

روش‌های تهیه پوشش‌های نانو ساختاری TiO_2 در فرآیند فتوکاتالیزوری راکتورهای ثابت

فاطمه اوشنی^۱، رضا مرندی^۲، سوسن رسولی^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاداسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۵۸۵/۹۳۶

۲- کارشناس پژوهشی، گروه نانو مواد و نانو فناوری، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه فنی مهندسی، دانشگاه آزاداسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۵۸۵/۹۳۶

۴- دانشیار، گروه پژوهشی نانو مواد گروه نانو مواد و نانو فناوری، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ پذیرش: ۹۰/۸/۷

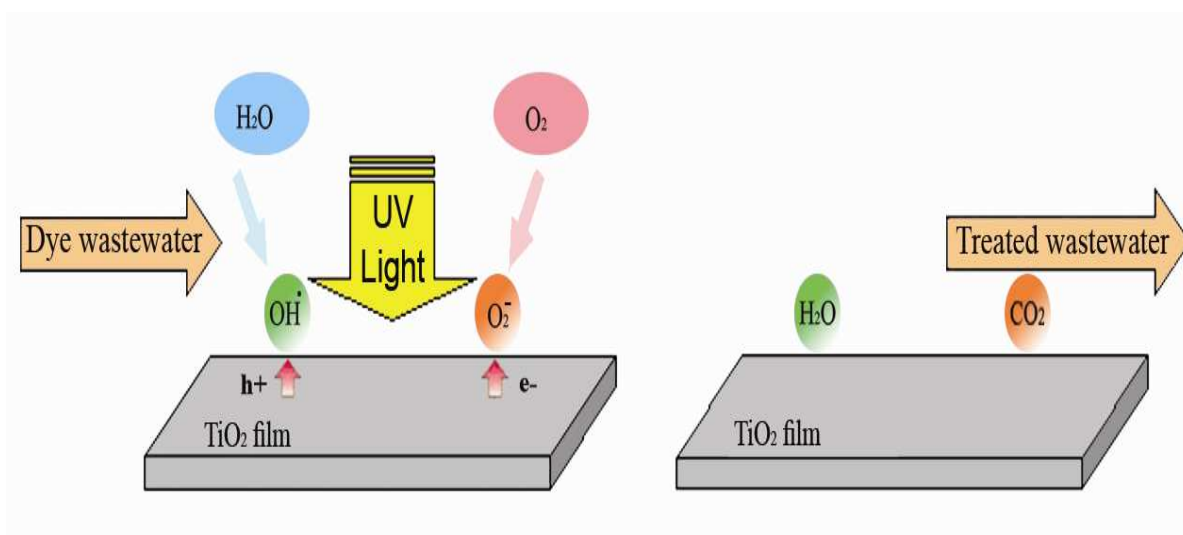
تاریخ دریافت: ۹۰/۴/۱۵

چکیده

رنگزاهای صنعتی کاربردهای زیادی در صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذسازی و آرایشی دارند. حدود ۱۵٪ از ساختار اولیه مواد رنگزا به همراه پساب وارد محیط زیست می‌شوند. روش‌های زیادی برای حذف رنگزاهای مضر وجود دارد که می‌توان به جذب سطحی، منعقدسازی، تخریب بیولوژیکی، فرآیندهای غشایی و اکسیداسیون پیشرفته اشاره کرد. اخیراً فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است. در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته روش کاتالیزورهای نوری با استفاده از نیمه هادی‌ها به سبب عدم ایجاد مضر ثانویه، انجام فرآیند در دما و فشار محیط و پاک بودن آن کاربرد بیشتری دارد. از بین نیمه هادی‌ها TiO_2 به دلیل فعالیت فتوکاتالیزوری بالا، غیر سمی و ارزان بودن مورد استفاده بیشتری قرار گرفته است. در این مقاله انواع متنوعی از پوشش‌های TiO_2 مناسب در راکتورهای ثابت برای حذف پساب‌های رنگزای آلی بررسی گردیده است. روش‌های پوشش دادن کاتالیست روی پایه شامل روش‌های فیزیکی (عملیات حرارتی و...) و شیمیایی (سل-زل، نشاندن شیمیایی بخار و...) همچنین مزایا و معایب آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی

پوشش نانو ساختاری، راکتور ثابت، کاتالیزورهای نوری، TiO_2 .



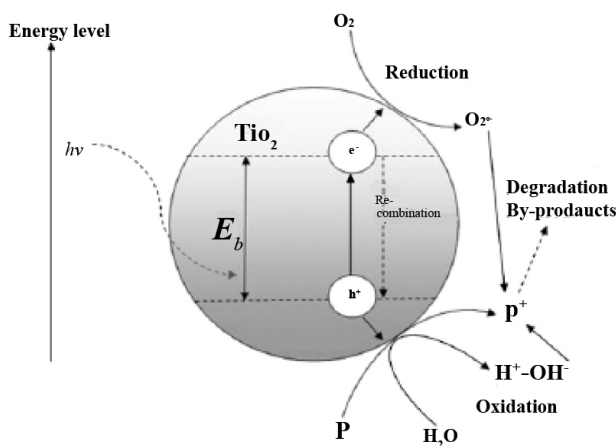
*Corresponding author: rasouli@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

سطح ویژه‌ای که توسط نور تحریک می‌شود، در مقایسه با راکتورهای دوغابی وجود دارد. به منظور رفع مشکل انتقال جرم در راکتورهای ثابت، کاتالیزور TiO_2 را بر روی پایه‌هایی قرار می‌دهند که منجر به افزایش سطح تماس آن با پساب‌های رنگی می‌شود [۱۶-۱۴]. در راکتورهای ثابت دو مسئله مطرح می‌باشد، یکی نوع پایه کاتالیزور و دیگری نحوه پوشش‌دهی که در این مقاله به بررسی آنها پرداخته می‌شود.

۲- سازوکار فرآیند فتوکاتالیزوری

در نیمه هدایت‌گرها اختلاف انرژی بین تراز ظرفیت^۱ و تراز هدایت^۲ وجود دارد که به آن نوار گپ^۳ می‌گویند. برهم‌کنش نیمه هدایت‌گرها با فوتون دارای انرژی برابر یا بیشتر از نوار گپ سبب می‌شود که الکترون از تراز ظرفیت به تراز هدایت منتقل شود و در تراز ظرفیت، حفره ایجاد می‌شود. این اثر را تولید جفت الکترون - حفره یا فرآیند فوتو کاتالیزوری می‌نامند. هنگامی که انرژی نور ($h\nu$) بزرگتر یا مساوی با انرژی نوار گپ اکسید تیتانیوم باشد (معمولاً $3/2$ eV برای آناتاز و 3 eV برای روتایل). الکترون از تراز ظرفیت به تراز هدایت انتقال خواهد یافت و به جای آن در تراز ظرفیت یک حفره ایجاد می‌شود. پس یک جفت الکترون - حفره ($e^- + h^+$) ایجاد شده و به دنبال آن یک سری واکنش‌های اکسیداسیون و احیا انجام می‌شود و رادیکال هیدروکسیل تشکیل می‌گردد. شکل ۱ عملکرد TiO_2 اثر برخورد فوتون را نشان می‌دهد [۱۷].



شکل ۱- سازوکار اثر کاتالیزوری TiO_2 [۱۷].

بعد از تشکیل رادیکال هیدروکسیل این رادیکال با مواد آلاینده آلی (مواد رنگزا و ...) واکنش داده که منجر به اکسیداسیون و نهایتاً باز شدن حلقه آروماتیکی در رنگزها می‌شود. حدواسطه‌ها معمولاً آلدئیدها و کربوکسیلیک اسیدها هستند که کربوکسیله شده و به محصولات بی‌ضرری شامل دی‌اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند (واکنش ۱) [۱۷].

سالبانه مقادیر زیادی مواد رنگزا تولید و در صنایع مختلف نظیر نساجی، لوازم آرایشی، کاغذسازی، چرم و غیره به کار می‌روند. در حدود ۱۵٪ رنگزهای اولیه در طی فرآیند رنگریزی از دست رفته، وارد محیط زیست شده و به عنوان پساب‌های صنعتی حاوی رنگزا مطرح می‌شوند [۱]. این رنگزها سمی هستند چون در ترکیب بیشتر آن‌ها مواد سرطان‌زا نظیر بنزن و دیگر ترکیبات آروماتیکی وجود دارد. از طرف دیگر، مواد رنگزا به دلیل رنگشان مانع نفوذ نور به داخل آب شده و فرآیندهای بیولوژیکی موجودات آبی مخصوصاً فعالیت فتوسنتز را ویران نموده و همچنین در بدن انسان اختلالاتی در کلیه، مغز و سیستم عصبی ایجاد می‌سازند [۲]. روش‌های زیادی برای حذف پساب‌های رنگزا همچون جذب سطحی، منعقدسازی، تخریب بیولوژیکی، فرآیندهای غشایی و اکسیداسیون پیشرفته پیشنهاد شده است که هر کدام دارای مزایا و معایبی می‌باشند [۲]. اخیراً فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است که در آن‌ها رادیکال‌های آزاد فعال (معمولاً رادیکال هیدروکسیل) تشکیل و به ترکیبات رنگزای آلی حمله‌ور شده و مواد رنگزای آلی را تخریب می‌نمایند. رادیکال‌های هیدروکسیل توسط واکنش‌های شیمیایی یا فتوشیمیایی تولید می‌شوند. روش‌های زیادی برای تولید این رادیکال‌ها وجود دارد که بیشتر آنها با استفاده از ترکیب عامل‌های اکسیدکننده قوی (مانند: $O_3H_2O_2$) یا کاتالیزور (از فلزات واسطه) و تشعشع (فرابنفش، مری) انجام می‌شوند [۳]. در میان روش‌های تولیدی رادیکال آزاد، روش فتوکاتالیزوری به دلیل تخریب مواد رنگزای آلی و تبدیل آنها به مواد معدنی نظیر آب و دی‌اکسید کربن در درجه حرارت و فشار ملایم مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این راستا، از کاتالیزورهای زیادی همچون TiO_2 [۴]، CeO_2 [۵]، Fe_2O_3 [۶]، WO_3 [۷]، ZnO [۸]، ZnS [۹]، V_2O_5 [۱۰] و غیره برای حذف رنگزا استفاده شده است، اما کاتالیزور TiO_2 به دلیل فعالیت فتوکاتالیزی بالا، غیر سمی و ارزان قیمت بودن، کاربرد بیشتری برای حذف پساب رنگزا دارد [۱۱].

TiO_2 کاربردهای گسترده‌ای دارد. از آن به عنوان رنگدانه در رنگ، کرم‌های ضدآفتاب، پمادها و خمیر دندان استفاده شده و یا به جهت خاصیت فوتوکاتالیزوری، برای کاربردهای محیط زیستی نظیر حذف مواد آلی، کشتن میکروارگانیسم‌ها، باکتری و ویروس استفاده می‌شود. از کاربردهای دیگر آن کنترل بو، تبدیل SO_2 و NO_x ، حذف جیوه، در حسگرها، در وسایل فوتوکرومیک و الکتروکرومیک، در سطوح سوپر آبدوستی و خود تمیزشونده، محافظ در برابر خوردگی می‌باشد [۱۲-۱۱]. در گذشته از راکتور دوغابی (راکتور حاوی ذرات ریز کاتالیزور) در بیشتر فرآیندها استفاده می‌شد، اما در این فرآیند برای بازیافت کاتالیزور نیاز به صاف کردن می‌باشد که هزینه‌بر است [۱۳]. از سال ۱۹۹۳ پیشنهاد ثابت نگاه داشتن کاتالیزور بر روی یک پایه مطرح شد که در آن مرحله جداسازی کاتالیزور از فرآیند حذف گردید. تحقیقات زیادی در مورد تهیه پوشش دادن کاتالیزور روی سطوح مختلف نظیر شیشه، سرامیک، پلیمر، فلز، کربن فعال انجام شده و خواص فتوکاتالیزوری را مورد بررسی قرار داده است. در این سیستم‌ها، محدودیت انتقال جرم به دلیل کاهش مساحت

¹ Valence band

² Conduction band

³ Band gap

پس از تهیه ژل برای پوشش‌دهی آن روی سطح معمولاً از روش‌های غوطه‌ورسازی و پوشش‌دهی چرخشی استفاده می‌شود.

• روش غوطه‌ورسازی^۶

در این روش، سطح پایه در محلول غوطه‌ور شده و با سرعت کنترل شده‌ای در دما و شرایط محیط از مایع خارج می‌شود. این فرآیند برای سطوح مسطح نسبتاً کوچک و انحنادار استفاده می‌شود، اما در پوشش روی سطوح بزرگ با مشکلاتی مواجه می‌باشد. از این روش برای شیشه‌های مسطح، سیستم‌های انرژی خورشیدی، پوشش‌های ضد انعکاس بر روی پنجره، صافی‌های نوری، آینه‌های دی‌الکتریک، فیلم‌های فتوکاتالیزوری استفاده می‌شود. ضخامت پوشش می‌تواند از چند نانومتر تا یک میکرون تغییر یابد که بستگی به گرانیوی مایع و سرعت تنظیم شده برای خروج از مایع دارد. این عوامل‌ها باید به گونه‌ای به کار برده شوند که فیلمی با کیفیت مناسب روی سطح قرار گیرد. اگر گرانیوی محلول زیاد باشد ممکن است فیلم در حین فرآیند کلسیناسیون از روی سطح کنده شود و از طرف دیگر اگر گرانیوی محلول خیلی کم باشد تعداد زیادی غوطه‌وری نیاز است تا به ضخامت معین برسیم [۲۰].

• پوشش‌دهی چرخشی^۷

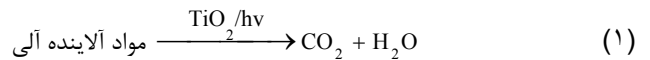
پوشش‌دهی چرخشی معمولاً برای تهیه فیلم بر روی سطوح مسطح به کار برده می‌شود. در این روش محلول یا سل بر روی سطح پایه قرار گرفته، سپس در سرعت بالا چرخانده شده تا در اثر نیروی گریز از مرکز روی سطح پخش شود. در طی فرآیند چرخش تبخیر حلال و ژل شدن انجام می‌شود. ضخامت پوشش از چند صد نانومتر تا چند میلی‌متر بسته به مدت زمان و سرعت چرخش متفاوت می‌باشد. یک مرحله عملیات حرارتی برای تثبیت پوشش روی سطح و همچنین ایجاد فاز بلوری مورد نظر لازم است. برخی تحقیقات نشان داده‌اند که استفاده از مواد فعال سطحی^۸ می‌تواند در اندازه بلور و کاهش ضخامت فیلم تاثیر داشته باشد [۲۱].

۲-۲-۲- روش نشانندن فیزیکی بخار^۹

کلیه فرآیندهایی که در این روش اتفاق می‌افتد فیزیکی می‌باشند. در این روش بخارهای حاصل از ماده متراکم شده و بر روی سطح نشانده می‌شود. دو مثال عمده از این روش، نشانندن با تبخیر در خلا^{۱۰} و کندوپاش می‌باشند.

۲-۲-۱- نشانندن با تبخیر در خلا

روشی ساده که به طور گسترده برای تهیه لایه نازک از TiO₂ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش تبخیر ماده در خلا انجام و بر روی سطح پایه



برای انجام شدن واکنش ۱ و معدنی نمودن مواد آلاینده آلی نیاز به صرف زمان و انرژی بسیار بالایی است که هزینه‌های فرآیند فوتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد.

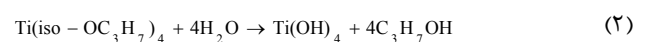
روش‌های پوشش‌دهی TiO₂ بر روی پایه ثابت

از راه‌های مختلفی برای تهیه فیلم TiO₂ بر روی پایه استفاده می‌شود که در این میان می‌توان به روش‌های سل-ژل^۱، عملیات حرارتی^۲، نشانندن شیمیایی بخار^۳، لایه نشانی الکتروفوریتیکی^۴، کندوپاش^۵ و هیدروترمال و غیره اشاره کرد.

۱-۲- روش سل-ژل

در این روش ابتدا یک سوسپانسیون کلئیدی ذرات تشکیل شده و پس از تبدیل به ژل ترازو در نهایت روی سطح جامد پوشش داده می‌شود. این روش دارای مزایایی همچون هزینه کم و کاربرد گسترده آن در اندازه و شکل‌های مختلف از زیر لایه می‌باشد [۱۸].

در فرآیند سل-ژل، دو واکنش آبکافت و پلیمریزاسیون با پیش ماده TiO₂ انجام می‌گیرد. در این روش معمولاً از پیش ماده‌های آلکوکسید تیتانیم نظیر (تیتانیم تترا - آن بوتکساید یا تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید ...) در الکل (اتانول، ۲-پروپانول ...) استفاده می‌شود. برای واکنش آبکافت این محلول به آب اضافه شده تا هیدروکسید تیتانیم تشکیل شود. واکنش آبکافت تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید با آب به صورت رابطه ۲ می‌باشد:



اندازه ذرات TiO₂ بستگی به شرایط آزمایش نظیر نسبت پیش ماده به آب، pH اولیه، زمان واکنش و حضور یون‌های خارجی و دما دارد. واکنش پلیمریزاسیون و کاهش حلال سبب انتقال سل مایع به ژل جامد می‌شود. تشکیل شبکه زنجیره‌ای Ti-O-Ti با مقدار کم آب، سرعت آبکافت پایین و پیش ماده اضافی در محیط واکنش تسهیل می‌گردد. پس از انجام واکنش آبکافت و پلیمریزاسیون یک مرحله عملیات حرارتی تحت دمای بالا انجام می‌گیرد. این مرحله به دو دلیل انجام می‌گیرد، دلیل اول این که فاز بلوری TiO₂ با خارج شدن ترکیبات آلی شکل می‌گیرد. دلیل دوم این که در مرحله گرمایش گروه‌های OH از سطح کاتالیزور با پایه (زیر لایه) واکنش می‌دهند و با از دست دادن یک مولکول آب، پل اکسیژنی ایجاد می‌گردد، بنابراین چسبندگی کاتالیزور به پایه افزایش می‌یابد [۱۹].

⁶ Dip coating

⁷ Spin coating

⁸ Surfactant

⁹ Physical Vapor Deposition (PVD)

¹⁰ Vacuum evaporation-deposition

¹ Sol-gel

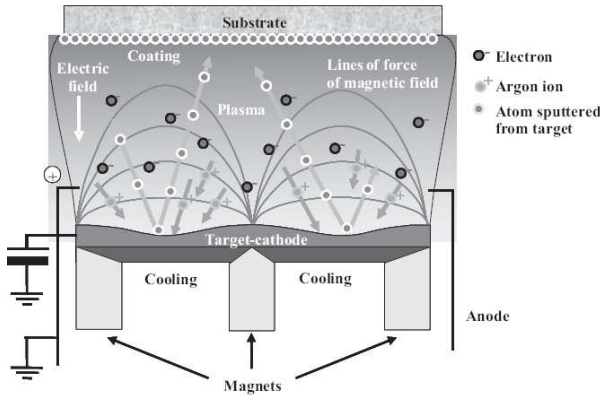
² Thermal treatment

³ Chemical vapour deposition

⁴ Electrophoretic deposition

⁵ Sputtering

می‌باشد که برای محدوده گسترده‌ای از مواد مخصوصاً در اندازه‌های بزرگ سوسترها به دلیل قیمت پایین و کنترل آسان آن استفاده می‌شود [۲۳-۲۵].



شکل ۳- شمایی از یک سیستم بسامد رادیویی مغناطیسی [۲۵].

۲-۳- نشانندن شیمیایی فاز بخار (CVD)^۴

در این فرآیند از یک یا چند پیش ماده فرار استفاده می‌شود که با سطح پایه واکنش داده یا تجزیه می‌شوند. محصولات جانبی فرار بوده و با کمک جریان گاز خارج می‌شوند. پیش ماده می‌تواند هیدروکسیل، کربنیل، فلزات آلی، کلرید و ترکیبات فرار دیگر در گاز و همچنین می‌تواند مایع یا جامد باشد. از محدودیت فرآیندهای CVD، پیدا کردن یک پیش ماده مناسب می‌باشد. انرژی مورد نیاز برای تبدیل واکنش‌گرها به نانو ذرات با شعله، دیوار داغ، پلاسما و راکتورهای لیزری به دست می‌آید. عامل‌های مهم قابل کنترل برای تکرار پذیری شامل فشار کل، فشار جزئی پیش ماده، گاز حامل، دما یا نیرو منبع انرژی و هندسه راکتور می‌باشند. CVD مزیت‌های فراوانی را نسبت به دیگر فرآیندهای نشانندن دارا می‌باشد که عبارتند از [۲۶]:

- ۱- توانایی در نشانندن هر عنصر یا ترکیبی
- ۲- خلوص بالای پوشش
- ۳- تراکم بالای پوشش
- ۴- تشکیل مواد زیر نقطه ذوب
- ۵- یکنواخت بودن پوشش‌های نشانندن شده با روش CVD

۲-۴- لایه نشانی الکتروفوریتیکی

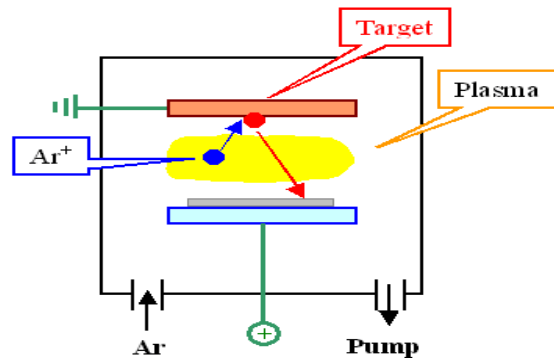
در این روش ساده برای ایجاد پوشش بر روی الکتروود می‌باشد که با استفاده از محلول کلئیدی پایدار در یک میدان الکتریکی انجام می‌گیرد. این روش شامل دو مرحله می‌باشد:

- ۱- بردار شدن ذرات کلئیدی معلق توسط میدان الکتریکی و انتقال یافتن

متراکم می‌شود. ماده‌ای که بایستی بر روی سطح نشانندن شود به صورت الکتریکی گرم می‌شود تا به فشار بخار (معمولاً Torr 10^{-5}) مورد نیاز برای فرآیند تبخیر برسد. فاصله بین بستر و منبع ۱۰ سانتی‌متر می‌باشد. بنابراین در این روش ابتدا ماده‌ای که بایستی روی سطح نشانندن شود (ممکن است جامد یا مایع باشد) به حالت گاز تبدیل شده و پس از انتقال گاز به سطح پایه مرحله متراکم شدن بخار همراه با تشکیل فیلم انجام می‌گردد [۲۲].

۲-۲-۲- کندوپاش: جریان مستقیم واکنش‌پذیر^۱ و بسامد رادیویی مغناطیسی^۲

روش کندوپاش شامل خارج ساختن مواد اتمی شده از سطح جامد در اثر بمباران آن توسط یون‌های پر انرژی یا ذرات خنثی می‌باشد. در این روش مطابق شکل ۲ با اعمال یک ولتاژ بالا در محیط گازی با فشار پایین (معمولاً آرگون)، حالت پلاسمایی شامل الکترون‌ها و یون‌های گازی در حالت بالای انرژی ایجاد می‌شود. در اثر ولتاژ ایجاد شده آرگون یونیزه شده و به سطح هدف^۳ (معمولاً فلز Ti) برخورد نموده و یون‌ها را از سطح کنده و روی زیر لایه (پایه) می‌نشانند. لایه Ti ایجاد شده سپس در محیط اکسیژن تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد که منجر به ایجاد TiO_2 می‌شود.



شکل ۲- تهیه فیلم به روش کندوپاشی [۲۴].

نوع ماده مورد استفاده برای هدف می‌تواند فلز (اگر از جریان مستقیم استفاده شود) و یا نیمه هادی (اگر از بسامد رادیویی یا جریان مستقیم پالسی استفاده شود) باشد. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده، می‌توان از میدان مغناطیسی در سیستم کندوپاشی استفاده نمود تا الکترون‌های ثانویه را در فاصله نزدیکتری از هدف به دام ببنداند. این الکترون‌ها مسیر مارپیچی را در اطراف حوزه مغناطیس دنبال می‌نمایند و تعداد برخوردهای یونی با مولکول‌های گاز خنثی را افزایش می‌دهند. این پدیده یونیزه شدن پلاسما را در نزدیک هدف بالا برده و سرعت کندوپاش بیشتری را ایجاد می‌سازد. کندوپاش مغناطیسی یک فرآیند پوشش در خلا

⁴ Chemical vapour deposition (CVD)

¹ Reactive direct current (DC)

² Radio frequency (RF) magnetron sputtering

³ Target

یک پایه ایده‌آل برای فتوکاتالیزور باید دارای شرایط زیر باشد:

- ۱- چسبندگی قوی بین کاتالیزور و پایه وجود داشته باشد.
 - ۲- پایه کاتالیزور سبب تخریب فعالیت فتوکاتالیزور نشود.
 - ۳- مساحت سطح مخصوص بالایی را ایجاد می‌نماید.
 - ۴- جذب سطحی خوبی نسبت به آلاینده‌ها داشته باشد.
- پایه کاتالیزور می‌تواند شفاف (شیشه، سیلیکا و ...) یا مات (کربن فعال، فلزات و ...) باشد. از مواد زیر می‌توان به عنوان پایه فتوکاتالیزور برای حذف پساب رنگزا استفاده نمود.

۳-۱- شیشه

معمولاً از ترکیبات بورو سیلیکات به عنوان پایه برای پوشش کاتالیزور استفاده می‌شود. زیرا دمای بالای کلسینه‌کردن را به خوبی تحمل نموده و دارای شفافیت بالایی می‌باشند. مواد شیشه‌ای مختلفی همچون صفحات شیشه‌ای [۲۹]، دیواره راکتور [۳۰]، دانه‌های شیشه‌ای [۳۱]، لوله شیشه‌ای [۳۲] و حلقه‌های شیشه‌ای [۳۳] را می‌توان برای حذف پساب رنگزای آلی به کار برد.

۳-۲- کربن فعال

این ماده بسیار متخلخل و دارای مساحت سطح بزرگی می‌باشد. کربن فعال مکان‌های فعال زیادی برای جذب سطحی دارد. همان طور که می‌دانیم در فرآیندهای فتوکاتالیزوری یک مرحله مهم جذب سطحی مواد رنگزا بر روی سطح کاتالیزور است. بنابراین در کامپوزیت کربن فعال با TiO_2 کربن فعال مولکول‌های رنگزای آلی را جذب سطحی می‌نماید [۳۴]. تحقیقات نشان داده که رادیکال هیدروکسیل تولید شده از فتوکاتالیزور نمی‌تواند به فاصله دورتری از مرکز فعال کاتالیزور مهاجرت نماید. پس تخریب فوتونی در سطح انجام می‌گیرد [۳۵]. در این راستا، به این نتیجه رسیدند که جذب سطحی آلاینده‌ها روی کربن فعال سبب انتقال بهتر به فاز TiO_2 و تخریب کامل می‌شود. شکل ۵ نشان می‌دهد که مولکول‌های رنگزا متیل اورانژ (MO) توسط کربن فعال جذب سطحی شده و سپس توسط TiO_2 تخریب می‌شوند. در مرحله بعدی، مواد آلی جذب شده از کربن فعال دفع شده و کربن فعال بازیابی می‌گردد [۳۶].

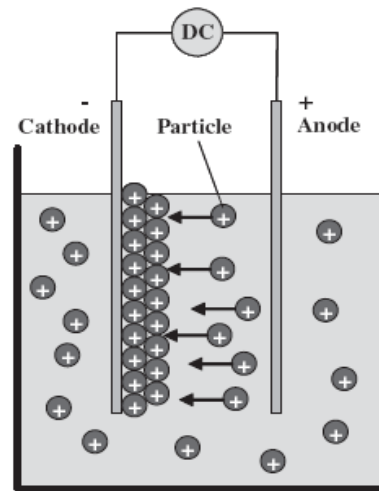
۳-۳- سیلیکا

سیلیکا ژل و مخلوط اکسیدهای سیلیکا تیتانیم به عنوان پایه کاتالیزور به کار برده می‌شوند، تا جداسازی فتوکاتالیزور بعد از واکنش از سیستم محلول راحت‌تر انجام گیرد. ساختار متخلخل پایه سیلیکا می‌تواند فعالیت فتوکاتالیزوری و عملکرد TiO_2 را افزایش دهد. ژل سیلیکا مساحت سطح بزرگ، پایداری حرارتی بالا و توانایی تهنشینی خوبی دارد. مساحت سطح قابل حصول سیلیکا فعالیت کاتالیزوری را با ایجاد سطح TiO_2 قابل دسترس برای پساب رنگزا و همچنین افزایش جذب سطحی بهبود می‌بخشد [۳۷]. تحقیقات نشان داده هنگامی که از راکتور ثابت استفاده شود، شفافیت سیلیکا اجازه نفوذ فوتون‌ها به سطح کاتالیزور را می‌دهد. به علاوه، مساحت سطح، حجم حفره و میانگین اندازه حفره ژل سیلیکا بعد از

آنها به سمت الکترودهایی با بار مخالف

۲- نشستن ذرات بر روی الکتروود و تشکیل فیلم

شکل ۴ طرحی ساده از این روش را که شامل یک سلول الکتروشیمیایی می‌باشد را نشان می‌دهد.



شکل ۳- شمایی از فرآیند لایه نشانی الکتروفورتیکی [۲۵].

مسئله اساسی در این روش تشکیل یک محلول کلونیدی پایدار می‌باشد. با این فرآیند فیلم ایجاد شده با پایه یک پیوند ضعیف فیزیکی دارد، به منظور چسبندگی دائم شیمیایی بعد از لایه نشانی نیاز به عملیات حرارتی مناسب می‌باشد. ضخامت فیلم می‌تواند از چند میکرون تا چند میلی‌متر بسته به ولتاژ و زمان مورد استفاده تغییر یابد. همچنین در شکل‌های هندسی غیر مسطح بستر نیز این روش کاربرد دارد.

مزایای این روش عبارتند از [۲۷]:

- ۱- ساده بودن با تجهیزات نسبتاً کم هزینه
- ۲- انجام فرآیند لایه نشانی در دمای محیط
- ۳- ایجاد پوشش با خلوص بالا

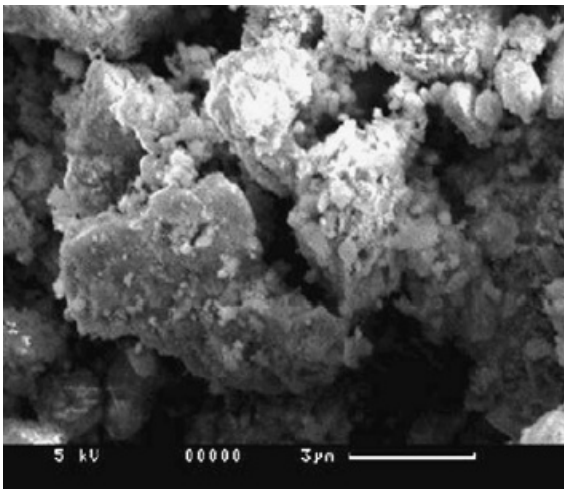
۲-۵- روش عملیات حرارتی^۱

در این روش سوسپانسیونی از دی اکسید تیتانیم در آب در pH حدود ۳ تهیه شده که برای پراکنش بهینه در حمام فراصوت قرار داده می‌شود. این سوسپانسیون روی صفحات شیشه‌ای ریخته شده و برای چند ساعت در دمای 90°C خشک نموده سپس برای عملیات حرارتی در کوره قرار داده می‌شود. بعد از خروج از کوره با مقداری آب شستشو داده می‌شود تا ذرات دی اکسید تیتانیم با اتصال ضعیف خارج شوند. این روش دارای مزایایی نسبت به روش سل-ژل و CVD می‌باشد زیرا پودر TiO_2 به طور مستقیم به کار برده می‌شود. در حالی که در سل-ژل و CVD از پیش ماده تیتان استفاده می‌شود [۲۸].

۳- پایه‌های فتوکاتالیزور

¹ Thermal treatment

قطبی در محلول ممکن سبب آغاز یک سری واکنش‌های داخلی در ساختار خاک رس شده، در نتیجه خاک رس ورم می‌کند [۴۲].

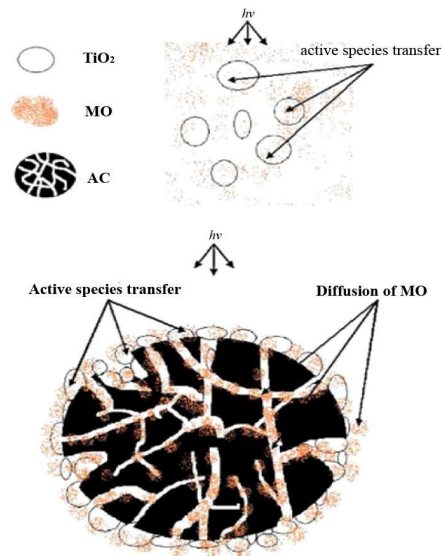


شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو بلور TiO_2 نشانده شده بر روی خاک رس [۴۲].

۴- نتیجه‌گیری

هر یک از روش‌های پوشش‌دهی دارای مزایا و معایبی می‌باشند. روش پوشش‌دهی و نوع پایه مورد استفاده بر روی فعالیت فتوکاتالیزوری تاثیر می‌گذارد. بنابراین یک روش مناسب پوشش‌دهی بایستی بر اساس نوع پایه و راکتور مورد استفاده انتخاب گردد. در روش سل-ژل خصوصیات TiO_2 نشانده شده به شرایط عملیاتی نظیر دما، pH و همچنین نوع پیش ماده، نسبت آب به پیش ماده، نوع حلال بستگی دارد. بنابراین با تغییر این شرایط خاصیت فتوکاتالیزوری تغییر خواهد نمود. روش غوطه‌وری ساده و ارزان می‌باشد اما در سطوح بزرگ با مشکلاتی روبرو می‌شویم. در روش CVD خلوص پوشش بالا است اما دارای تجهیزات پیشرفته و گران می‌باشد. همچنین می‌توان از کندوپاش برای سطوح بزرگ با خلوص بالا استفاده نمود ولی تجهیزات آن پرهزینه است. چسبندگی و کنده نشدن کاتالیزور از پایه کاتالیزور عامل بسیار مهمی می‌باشد که به نوع روش پوشش‌دهی، ضخامت پوشش، دمای عملیات حرارتی بستگی دارد. در این راستا، روش‌های کندوپاش و CVD پوشش‌هایی با چسبندگی مناسب را ایجاد می‌کنند.

ثابت شدن TiO_2 کاهش می‌یابد. مساحت سطح به طور خطی با دمای کلسینه‌کردن و افزایش مقدار TiO_2 کاهش می‌یابد [۳۸].



شکل ۵- مراحل تخریب رنگزای متیل اورانژ توسط TiO_2 نشانده شده بر روی کربن فعال [۳۶].

۳-۴- مواد پلیمری

مواد پلیمری متنوعی همچون پلیتن^۱، دانه‌های پلی استایرن، بطری‌های پلی اتیلن، لوله پلی وینیل کلرید و صفحات پلی کربنات به عنوان پایه کاتالیست TiO_2 مورد بررسی قرار گرفته است [۳۹-۴۱]. مواد پلیمری از نظر شیمیایی غیر فعال، از نظر مکانیکی پایدار، ارزان و قابل دسترس می‌باشند [۴۰].

۳-۵- خاک رس‌های متخلخل

خاک رس‌های طبیعی به جهت جذب بالای خود به طور گسترده به عنوان پایه برای TiO_2 به کار برده می‌شوند. شکل ۶ ذرات TiO_2 که بر روی خاک رس نشانده شده را نشان می‌دهد [۴۲]. انواع مختلفی از خاک رس‌های متخلخل شامل بنتونیت^۲ [۴۳]، سپیولیت^۳ [۴۴]، مونت موریلونیت^۴ [۴۵]، زئولیت^۵ [۴۶] و کائولینیت^۶ [۴۷] وجود دارد. اگرچه این خاک رس‌ها از نظر کاتالیزوری غیر فعال می‌باشند، اما گنجایش جذب سطحی خوبی برای افزایش سطح تماس در طی واکنش فتوکاتالیزوری دارند. یکی از معایب مهم استفاده از خاک رس‌های طبیعی به عنوان پایه کاتالیزور این است که نفوذ ناخالصی موجود در سیستم به خاک رس موجب کاهش بازده TiO_2 ثابت شده می‌شود. به علاوه، اگر این ناخالصی‌ها جدا نشوند، مولکول‌های

¹ polythene
² Bentonite
³ Sepiolite
⁴ Mont morillonite
⁵ Zeolite
⁶ Kaolinite

- H. Zollinger, "Color Chemistry: Synthesis Properties and Application of Organic Dyes and Pigments", New York, VCH publishers, 1987.
- T. Robinson, M. Marchant; P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresour. Technol.*, 249, 247-255, 2001.
- M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, "Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts ", *Appl. Catal. A*, 325, 1-14, 2007.
- Hosseinnia, M. Keyanpour-Rad, M. Pazouki, "Photo-catalytic degradation of organic dyes with different chromophores by synthesized nanosize TiO_2 particles", *World Appl. Sci. J.*, 8, 1327-1332, 2010.
- Y. Zhai, S. Zhang, H. Pang, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO_2 nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant", *Mater. Lett.*, 61, 1863-1866, 2007.
- J. Bandara, U. Klehm, J. Kiwi, "Raschig rings- Fe_2O_3 composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation", *Appl. Catal.*, B, 76, 73-81, 2007.
- Y. Yin, X. Wang, "Tailoring photocatalytic properties of Tungsten Oxide Thin films", *Adv. Mat. Res.*, 79, 847-850, 2009.
- S. Chakrabarti, B. Dutta, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst", *J. Hazard. Mater.*, (112), 269-278, 2004.
- M. El-Kemary, H. El-Shamy, "Fluorescence modulation and photodegradation characteristics of safranin O dye in the presence of ZnS nanoparticles", *J. Photochem. Photobiol. A.*, 205, 151-155, 2009.
- H. L. Fei, H. J. Zhou, J. G. Wang, P. C. Sun, D. T. Ding, T. H. Chen, "Synthesis of hollow V_2O_5 microspheres and application to photocatalysis", *Solid State Sci.*, 10, 1276-1284, 2008.
- R. Khataee, M. B. Kasiri, "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes", *J. Mol. Catal. A: Chem*, 328, 8-26, 2010.
- S. Kwon, M. Fan, A. T. Cooper, H. Yang, "Photocatalytic applications of micro and nano- TiO_2 in environmental Engineering", *Environ. Sci. Technol.*, 38, 197-226, 2008.
- Rachel, M. Subrahmanyamb, P. Boule, "Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids", *Appl. Catal. B.*, 37, 301-308, 2002.
- P. J. Lu, C. W. Chien, T. S. Chen, J. M. Chern, "Azo dye degradation kinetics in TiO_2 film-coated photoreactor", *Chem. Eng. J.*, 163, 28-34, 2010.
- Z. Zainal, L. K. Hui, M. Z. Hussein, Y. H. Yap, A. H. Abdullah, I. Ramli, "Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps", *J. Hazard. Mater. B*, 125, 113-120, 2005.
- L. Chen, J. Tian, H. Qiu, Y. Yin, X. Wang, J. Dai, P. Wu, A. Wang, L. Chu, "Preparation of TiO_2 nanofilm via sol-gel process and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange", *Ceram. Int.*, 35, 3275-3280, 2009.
- U. I. Gaya, A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide : A review of fundamentals, progress and problems", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 9, 1-12, 2008.
- J. D Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, "Sol Gel Materials: Chemistry and Applications", Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Prog. Solid State Chem.*, 32, 33-177, 2004.
- J. Brinker, A. J. Hurd, "fundamental of sol-gel dip coating", *J. Phys. III*, 4, 1231-1242, 1994.
- B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, "Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films", *Polym. Eng. Sci.*, 38, 2039-2045, 1998.
- T. S. Yang, C. B. Shiu, M. S. Wong, "Structure and hydrophilicity of titanium oxide films prepared by electron beam evaporation", *Surf. Sci.*, 548, 75-82, 2004.
- U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. Ehasarian, J. T. Gudmundsson, "Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications", *Thin Solid Films*, 513, 1-24, 2006.
- R. A. Powell, S. M. Rossnagel, "PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing (Thin Films)", San Diego, Publisher: Academic Press edition, 1999.
- V. Augugliaro, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, "Clean by Light Irradiation Practical Applications of Supported TiO_2 ", Italy, RSC publishing, 2010.
- H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology, and Applications", Park Ridge, Noyes Publications, NJ, 1992.
- H. Z. Abdullah, C. C. Sorrell, " TiO_2 thick films by electrophoretic deposition", *J. Aust. Ceram. Soc.*, 44, 12-16, 2008.
- M. A. Behnajady, N. Modirshahlaa, M. Mirzamohammadya, B. Vahida, B. Behnajadyb "Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters", *J. Hazard. Mater.*, 160, 508-513, 2008.
- Z. Zainal, L. K. Hui, M. Z. Hussein, Y. H. Taufiq-Yap, A. H. Abdullah, I. Ramli, "Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps", *J. Hazard. Mater. B.*, 125, 113-120, 2005.
- P. J. Lu, C. W. Chien, T. S. Chen, J. M. Chern, "Azo dye degradation kinetics in TiO_2 film-coated photoreactor", *Chem. Eng. J.*, 163, 28-34, 2010.
- Hänel, P. Moreñ, A. Zaleska, J. Hupka, "Photocatalytic activity of TiO_2 immobilized on glass beads", *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 45, 49-56, 2010.
- Gelover, P. Mondragónb, A. Jiménez, "Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination", *J. Photochem. Photobiol. A*, 165, 241-246, 2004.
- J. Saien, M. Asgari, A. R. Soleymani, N. Taghavinia, "Photocatalytic decomposition of direct red 16 and kinetics analysis in a conic body packed bed reactor with nanostructure titania coated raschig rings", *Chem. Eng. J.*, 151, 295-301, 2009.
- G. L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J. G. Collin, "Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper", *J. Hazard. Mater.*, 157, 209-219, 2008.
- Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, "Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous titania suspensions", *Langmuir*, 8, 481-486, 1992.
- X. Wang, Y. Liu, Z. Hu, Y. Chen, We. Liu, G. Zhao, "Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano- TiO_2 immobilized on activated carbons of different porosities", *J. Hazard. Mater.*, 169, 1061-1067, 2009.
- M. J. López-Muñoz, R. v. Grieken, J. Aguado, J. Marugán, "Role of the support on the activity of silica-supported TiO_2 photocatalysts: structure of the TiO_2 /SBA-15 photocatalysts", *Catal. Today.*, 101, 307-314, 2005.

38. Li, S. J. Kim, "Synthesis and characterization of nano titania particles embedded in mesoporous silica with both high photocatalytic activity and adsorption capability", *J. Phys. Chem. B*, 109, 12309–12315, **2005**.
39. K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, I. R. M. Kottegoda, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films", *J. Photochem. Photobiol., A*, 87, 177-179, **1995**.
40. M. E. Fabiyi, R. L. Skelton, "Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads", *J. Photochem. Photobiol., A*, 132, 121-128, **2000**.
41. R. A. Damodar, T. Swaminathan, "Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation" *Chem. Eng. J.*, 144, 59-66, **2008**.
42. M. N. Chong, V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. Chow, C. Saint, "Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst", *Microporous Mesoporous Mater.*, 117, 233-242, **2009**.
43. Z. Sun, Y. Chen, Q. Ke, Y. Yang, J. Yuan, "Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 149, 169-174, **2002**.
44. X. Zhi-min, C. Zhen, D. You-zhi, "Preparation of TiO₂/sepiolitephotocatalyst and its application to printing and dyeing wastewater treatment", *Environ. Sci. Technol.*, 32, 123-127, **2009**.
45. R. Kun, K. Mogyorósi, I. Dékány, "Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites", *Appl. Clay Sci.*, 32, 99-110, **2006**.
46. Zh, L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. MaiZhi, H. Zong, "Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂+UV in aqueous solution", *Chemosphere* 41, 303-309, **2000**.
47. L. Shaomin, G. Wenqi, B. Chunhua, Q. Yi, G. Yongqin, X. Bihua, W. Cheng, "Preparation of TiO₂/kaolinite nanocomposite and its photocatalytic activity", *Journal of Wuhan University of Technology Mater. Sci. Ed.*, 21, 12-15, **2006**.