مهم برای برداشت انرژی خورشیدی و ظرفیت ذخیره انرژی خورشیدی واکنش‌های فتوشیمیایی است زیرا پیوندهای شیمیایی محیط مفیدی برای ذخیره انرژی هستند. در طول میلیاردها سال مقیاس انرژی ذخیره شده توسط واکنش‌های شیمیایی به شدت افزایش یافته است و مقدار زیادی انرژی از ذخایر سوخت فسیلی به دست می‌آید. استفاده از سوخت‌های فسیلی برای تولید انرژی بسیار پرهزینه است و آلاینده‌ها را وارد محیط می‌کند. به منظور کاهش هزینه و آلودگی، محققان استفاده از فوتوکاتالیز را پیشنهاد کرده‌اند [۶-۹]. شناخت این فرآیند، دانشمندان را ترغیب کرد تا فناوری‌های کارآمدتر و کم‌هزینه‌تر را توسعه دهند و نیازهای روزافزون انرژی جهان را برآورده کند. این مقاله یک نمای کلی از فوتوکاتالیز و اصول اساسی، مکانیسم‌ها، برنامه‌ها و چالش‌ها را ارائه می‌دهد.

## مکانیسم فتوکاتالیز

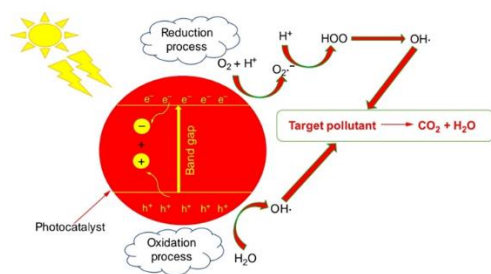
یک واکنش فوتوکاتالیزوری به انرژی نور (فوتون) یا طول موج بستگی دارد و معمولاً از مواد نیم رسانا به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. وقتی نور بر روی فوتوکاتالیزورها می‌تابد، به دلیل ساختار الکترونیکی آن‌ها فرآیند اکسایش و کاهش انجام می‌شود که با یک باند ظرفیت پر و یک نوار هدایت خالی ایجاد می‌شود (۱۱-۱۰). مراحل اساسی در فرآیند فتوکاتالیز نیم رسانا به شرح زیر است:

۱- وقتی فوتون‌ها با انرژی خاص روی سطح یک نیمه هادی می‌تابند، اگر انرژی پرتوهای فرودی متناسب یا بیشتر از انرژی فاصله دو نوار باشد، الکترون‌های نوار والانس تحریک می‌شوند و به سمت نوار هدایت حرکت می‌کنند.

۲- از آنجا که الکترون‌ها جابجا شده‌اند، حفره‌هایی در نوار والانس نیمه هادی باقی می‌ماند که این حفره‌ها با اتم‌های آب واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کنند که دارای قدرت اکسیدکنندگی بوده و مسئول تخریب آلاینده‌ها هستند؛ این فرآیند اکسایش نامیده می‌شود.

۳- الکترون‌های نوار هدایت با احیا گونه‌های اکسیژن، سوپراکسید تشکیل می‌دهند و تخریب با این گونه‌ها نیز ادامه می‌یابد.

رادیکال‌های اکسیدکننده هیدروکسیل و سوپراکسید تولید شده، با آلاینده‌ها واکنش داده و تجزیه می‌شوند؛ فرآیند اولیه فتوکاتالیز در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طرح وارده مکانیسم فتوکاتالیزوری نیم رسانا

## تاثیر پارامترهای فیزیکی بر فعالیت فتوکاتالیزوری

از کاتالیزگرهای مشابه ولی تغییر غلظت آلاینده ها تا حد زیادی بر زمان تخریب آنها تاثیر می گذارد.

یک پژوهش نشان داد  $TiO_2$  راندمان متفاوتی را در شرایط عملیاتی مشابه ولی غلظت رنگ اسید نارنجی ۷ (۲۵-۶۰۰ میلی گرم در لیتر) نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که تخریب کامل با غلظت رنگ ۱۰۰-۲۵ میلی گرم در لیتر به دست می آید. در غلظت رنگ بالاتر (۶۰۰-۲۰۰ mg/L)، سرعت تخریب کاهش می یابد (۲۱-۲۰).

#### ۴- دمای واکنش

محققان تأثیر دمای واکنش را بر بازده فوتوکاتالیستی مطالعه کرده اند؛ آنها مشاهده کردند که افزایش دمای بالای ۸۰ درجه سانتیگراد باعث افزایش نوترکیبی می شود. جفت الکترون-حفره همراه با دفع گونه های واکنش دهنده جذب شده که در نهایت منجر به عملکرد فوتوکاتالیزوری کمتر خواهد شد. لذا گرما برای یک سیستم فوتوکاتالیزوری مورد نیاز نیست؛ این سیستم ها می توانند در دمای اتاق کار کنند ، دمای واکنش ایده آل برای عمل فوتوکاتالیزوری  $TiO_2$  در محدوده ۲۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد است. این محدوده دمای ایده آل به انرژی فعال سازی مواد در طول فوتوکاتالیز متکی است (۱۹).

#### ۵- جرم کاتالیزگر

مقدار کاتالیزگر نیز بر کارایی فعالیت فوتوکاتالیستی تأثیر می گذارد. با افزایش مقدار کاتالیزگر، تعداد جایگاه های فعال موجود در سطح نیمه هادی افزایش یابد، که به نوبه خود تعداد رادیکالهای تولید شده  $\bullet OH$  و  $\bullet O_2^-$  افزایش می یابد که در نتیجه، میزان تخریب فوتوکاتالیستی افزایش می یابد. کنستانتینو و همکارانش گزارش کردند که میزان تخریب مستقیماً با غلظت کاتالیست در هر سیستم راکتوری متناسب است. با این حال، با افزایش بار کاتالیست بیشتر از مقدار بهینه، به دلیل کاهش عمق نفوذ نور به داخل محلول ، سرعت تخریب مطلوب نخواهد بود و به دلیل پراکندگی نور کاهش می یابد (۲۳-۲۲).

پارامترهای مختلفی روی کارایی کاتالیزورها اثرگذار است (۱۷-۱۲). در این بخش تاثیر عوامل مختلف بر فعالیت فوتوکاتالیزوری را مورد بررسی قرار می دهیم.

#### ۱-pH

در فرآیند فوتوکاتالیزوری، pH محلول فاکتور مهمی می باشد، زیرا فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری را بسیار تحت تاثیر قرار می دهد. بعنوان مثال تخریب فوتوکاتالیزوری یک رنگ سمی و تیتانیوم اکسید در شرایط مختلف pH نشان می دهد تخریب در محیط های اسیدی (pH کمتر از ۵) کم تر است. در محیط های قلیایی (pH بالاتر از ۱۰)، وجود ذرات هیدروکسیل راندمان تخریب را افزایش می دهد. با این حال، یک کاهش غیر منتظره در تخریب در محدوده pH-۱۱ ۱۳ مشخص شد که در آن رادیکال های هیدروکسیل به سرعت جستجو می شوند و با رنگ ها پاسخ نمی دهند. اثر pH روی سرعت واکنش را می توان برحسب برهم کنش های الکتروستاتیکی بین ذرات باردار و آلاینده ها تفسیر کرد که این ها متعاقباً بر جذب و خواص سطح تاثیر می گذارند (۱۸).

#### ۲- شدت نور

میزان تخریب فوتوکاتالیستی در اکثر موارد به شدت نور بستگی دارد. واکنش های فوتوکاتالیزوری تحت طول موج های مختلف از منابع نوری انجام می شوند. کاتالیزگر تیتانیوم دی اکسید دارای شکاف باند بزرگ (۳,۲ الکترون ولت) است که بیشتر در منطقه یو وی قرار می گیرد. سرعت واکنش تخریب تیتانیوم دی اکسید برای شدت های مختلف نور متفاوت است. سرعت واکنش با افزایش شدت نور افزایش می یابد. در محدوده ۰ تا ۲۰  $mW/cm^2$  سرعت واکنش به ریشه دوم شدت نور بستگی دارد. البته سرعت واکنش در تابش نور با قدرت خیلی بالا به دلیل تمایل زیاد به نوترکیبی کاهش می یابد (۱۹).

#### ۳- غلظت اولیه آلاینده ها

یکی دیگر از عوامل اساسی در میزان تخریب، نوع آلاینده و غلظت آن است. بسیاری از محققان فعالیت فوتوکاتالیزوری را به صورت مقایسه ای نشان داده اند. شرایط کاری با استفاده

توسعه فوتوکاتالیزگر های نیم رسانا مبتنی بر انرژی خورشیدی در زمینه های اصلاح محیط زیست و ذخیره انرژی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. آلاینده های آلی مختلف توسط بخش های صنعتی و کشاورزی وارد محیط زیست می شوند. وجود آلاینده های آلی در فاضلاب می تواند سطح اکسیژن را تغییر دهد که می تواند منجر به مشکلات شدید در اکوسیستم شود. تخریب فوتوکاتالیزوری به عنوان یکی از راه های موثر حذف آلاینده های آلی از فاضلاب در نظر گرفته می شود. بنابراین توسعه مواد کاتالیزوری که در نور مرئی فعال و موثر هستند برای حل مشکلات حیاتی مرتبط با انرژی و محیط زیست، ضروری است. در طول چند دهه گذشته، مواد نیم رسانای مختلفی مانند اکسیدهای فلزی، سولفیدها و اکسی نیتrideها به عنوان فوتوکاتالیزگر کارآمد برای تخریب آلاینده های سمی در آب شناخته شده اند. بین مواد نیمه هادی،  $TiO_2$  یکی از گسترده ترین مواد مورد مطالعه برای تخریب آلاینده های آلی موجود در آب به دلیل پایداری نوری، نامحلول بودن و غیر سمی بودن آن می باشد. با این حال،  $TiO_2$  تنها تحت نور UV موثرتر است، که کاربردهای عملی آن را محدود می کند (۲۷).

### آلودگی آب

آلودگی آب مشکلی عمده در سرتاسر جهان است. در صورت وجود آلاینده ها در غلظتهای بالا، آب آلوده نمی تواند زندگانی را تثبیت کند و به همین دلیل به «آب مرده» معروف است و در نتیجه منجر به مرگ انسانها، حیوانات، گیاهان، پوششهای گیاهی و جانوری، و غیره می گردد. در قرن بیست و یکم، آلودگی آب تاثیرات زیادی روی انسان و شیوع انواع بیماریها از جمله اسهال خونی، سالمونلا، کریپتوسپوریدیوم، هپاتیت، سرطان، وبا، جوشهای پوستی، عوارض معده، مشکلات تنفسی، بیماریهای کبدی، مشکلات عصبی، اختلالات تولیدمثلی، و... دارد. پیشرفت و تکامل بشر تمامی آبهای زمین را آلوده می کند. امروزه، دریاها، دریاچه ها، آبهای زیرزمینی و سایر موارد به طور مداوم توسط ترکیبات مصنوعی و مواد نا ایمن دست ساخته از بین می روند. انواع مختلفی از آلودگی آب شناخته شده است که خطرناک ترین آنها شامل آلودگی

### محدودیت های فوتوکاتالیز

فوتوکاتالیز دارای محدودیت های زیر است :

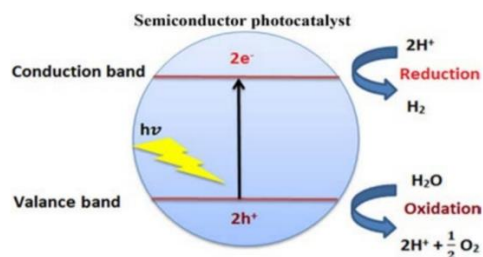
۱. پتانسیل باند نامناسب مواد نیمه هادی
  ۲. مقدار کم انتقال بارها
  ۳. نوترکیبی زیاد حامل های بار
- این مشکلات باید به درستی حل شوند تا به طور کلی بازده فوتوکاتالیزوری مواد افزایش یابد.

### کاربردهای فوتوکاتالیز

#### ۱- شکافت آب فوتوکاتالیزوری

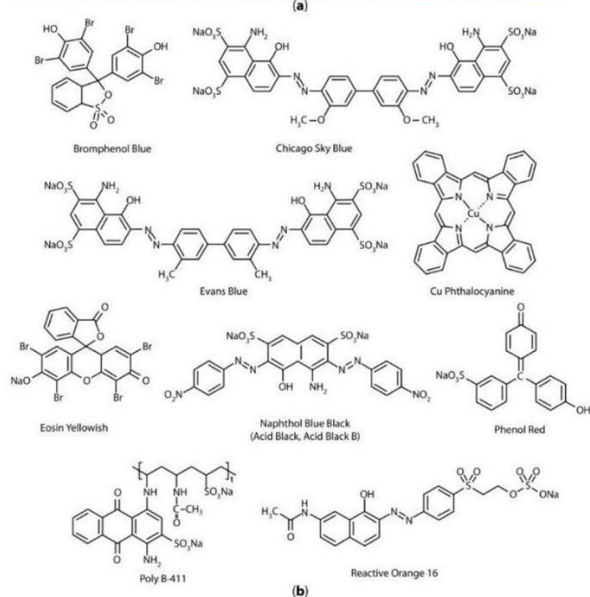
نور خورشید و آب فراوان ترین، پاک ترین، تجدیدپذیرترین و طبیعی ترین منابع انرژی روی زمین هستند. تبدیل آب به هیدروژن به عنوان یک راه حل ایده آل برای غلبه بر کاهش انرژی و مسائل مربوط به محیط زیست و سوخت های فسیلی تعریف شده است.

تولید هیدروژن از طریق شکافت آب با فوتوکاتالیزگر  $TiO_2$  برای اولین بار در سال ۱۹۷۲ گزارش شد. تقسیم آب فوتوکاتالیزوری به هیدروژن و اکسیژن با استفاده از کاتالیزگرهای نیمه هادی یک روش تجدید پذیر برای تولید هیدروژن است. در این شکافت، واکنش های اکسیداسیون و احیا به طور همزمان هنگام تابش نور خورشیدی انجام می شوند. فرآیند اصلی تقسیم آب فوتوکاتالیستی در شکل ۲ نشان داده شده است (۲۴-۲۶).



شکل ۲. مکانیسم های فوتوکاتالیزوری تولید  $H_2$  با استفاده از فوتوکاتالیزور نیمه هادی

#### ۲- تخریب فوتوکاتالیزوری



شکل ۳ (الف) تصاویری از انواع رنگهای مصنوعی (ب) ساختار شیمیایی رنگهای مصنوعی (

### فناوری‌هایی برای حذف رنگ از آب آلوده

روش های گوناگونی برای حذف آلودگی از فاضلابها به کار گرفته می‌شود.

۱- فرایندهای تصفیه متعارف: فرایندهای تصفیه متعارف شامل انعقاد، لخته سازی، و... میشود. اما این فرایندها آهسته هستند و مقدار زیادی لجن تولید می کنند که جابجایی و دفع نیز یکی از مشکلات عمده این فرایندها است. فرایندهای دیگر شامل کربن های فعال است که در مقابل رنگهای پراکنده و ثابت چندان موثر نیستند. در این مورد، بازیافت یکی از بزرگترین مسائلی است که برای حفظ پایداری کلی جاذب ها نیاز هست و نیاز به هزینه بالایی دارد.

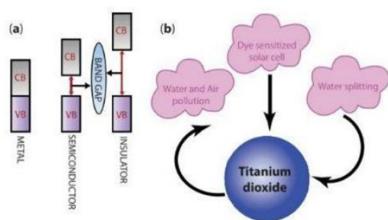
مواد غذایی، آبهای سطحی، فاضلابها، آبهای زیرزمینی، آلودگی میکروبیولوژی و شیمیایی آب و آلودگی مواد معلق می‌شود.

به خوبی مشخص است که عامل اصلی آلودگی آب، نتایجی از اعمال انسان است. به علاوه، این نوع آبها برای نوشیدن و حتی برای شنا بسیار نامن هستند. یکی از این موارد آلاینده های رنگی هستند. تا کنون حدود ۱۰۰۰۰۰ رنگ مصنوعی صنعتی به عنوان مهمترین رنگ های استفاده شده در صنایعی مانند صنایع نساجی، دباغی، کاغذ، غذایی، رنگ مو، سلولهای الکتروشیمیایی، عکس، و غیره مورد استفاده قرار گرفته اند. رنگها غالباً آلاینده های اصلی هستند که حتی در غلظتهای بسیار کم در پسابهای صنعتی قابل رویت هستند. تصویر و ساختار انواع مختلف رنگهای مصنوعی در شکل ۳ نمایش داده شده است. به دلیل خاصیت رنگ دهی رنگها، این موضوع یک مسئله جدی برای تمامی آبهای زمین است. در حضور آلاینده های رنگی، نور خورشید نمی تواند به طور کامل به داخل آب نفوذ کند و این امر فرآیند طبیعی فتوسنتز در داخل دریا، رودخانه ها، برکه ها، و... را مختل می کند و منجر به کاهش اکسیژن می‌شود. این امر برای تجزیه بیولوژیکی عامل آلودگی در داخل آب مورد نیاز است.

اگر به تفصیل به طبقه بندی رنگها بپردازیم، به راحتی میتوانیم دریابیم که آزرنگها (رنگهای دارای بنیان دوظرفیتی نیتروژن) مهمترین گروه رنگها را به خود اختصاص داده اند، و عمدتاً حدود ۵۰ درصد از کل رنگهای مورد استفاده در صنایع، رنگهای آزوئیک هستند. آزرنگها از پیوند دوگانه نیتروژن(-N=N-) ساخته می‌شوند و اتم نیتروژن به ترکیبات حلقوی (حلقه های نفتالن یا بنزن) متصل است. (علاوه بر این، به دلیل وجود گروههای عاملی کربوکسیل (COOH)، هیدروکسیل(OH)، آمین یا سولفوکسیل، ویژگیهای آمفوتری (خاصیت اسیدی-بازی) دارند.

گفته میشود آزرنگها(R-N=N-R') بسته به PH محیط می‌توانند به صورت آنیونی (بدون پروتون در گروه اسیدی)، کاتیونی (پروتون دارشده در گروه آمینی) یا غیریونی عمل کنند.

نوارهای ظرفیت (VB) و نوارهای هدایت (CB) در نیمه رساناها (شکل 4) شرایط مناسب را برای جذب نور و عمل فوتوکاتالیزوری فراهم می‌سازد. فوتوکاتالیزورهای نیمه هادی در شکافت آب برای تامین سوخت هیدروژن در آب و همچنین تصفیه هوا استفاده می‌شوند. در مقایسه با فوتوکاتالیزورهای نیمه رسانا قابل دسترس، فوتوکاتالیزورهای مبتنی بر  $TiO_2$  به دلیل بی اثری بیولوژیکی، پایداری در برابر نور، یعنی آسیب پذیر نبودن در برابر خوردگی نوری آند، و هزینه پایین تولید، منحصر به فرد هستند. تصفیه آب و هوای فوتوکاتالیزوری با استفاده از فوتوکاتالیزورهای مبتنی بر  $TiO_2$  به دلیل کارایی و سازگاری با محیط زیست یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته بسیار مهم است (۱۸).



**شکل ۴ الف** موقعیت یابی نوار ظرفیت و نوار هدایت در فلزات، نیمه هادی ها، و عایق ها (ب) نموداری که کاربردهای  $TiO_2$  را نشان می‌دهد.

#### سازوکار عمومی فوتوکاتالیز

در فرایند فوتوکاتالیز افزایش سرعت یک واکنش شیمیایی توسط نور صورت می‌گیرد. این امر در نتیجه تسریع یک واکنش نوری در حضور کاتالیزگر است. این نوع واکنشها با جذب فوتونی با انرژی کافی (برابر یا بالاتر از انرژی شکاف نوری کاتالیزگر) ایجاد می‌شوند. جذب منجر به انتقال یک الکترون ( $e^-$ ) از نوار ظرفیت کاتالیزگر نیم رسانا به نوار رسانا شده و باعث جدایی بار می‌شود. بنابراین، حفره ( $h^+$ ) در نوار ظرفیت ایجاد می‌کند. فرایند در شکل ۵ نشان داده شده است.

2- فرایندهای بازیافت ثابت: جداسازی با غشاء، تبادل یون، اکسیداسیون. معایب آن شامل فشار بالا، مصرف بالای انرژی، و مواد شیمیایی مورد نیاز است.

3- فرایندهای حذف مدرن: این فرایندها اساسا شامل فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) می‌شود. فرایند اکسیداسیون پیشرفته لجن تولید نمی‌کند، و کم مصرف یا بدون مصرف مواد شیمیایی است. همچنین، کارایی بالایی برای رنگهای مقاوم دارد. فرایند اکسیداسیون پیشرفته به عنوان فناوری جذاب شناخته می‌شود که دارای قدرت اکسیداسیون سریع آلاینده‌هاست و غیرانتخابی است. فرایند اکسیداسیون پیشرفته منجر به تولید رادیکالهای هیدروکسل بسیار واکنش-پذیر ( $OH^*$ ) می‌شود که می‌توانند تقریبا هر ترکیب شیمیایی موجود در آب را که اغلب با سرعت کنترل شده پخش می‌شوند را اکسید کند. رادیکالهای ذکر شده با کمک تعدادی از اکسیدانهای اولیه به عنوان مثال، اوزون، پراکسید هیدروژن، اکسیژن و همچنین یا منابع انرژی مانند نور UV یا کاتالیزورها ساخته میشوند.

تصفیه آب فوتوکاتالیزوری با استفاده از فوتوکاتالیزورهای مبتنی بر  $TiO_2$ ، در واقع شناخته شده ترین فرایند اکسیداسیون پیشرفته برای پاکسازی محیط است. فوتوکاتالیزورهای مبتنی بر دی اکسید تیتانیوم  $TiO_2$  با استفاده از تولیدات حفره ها و الکترونها، و اثر تابش نور می‌توانند طیف وسیعی از آلاینده ها را برا تشکیل یونهای غیرآلی  $H_2O$  و  $CO_2$  معدنی کنند (۱۸).

#### فوتوکاتالیز در تصفیه آب

امروزه، دو حوزه مهم شامل تولید باصرفه اقتصادی و تخریب آلاینده ها به عنوان پیشروترین تحقیقات علمی موفق به شمار می‌روند.

مشاهده می‌شود که فوتوکاتالیز برای تصفیه آب با استفاده از نور خورشید به عنوان منبع انرژی پایدار و پایان ناپذیر به عنوان روشی فوق العاده است. فوتوکاتالیز در واقع روشی عالی برای تخریب آلاینده ها و تولید  $H_2$  با شکافت آب است. فوتوکاتالیز را میتوان به عنوان «واکنش کاتالیزوری شامل تولید یک کاتالیزگر با جذب نور» تعریف کرد. موقعیت مناسب



### کاربرد نانومواد برای فرآیند تخریب رنگ

کاتالیزگرها قلب فرآیند تخریب رنگ فوتوکاتالیزوری هستند. برای حذف موثر رنگها، یک کاتالیزگر باید دارای خواصی مانند تحرک الکترون، انرژی باند، شفافیت، بی اثری شیمیایی و بیولوژیکی، پایداری نور، عدم سمیت، سازگاری با محیط زیست، و سطح ویژه بالا باشد (۷-۱۰). ویژگی‌های کاتالیزگر با اندازه نانو در زیر توضیح داده شده است:

✚ **تحرک الکترون:** تحرک الکترون بالا و مقاومت کمتر کاتالیزور، که باعث حرکت سریع الکترونها از باند ظرفیت به نوار هدایت می شود و منجر به واکنش پذیری بالا در طول فعالیت فوتوکاتالیستی می شود. ✚ **انرژی باند گپ:** فاصله باند نوری وسیع نانوکاتالیست مزیتی را از نظر استفاده از نورهای UV و مرئی می دهد. علاوه بر این، فاصله باند نوری گسترده تر منجر به نوترکیبی کمتر در طول فرآیند تحریک نوری می شود.

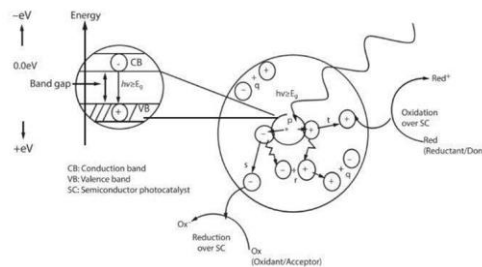
✚ **شفافیت:** بازتاب بهتر و شفافیت نوری بالا نانومواد در ناحیه مادون قرمز، مزیت کلیدی برای تابش نور است.

### ویژگی های فوتوکاتالیزوری نانو مواد

**حساسیت به نور:** حساسیت به نور بالای اکسیدهای فلزات نیم رسانا باعث استفاده بهتر از تابش نور برای تولید الکترون ها و حفره ها می شود.

**پایداری:** برای فرآیند حذف رنگ از فاضلاب، کاتالیزگر باید از نظر ترمودینامیکی، شیمیایی و در برابر فوتون پایدار باشد **بی اثری شیمیایی و بیولوژیکی:** کاتالیزگر باید از نظر شیمیایی و بیولوژیکی بی اثر باشد. این باعث می شود بدون واکنش کاتالیزگر با مواد شیمیایی و گونه های بیولوژیکی موجود در واکنش، سرعت واکنش افزایش یابد.

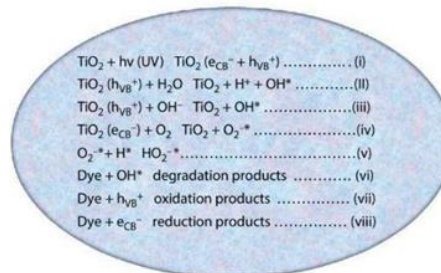
**غیر سمی:** کاتالیزگر نباید هیچ گونه اثر نامطلوبی بر اکوسیستم داشته باشد و نباید توسط انسان، گیاهان و جانوران زیاد جذب شود.



شکل ۵ طرح واره فرایند فوتوکاتالیزوری آغاز شده توسط فوتونی که بر روی نیم رسانا اثر می کند.

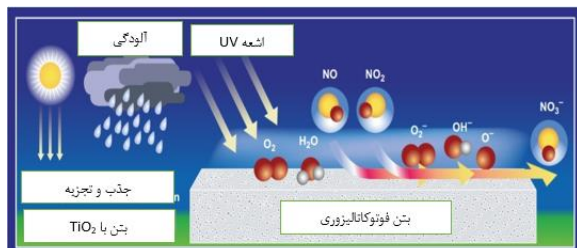
در صورتی که واکنش فوتوکاتالیز شده مطلوب باشد، باید تا آنجا که امکانپذیر است، از ترکیب مجدد الکترون و حفره جلوگیری شود. هدف نهایی این فرایند، واکنش بین الکترونهای فعال شده با اکسندها برای تولید محصولی احیاشده و واکنش بین حفره های تولیدشده با عامل احیاکننده برای تولید محصول اکسیدشده است. الکترونهای فوتوتولیدشده می توانند رنگ را کاهش دهند یا با گیرنده های الکترون مانند اکسیژن محلول در آب، واکنش دهد و آن را به آنیون رادیکال سوپراکسید کاهش دهند. حفره های تولیدشده نوری می توانند مولکول آلی را اکسید کنند تا به شکل  $R^+$  درآیند، یا با  $OH^-$  و یا  $H_2O$  واکنش دهند و آنها را به رادیکالهای  $OH$  تبدیل کنند. حفره ها همراه با سایر اکسندها (مانند رادیکالهای پراکسید)، مسئول تجزیه ی ناهمگن نوری  $TiO_2$  در تخریب رنگها هستند. رادیکالهای  $OH$  حاصل شده که عامل اکسیدکننده ی بسیار قوی هستند (پتانسیل احیا استاندارد 2/8 ولت) می توانند اکثر آزو رنگها را به محصولات معدنی اکسید کنند. (۱۵-۱۲ و ۱۸)

واکنشهای مربوطه در سطح نیم رسانا که باعث تخریب رنگها میشود در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶- واکنشهای سطح نیم رسانا که باعث تخریب رنگها می شوند.

روستایی که اغلب دور از سایت انتشار هستند تأثیر می‌گذارند. فوتوکاتالیز ناهمگن یک استراتژی امیدوارکننده برای کاهش  $\text{NO}_x$  است. فوتوکاتالیزور  $\text{TiO}_2$  به طور موثری آلاینده‌ها را در حضور نور تجزیه می‌کند. شکل ۷ تصفیه هوا را از طریق فوتوکاتالیز نشان می‌دهد (۲۸-۳۰).



شکل ۷ طرح واره تصفیه هوا فوتوکاتالیزوری

### چالش‌های فوتوکاتالیزورهای نیم رسانا

در دهه‌های اخیر، پژوهشگران بر واکنش‌هایی که روی سطوح اکسیدهای فلزی نیم رسانا، سولفیدها و سلنیدها که دارای شکاف باند متوسطی با اختلاف انرژی  $1.8\text{ eV}$  -  $3\text{ eV}$  بین باندهای ظرفیت و هدایت می‌باشد، تمرکز کرده‌اند. تواناترین مواد فوتوکاتالیزوری موجود، اکسیدهای فلزی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  هستند. سولفیدهای فلزات و سلنیدهای فلزی به دلیل خوردگی فوتوآندی و سمیت، پایدار نیستند. برخی از مواد مانند  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{WO}_3$  و  $\text{MoS}_2$  پتانسیل ردوکس پایینی دارند. هنوز در بحث فوتوکاتالیزوری، چالش‌های زیادی مانند جداسازی حامل‌های بار، مساحت سطح، سطوح قابل تنظیم شیمی، انرژی نور قابل استفاده و ماهیت گونه‌های فعال اکسیژن وجود دارد. ناکاتا و همکاران نشان دادند که وقتی  $\text{TiO}_2$  ( $3.32\text{ eV}$ ) با سایر اکسیدهای فلزی در تماس قرار می‌گیرد؛ بهره‌وری آن بهبود می‌یابد و به علت راندمان کوانتومی، استحکام بالا در محیط سیال و ماهیت غیر سمی، کاندیدای خوبی برای فرآیند فوتوکاتالیزوری می‌باشد (۱۸). اکسیدهای فلزی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  دارای سطوح پتانسیل خوبی هستند، اما متأسفانه بازده آنها به دلیل غیرفعال بودن در زیر نور مرئی در اثر باند گپ زیاد آنها پایین است.

ضد فتو خوردگی: کاتالیزورها نباید آلاینده و لجن ثانویه به دلیل خوردگی نور ایجاد کنند.

مساحت سطح ویژه: در دسترس بودن سطح وسیعی از نانوذرات منجر به فعالیت فوتوکاتالیزوری بالای فوتوکاتالیزگر می‌شود که دلیل آن وجود مکان‌های فعال تر برای جذب مولکول‌های رنگ است.

هنگامی که اندازه کاتالیزورها از ابعاد میکرو به ابعاد نانو کاهش می‌یابد، خواص فوق به شدت بهبود می‌یابد. به خصوص فعالیت فوتوکاتالیزوری کاتالیزگر به دلیل مساحت سطح بالا، در دسترس بودن رادیکال‌های بیشتر، انتقال جرم بهتر مولکول‌های واکنش دهنده، تسهیل انتشار و وجود نقص‌هایی مانند فضای خالی اکسیژن یا بینابینی فلزی افزایش می‌یابد. (۶-۷)

### نانومواد مبتنی بر اکسید فلزات واسطه

اخیراً محققان به دو دلیل عمده بر روی نانومواد مبتنی بر اکسید فلزات واسطه به عنوان کاتالیزگر کار می‌کنند. اول اینکه دارای خواص الکترونیکی، نوری، حرارتی، شیمیایی و مکانیکی مناسبی هستند و ثانیاً خواص مواد را می‌توان به راحتی تغییر داد. همچنین دارای ظرفیت انتشار بالا، فراوانی، تعداد زیاد سایت‌های فعال، واکنش‌پذیری شیمیایی بالا و فاصله باند و خواص انتقال بار بالاتر می‌باشند که آنها را به یک نامزد بالقوه برای فعالیت فوتوکاتالیزوری کارآمد در جهت تخریب تبدیل می‌کند. ترکیب رنگهای آنیونی و کاتیونی. نانومواد مبتنی بر نیم رساناها دارای انرژی باند گپ مناسبی هستند (۱۴)

### تصفیه هوا

خروجی وسایل نقلیه بر کیفیت هوا تأثیر منفی می‌گذارد. این تأثیر ناشی از اکسیدهای نیتروژن ( $\text{NO}_x$ )، هیدروکربن‌ها ( $\text{HC}$ ) و مونوکسید کربن می‌باشد. واکنش‌های فتوشیمیایی در اثر فعالیت نور خورشید روی  $\text{NO}_2$  و ترکیبات آلی فرار ( $\text{VOCs}$ ) منجر به تشکیل مه دود فتوشیمیایی و ازن می‌شود. اینها آلاینده‌های ثانویه دور برد هستند که بر مناطق



- [1] Xiaodong Sun, Shuaiyu Jiang, Hongwei Huang, Hui Li, Baohua Jia, Tianyi Ma, *Solar Energy Catalysis, Angewandte, Volume 61, Issue 29, July 18, 2022, e202204880*
- [2] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (43) (2006) 15729–15735.
- [3] J.-P. Becker, et al., A modular device for large area integrated photoelectrochemical water-splitting as a versatile tool to evaluate photoabsorbers and catalysts, *J. Mater. Chem. A* 5 (10) (2017) 4818–4826.
- [4] N.S. Lewis, Research opportunities to advance solar energy utilization, *Science* 351 (6271) (2016). p. aad1920.
- [5] S. Kuravi, et al., Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants, *Prog. Energy Combust. Sci.* 39 (4) (2013) 285–319.
- [۶] Mohammadzadeh Kakhki R, Tayebee R, Ahsani F (2017) New and highly efficient Ag doped ZnO visible nano photocatalyst for removing of methylene blue. *J Mater Sci Mater Electron* 28:5941–5952. doi: 10.1007/s10854-017-6593-7
- [۷] Mohammadzadeh Kakhki R, Karimian A, Hasan-nejad H, Ahsani F (2019) Zinc oxide–nanoclinoptilolite as a superior catalyst for visible photo-oxidation of dyes and green synthesis of pyrazole derivatives. *J Inorg Organomet Polym Mater* 29:1358–1367
- [8] Mohammadzadeh Kakhki R, Tayebee R, Hedayat S (2018). Phthalhydrazide nanoparticles as new highly reusable organic photocatalyst in the photodegradation of organic and inorganic contaminants, *Appl Organomet Chem* 32: e4033.
- [9] Mohammadzadeh Kakhki R, Khorrampoor A, Rabbani M, Ahsani F (2017) Visible light photocatalytic degradation of textile waste water by Co doped NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite, *J Mater Sci Mater Electron* 28:4095–4101.
- [10] Mohammadzadeh Kakhki R, Mohammadpoor M, Faridi R, Bahadori M (2020) The development of an artificial neural network – genetic algorithm model (ANN-GA) for the

هماتیت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) همچنین یک ماده فوتوکاتالیزوری خوب است زیرا جذب آن در ناحیه مرئی قابل مشاهده است. در مقایسه با ZnO یا TiO<sub>2</sub>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بازده فوتوکاتالیستی کمتری را به علت خواص خوردگی آن و ایجاد حالت های انتقال بار فلز به لیگاند یا لیگاند به فلز با عمر کوتاه از خود نشان می‌دهد.

تصمیمات جهانی برای استفاده از نور خورشید در حفاظت از محیط زیست، تصفیه آب و تولید انرژی در حال انجام است. نور خورشید شامل حدود ۵ تا ۷ درصد نور فرابنفش، ۴۶ درصد نور مرئی و ۴۷ درصد اشعه مادون قرمز می‌باشد. از این رو، رویکردهای فنی مختلف برای جذب فوتون های با انرژی پایین تر و افزایش کارایی نیمه هادی های TiO<sub>2</sub> و ZnO در حال بررسی است. محققین همواره برای افزایش کارایی این مواد، به ویژه در زیر نور مرئی در حال تحقیق و بررسی بوده‌اند.

#### بحث و نتیجه گیری

این مقاله به بررسی فوتوکاتالیز و مکانیسم های اکسیداسیون و کاهش پرداخته است. همانطور که بحث شد، تعدادی از پارامترهای فیزیکی بر فعالیت فوتوکاتالیزوری مواد تأثیر می گذارند. اینها شامل pH محلول، شدت نور، غلظت اولیه آلاینده ها، دمای واکنش و جرم کاتالیزگر می‌باشد؛ باند گپ و نوترکیبی الکترون-حفره فرآیند فوتوکاتالیز را محدود می کند. هر فوتوکاتالیزگر دامنه وسیع کاربردی می تواند داشته باشد. به عنوان مثال، TiO<sub>2</sub> به علت حل نشدن و پایداری آن، بیشترین استفاده از فوتوکاتالیزگر در کاربردهایی از جمله شکافت آب، تولید هیدروژن و تجزیه زیستی را دارا می‌باشد. فوتوکاتالیز همچنین راه هایی را برای تصفیه هوا با کمک اکسیدهای فلزی مختلف (نیمه رساناها) که تحت تأثیر اشعه ماوراء بنفش فعال می شوند را فراهم می‌کند. برای غلبه بر چالش ها و دستیابی به کارایی بالاتر زیر نور مرئی، تحقیقات بیشتری مورد نیاز است.

#### منابع

- [20] R. Saravanan, F. Gracia, A. Stephen, Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis, in: M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn (Eds.), *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*, Springer Series on Polymer and Composite Materials, Springer, Cham, 2017, pp. 19–40.
- [21] N.P. Thao, et al., Role of ethylene and its cross talk with other signaling molecules in plant responses to heavy metal stress, *Plant Physiol.* 169 (1) (2015) 73–84.
- [22] S. Malato, et al., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catal. Today* 147 (1) (2009) 1–59.
- [23] K. Rajeshwar, et al., Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 9 (4) (2008) 171–192.
- [2۴] H. Ahmad, et al., Hydrogen from photocatalytic water splitting process: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 599–610.
- [2۵] Z. Li, X. Meng, Z. Zhang, Recent development on MoS<sub>2</sub>-based photocatalysis: a review, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 35 (2018) 39–55.
- [2۶] J. Theerthagiri, et al., Recent advances in MoS<sub>2</sub> nanostructured materials for energy and environmental applications—a review, *J. Solid State Chem.* 252 (2017) 43–71.
- [27] J.C. Colmenares, et al., Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: an overview, *Materials* 2 (4) (2009) 2228–2258.
- [28] A. Beeldens, Air purification by pavement blocks: Final results of the research at the BRRC, 2008.
- [29] P. UNION, Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe, Official Journal of the European Union 2008.
- [30] E. Boonen, A. Beeldens, Recent photocatalytic applications for air purification in Belgium, *Coatings* 4 (3) (2014) 553–573.
- adsorption and photocatalysis of methylene blue on a novel sulfur–nitrogen co-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure surface *RSC Adv.* 10:5951–5960.
- [11] Mohammadzadeh Kakhki R, Hedayat S, Mohammadzadeh K (2019) Novel, green and lowcost synthesis of Ag nanoparticles with superior adsorption and solar based photocatalytic activity, *J Mater Sci Mater Electron* 30:8788–8795.
- [12] Mohammadzadeh Kakhki R, Ahsani F, Mir N (2016) Enhanced photocatalytic activity of CuO–SiO<sub>2</sub> nanocomposite based on a new Cu nanocomplex, *J Mater Sci Mater Electron* 27:11509–11517. doi: 10.1007/s10854-016-5175-x
- [13] Tayebee R, Mohammadzadeh Kakhki R, Audebert P, Amini MM, Salehi M (2018) A robust UV–visible light-driven SBA-15-PS/phthalhydrazide nanohybrid material with enhanced photocatalytic activity in the photodegradation of methyl orange, *Appl Organomet Chem* 32: e4391
- [14] Mohammadzadeh Kakhki R, Ahsani F (2018) New and effective ZnO and Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> visible nano photocatalysts with enhanced photocatalytic performance, *J Mater Sci Mater Electron* 29:3767–3774.
- [15] Mohammadzadeh Kakhki R, Ahsani F (2020) Development of a novel and high performance visible-light-induced Cd<sub>3</sub>OSO<sub>4</sub> nanophotocatalyst for degradation of diazinon, *Appl Organomet Chem* 34: e5770
- [16] Yaghoobi Rahni S, Mohammadzadeh Kakhki R (2020) Facile and green synthesis of Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nanostructures via Moringa peregrina natural extract as a high-performance photocatalyst, *Appl Organomet Chem* 34: e5392.
- [17] R. Mohammadzadeh Kakhki, R. Tayebee, F. Ahsani, *J. Mater.Sci.: Mater. Electron.* 28, 5941 (2017)
- [18] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 13 (3) (2012) 169–189.
- [19] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 6 (2–3) (2005) 186–205