

## مروری بر روش‌های بهبود نانولوله‌های $TiO_2$ برای استفاده در تجزیه فوتوکاتالیستی مواد رنگزا

مه‌ری مقصودی<sup>۱</sup>، شاهین خامنه اصل<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۶۶-۱۴۷۶۶.

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۶۶-۱۴۷۶۶.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۲/۰۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۴/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۲۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۰۶/۰۶

### چکیده

سالانه مواد رنگزا زیست تجزیه‌ناپذیر موجود در صنایع نساجی، چرم، کاغذ، غذایی، سل‌های فوتوالکتروشیمیایی به جریانات طبیعی آب تخلیه می‌شود. آرایه‌های نانولوله‌ای بسیار منظم  $TiO_2$  تهیه شده با آندایزینگ تیتانیم، به دلیل سطح ویژه بزرگ، توانایی اکسیدکنندگی قوی و عملکرد عالی انتقال بار، در سال‌های اخیر به طور گسترده به عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه مواد رنگزا به کار می‌رود. با این وجود، معایب  $TiO_2$  گاف انرژی وسیع (۳-۲/۲ eV) و نرخ بالای بازترکیب الکترون-حفره حاصل از نور است که کاربرد نانولوله‌های  $TiO_2$  را در استفاده از نور مرئی برای تجزیه آلودگی‌های آلی محدود می‌کند. به این منظور در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای اصلاح نانولوله‌های  $TiO_2$ ، برای افزایش جذب نور تا محدوده نور مرئی، محدود نمودن گاف انرژی، افزایش مساحت سطح و جلوگیری از بازترکیب حامل‌های بار، صورت گرفته است. برای غلبه بر این محدودیت‌ها و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌ها روش‌های مختلفی بررسی شده است که عبارتند از: آرایش با ذرات فلزات نجیب، آرایش با عناصر فلزی، اصلاح با نیمه‌رسانا و آرایش با عناصر غیرفلزی.

### واژه‌های کلیدی

دی اکسید تیتانیم، نانولوله، اصلاح، فوتوکاتالیستی، حذف مواد رنگزا

### چکیده تصویری



## Review on Modification Methods of TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Photocatalytic Degradation of Dyes

Mehri Maghsoudi, Shahin Khameneh Asl\*

Department of metallurgy, Tabriz University, P. O. Box: 51666-14766, Tabriz, Iran.

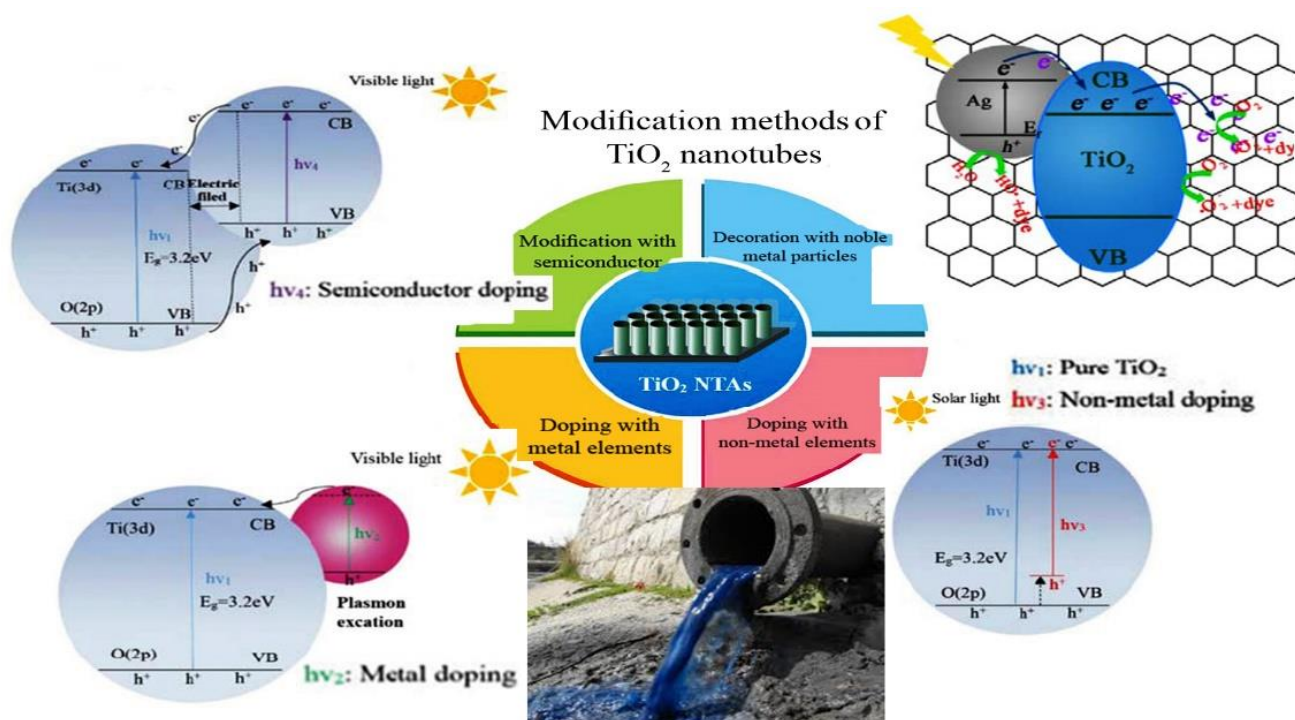
### Abstract

Annually, insoluble biodegradable dyes in textile, leather, paper and food industries, photovoltaic cells are evacuated to natural water flows. The highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays made with titanium anodizing, due to its large surface area, strong oxidizing ability and excellent charge transfer performance, have been widely used as photocatalyst for decomposition of dyes in recent years. Nevertheless, the disadvantages of TiO<sub>2</sub> are the vast energy gap (3.0-3.2 eV) and the high recombination of electron-hole derived from light that limits the use of TiO<sub>2</sub> nanotubes in the use of visible light to decompose organic pollutants. For this purpose, in recent years, many attempts have been made to modify TiO<sub>2</sub> nanotubes to increase light absorption to visible light, limit the band gap, increase surface area, and prevent the recombination of charge carriers. To overcome these limitations and increase photocatalytic activity of nanotubes, various methods have been investigated: decoration with noble metal particles, doping with metal elements, modification with semiconductor and doping with non-metallic elements.

### Keywords

TiO<sub>2</sub>, Nanotube, Modification, Photocatalytic, Dye degradation.

### Graphical abstract



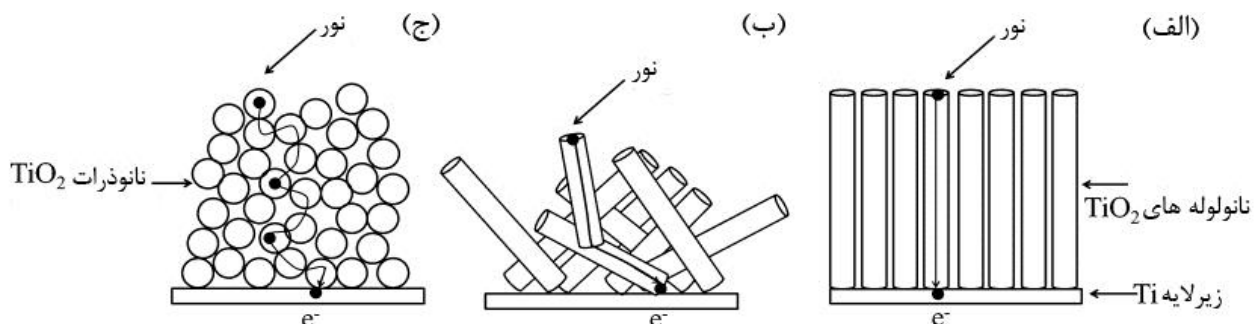
۱- مقدمه

سالانه مقدار زیادی مواد رنگزا در صنایعی مانند نساجی، چرم، داروسازی و آرایشی تولید می‌شود. وجود حتی غلظت ناچیز مواد رنگزا در آب نامطلوب است و سبب مشکلات جدی برای محیط‌زیست و سلامتی بشر می‌شود. این موضوع منجر به تحقیقات گسترده و توسعه روش‌هایی برای حذف مواد رنگزا از منابع آب شد. این روش‌ها را می‌توان به سه دسته کلی روش‌های زیستی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم کرد. هر کدام از این روش‌ها معایب و مزایای خاص خود را دارند [۱]. اما در میان روش‌های حذف مواد رنگزا، روش اکسایش پیشرفته<sup>۱</sup> که بر مبنای ایجاد گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل است، به عنوان روش موثری پیشنهاد شد تا آلودگی‌های آلی را به سرعت اکسید کند. در روش اکسایش پیشرفته، رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش‌پذیر (OH<sup>\*</sup>) بصورت درجا تولید شده و هرگونه ترکیب موجود در آب و هوا را طی واکنش سریع نفوذی اکسید می‌کنند. این رادیکال‌ها به کمک یکی از اکسندگی‌های اولیه (مانند از<sup>۲</sup>، پراکسید هیدروژن<sup>۳</sup> و اکسیژن) و یا منابع انرژی (مانند نور فرابنفش) یا کاتالیزور (مانند TiO<sub>2</sub>) تولید می‌شوند. در میان فوتوکاتالیست‌های لازم برای روش اکسایش پیشرفته، فوتوکاتالیست‌های TiO<sub>2</sub> نانوساختار به علت فراوانی، ارزان بودن، پایداری شیمیایی نسبتاً بالا و سمی نبودن به عنوان فوتوکاتالیست مناسب و موثری شناخته شده‌اند. در میان فوتوکاتالیست‌های TiO<sub>2</sub> نانوساختار، آرایه‌های نانولوله‌ای منظم تهیه شده بوسیله آندایزینگ<sup>۴</sup> Ti، بطور گسترده به عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه آلودگی‌های آلی، از جمله مواد رنگزا بکار می‌روند. زیرا نانولوله‌ها دارای ویژگی‌هایی مانند ساختار منحصر بفرود، مساحت سطح مخصوص زیاد، توانایی جذب سطحی بهتر (در مقایسه با فوتوکاتالیست‌های پودری) و انتقال بار سریع هستند [۲]. با این وجود معایب اصلی نانولوله‌های TiO<sub>2</sub> گاف انرژی<sup>۵</sup> وسیع (که تنها می‌تواند نور فرابنفش را جذب کند) و نرخ بازترکیب<sup>۶</sup> بالای جفت الکترون-حفره‌های

حاصل از نور است. این معایب منجر به کاربرد محدود نانولوله‌های TiO<sub>2</sub> در نور مرئی شده است. راه کارهای مختلفی از جمله آرایش با کاتیون‌های فلزات واسطه، آرایش با غیرفلزات، حساس‌سازی با مواد رنگزا، اصلاح سطحی با فلزات نجیب و نیمه‌رساناهای دارای گاف انرژی محدود برای حل این مشکل پیشنهاد داده شده است [۳].

۲- کاربرد نانولوله‌های TiO<sub>2</sub> به عنوان فوتوکاتالیست

فوتوکاتالیست نانوذره دی اکسید تیتانیوم به دلیل واکنش به نور عالی، سمی نبودن، پایداری طولانی مدت، مقاومت به خوردگی و کم هزینه بودن فوتوکاتالیست مناسبی است. علاوه بر اینکه خود به عنوان فوتوکاتالیست اصلی بکار می‌رود، همچنین برای اصلاح و تثبیت سایر کاتالیزورها از جمله اکسید گرافن نیز بکار می‌رود [۴]. با این وجود، فوتوکاتالیست‌های نانوذره‌ای معایبی از جمله نیاز به مقدار زیاد کاتالیزور، مشکل در جداسازی و بازیابی کاتالیزور از محیط واکنش و احتمال کلوخه‌ای شدن نانوبلورهای TiO<sub>2</sub> دارند. این معایب منجر به کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی و تسهیل جداسازی کاتالیزور بعد از واکنش فوتوکاتالیستی، مواد نانوساختار یک بعدی همانند نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها بررسی شدند. علاوه بر معایب قبلی، در نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به دلیل وجود عیوب، حالات سطحی و مرز دانه‌ها که به عنوان تله‌های الکترونی عمل می‌کنند، احتمال بازترکیب بار افزایش و بازده جمع‌آوری بار کاهش می‌یابد [۵]. اما مواد نانوساختار یک بعدی به دلیل فراهم کردن مسیر یک بعدی برای انتقال الکترون، نرخ انتقال بار بالایی دارند و به خاطر کاهش تداخل‌ها و تماس‌های درون بلوری نرخ بازترکیب کمتری دارند. در میان نانوساختارهای یک بعدی نیز نانولوله‌ها به دلیل داشتن مساحت داخلی بزرگ‌تر، قدرت تبادل کاتیونی بالا و فعالیت کاتالیزوری بهتر از اهمیت بیشتری برخوردار است. شکل ۱ مسیر انتقال الکترون را در نانوذرات، نانولوله‌های با آرایش تصادفی و منظم را نشان می‌دهد. طبق شکل انتظار می‌رود نانولوله‌های TiO<sub>2</sub> منظم، مناسب‌ترین ریخت و شکل برای بیشینه فعالیت فوتوکاتالیستی باشد، زیرا با فراهم کردن مسیر یک بعدی با کم‌ترین مراکز بازترکیب برای الکترون‌ها طول عمر آنها را افزایش داده و بازده جمع‌آوری بار را بهبود می‌بخشند از طرف دیگر به خاطر اثر پراکندگی نور، بازده جمع‌آوری نور را نیز افزایش می‌دهد [۶].



شکل ۱- مقایسه مسیر الکترون از میان TiO<sub>2</sub> با ساختار (الف) نانولوله‌های جهت‌دار، (ب) نانولوله‌های تصادفی و (ج) نانوذرات [۶].

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Process(AOPs)

<sup>2</sup> Ozone

<sup>3</sup> Hydrogen peroxide

<sup>4</sup> Anodizing

<sup>5</sup> Band gap

<sup>6</sup> Recombination

## مقاله

رادیکال سوپراکسید آنیونی ( $O_2^{\cdot-}$ ) را ایجاد می‌کند (واکنش ۳).



این سوپراکسیدها نه تنها در فرآیند اکسایش شرکت می‌کند، بلکه از بازترکیب الکترون و حفره نیز جلوگیری می‌کند. شکل ۲ سازوکار تجزیه فوتوکاتالیستی توسط فوتوکاتالیست‌های  $TiO_2$  را نشان می‌دهد [۷].

مشخصه‌های عملیاتی که بر فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی تاثیر دارند عبارتند از: شدت نور، ماهیت و غلظت آلودگی‌های آلی، ماهیت و غلظت فوتوکاتالیست، pH و دمای واکنش. با استفاده از طیف جذب و رابطه محاسبه درصد حذف مواد رنگزا، بازده حذف مواد رنگزا برای نمونه‌ها محاسبه می‌شود (رابطه ۴).

$$\text{Degradation Rate}\% = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

که در آن C غلظت در زمان t،  $C_0$  غلظت در زمان صفر است. مدل لانگموئر-هینشلوود<sup>۶</sup> برای ارزیابی سینتیک فرآیند فوتوکاتالیستی بکار می‌رود. تحت شرایط ویژه‌ای این رابطه به رابطه مرتبه اول زیر (رابطه ۵) ساده می‌شود.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (5)$$

اگر نمودار  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  برحسب زمان پرتودهی t رسم شود، خط مستقیمی حاصل می‌شود. شیب این خط برابر ثابت سرعت مرتبه اول حذف مواد رنگزا k است [۷].

### ۴- نانولوله‌های $TiO_2$ اصلاح شده

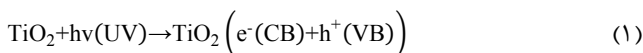
آرایه‌های نانولوله‌ای دی اکسید تیتانیم به علت ساختار فوق‌العاده منظم، استحکام مکانیکی خوب، سطح ویژه بالا، سنتز آسان، خواص انتقال بار یک جهته و سریع و هزینه پایین توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند.

### ۳- سازوکار تجزیه فوتوکاتالیستی حذف مواد رنگزا توسط

#### نانولوله‌های $TiO_2$

سازوکار غیرمستقیم اکسایش فوتوکاتالیستی با استفاده از نیمه‌رسانای  $TiO_2$  شامل مراحل زیر است:

الف) برانگیختگی نوری<sup>۱</sup>: واکنش فوتوکاتالیستی (واکنش ۱) با جذب فوتون  $h\nu$  با انرژی برابر یا بزرگ‌تر از گاف انرژی  $TiO_2$  ( $3.2 \text{ eV}$ ) برای آناتاز و ایجاد جفت الکترون-حفره شروع می‌شود. بر اثر پرتو نور، فوتوالکترون از نوار ظرفیت<sup>۲</sup> پر شده نیمه‌رسانا بسمت نوار خالی هدایت<sup>۳</sup> پیشروی می‌کند. فرآیند تهییج حفره‌هایی در نوار ظرفیت برجای می‌گذارد ( $h\nu_{VB}$ ) (واکنش ۱).



الکترون-حفره‌های تهییج شده یا دچار بازترکیب شده و انرژی ورودی را بصورت گرما هدر می‌دهند یا در حالات سطحی شبه‌پایدار به دام می‌افتند و یا با پذیرنده‌ها و دهنده‌های الکترون که جذب سطح نیمه‌رسانا شدند، واکنش می‌دهند.

ب) یونیزاسیون آب<sup>۴</sup>: حفرات حاصل از نور در نوار ظرفیت با آب یا  $OH^-$  واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل  $OH^{\cdot}$  تولید می‌کنند (واکنش ۲).



رادیکال شکل گرفته در سطح نیمه‌رسانا عامل اکسندهی بشدت قدرتمندی است. رادیکال به سمت مولکول‌های آلی (که جذب سطح شده یا بسیار نزدیک به سطح کاتالیزور هستند)، حرکت کرده و آنها را تا اندازه‌ای (بسته به ساختار و سطح پایداری آنها) معدنی<sup>۵</sup> می‌کند.

ج) جذب یونی اکسیژن: الکترون در نوار هدایت با اکسیژن واکنش داده و

<sup>1</sup> Photoexcitation

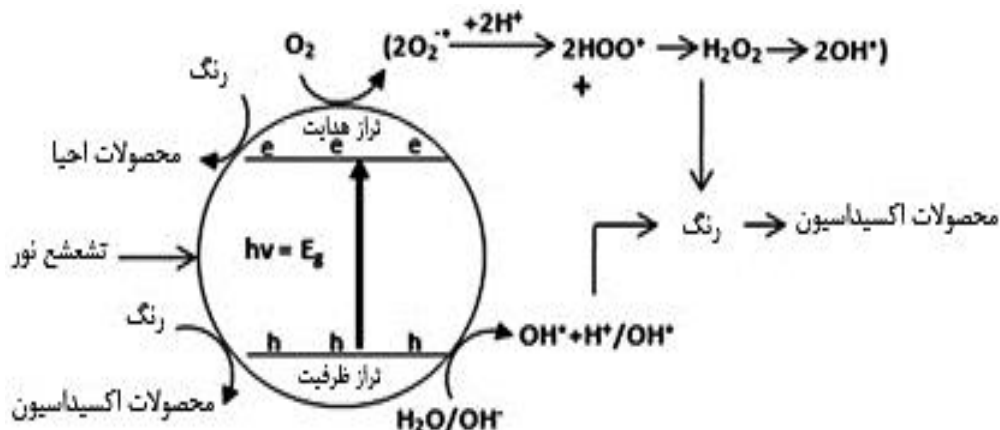
<sup>2</sup> Valence band

<sup>3</sup> Conduction band

<sup>4</sup> Ionization of water

<sup>5</sup> Mineralize

<sup>6</sup> Langmuir-Hinshelwood



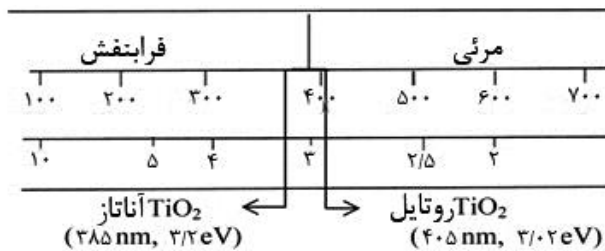
شکل ۲- سازوکار فوتوکاتالیست  $TiO_2$  خالص [۷].



حاصل از نور در نوار ظرفیت  $TiO_2$  به سمت نوار هدایت فلز نجیب حرکت خواهند کرد. بطور هم‌زمان، حفره‌های حاصل از نور از نوار ظرفیت فلز نجیب به نوار ظرفیت  $TiO_2$  حرکت می‌کنند. بنابراین جفت الکترون-حفره‌های حاصل از نور بطور موثری از هم جدا می‌شوند [۳]. جدول ۱ گزارشی از پژوهش‌های انجام شده در رابطه با فلزات نجیب است.

### ۵-۲- اصلاح با نیمه‌رسانا

به دلیل گاف انرژی وسیع  $TiO_2$ ، به منظور ایجاد ساختار ناهمگن با قابلیت جداسازی موثر الکترون-حفره و جذب نور مرئی، ضروری است که نانولوله‌های  $TiO_2$  با نیمه‌رسانای دیگری که گاف انرژی محدودتری دارد مانند  $CdS$ ،  $PbS$ ،  $FeO_3$  و  $WO_3$ ، متصل شود. طبق شکل ۴، تحت پرتو نور مرئی، الکترون‌های حاصل از نور تمایل دارند تا از نوار هدایت نیمه‌رسانا به نوار هدایت  $TiO_2$  تزریق شوند، که به این ترتیب از بازترکیب حامل‌های بار حاصل از نور جلوگیری می‌شود. هم‌زمان حفره‌ها از نوار ظرفیت  $TiO_2$  به نوار ظرفیت نیمه‌رسانا منتقل شده و سپس آلودگی‌های موردنظر اکسید می‌شوند [۳]. در طی پژوهشی، مومنی و همکارانش نانولوله‌های  $WO_3-TiO_2$  را به روش آندایز در محلول گلیسرول،  $NH_4F$  و سدیم تنگستات سنتز کردند.



شکل ۳- ناحیه UV برای فعالیت نوری  $TiO_2$  [۸].

با این وجود به دلیل گاف انرژی وسیع (آنتاز =  $3.2 eV$ ، روتابیل =  $3 eV$ )، دی اکسید تیتانیوم تنها می‌تواند نور UV (۳-۵ درصد نور خورشید) را جذب کند (شکل ۳). علاوه بر این، حامل‌های بار ایجادشده (الکترون-حفره) سریع بازترکیب می‌شوند. این معایب کاربرد این نانولوله‌ها را در نور مرئی محدود می‌سازد [۸].

### ۵-۲- روش‌های اصلاح نانولوله‌های $TiO_2$

به این منظور در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای اصلاح نانولوله‌های  $TiO_2$  به منظور افزایش جذب نور تا محدوده نور مرئی، محدود نمودن گاف انرژی، افزایش مساحت سطح و جلوگیری از بازترکیب حامل‌های بار صورت گرفته است. روش‌هایی مانند آرایش یون‌های فلزات نجیب (Ag, Au)، اتصال نیمه‌رسانا، آرایش با عناصر فلزی و آرایش با عناصر غیرفلزی از روش‌های اصلاح نانولوله‌ها است [۳].

### ۵-۱- آرایش با ذرات فلزات نجیب

یکی از روش‌های رایج اصلاح نانولوله‌های  $TiO_2$  آرایش<sup>۱</sup> نانولوله‌ها با نانوذرات فلزات نجیب مانند Au, Ag, Pt و غیره است. اصلاح با فلزات نجیب میزان بازترکیب جفت الکترون-حفره‌ها را محدود کرده و منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. سطح فرمی بعضی از فلزات نجیب (Pt و Ag, Au) پایین‌تر از نوار هدایت  $TiO_2$  بوده و الکترون‌ها در نوار ظرفیت  $TiO_2$  با پرتو نور مرئی به آسانی تهییج می‌شوند. با تابش نور مرئی، الکترون‌ها از نوار ظرفیت  $TiO_2$  به نوار هدایت منتقل می‌شوند. بنابراین فلزات نجیب به‌عنوان تله<sup>۲</sup> الکترونی عمل کرده و الکترون‌های

<sup>۱</sup> Decorate

<sup>۲</sup> Trap

جدول ۱- پژوهش‌های انجام شده در رابطه با رسوب نانوذرات فلزات نجیب، روش آماده‌سازی، هدف مورد تجزیه و نتیجه.

مرجع	نتیجه	هدف مورد تجزیه	روش آماده‌سازی	نمونه‌ها
[۹]	در غلظت مناسب ۳ میلی مولار $H_2PtCl_6$ ، نمونه‌های آماده شده بیشترین درصد حذف مواد رنگزا (۸۴/۲۷٪) را نشان دادند.	متیل نارنجی <sup>۴</sup>	✓ تهیه نانولوله‌ها با روش آندایزینگ ✓ رسوب نانوذرات پلاتین با روش احیای نور فرابنفش <sup>۳</sup> با استفاده از محلول $H_2PtCl_6$	نانولوله‌های $TiO_2$ و $Pt/TiO_2$
[۱۰]	نانولوله‌های $TiO_2$ با نانوذرات نقره (با قطر ۵ نانومتر) ۸۱/۲٪ ماده رنگزا MB و ۷۵/۸٪ ماده رنگزا MO را بعد از ۱۵۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید تجزیه کردند.	متیلن آبی <sup>۵</sup> و متیل نارنجی	✓ سنتز نانولوله‌ها با روش هیدروترمال ✓ رسوب نانوذرات نقره با روش احیای نوری <sup>۶</sup> در دمای اتاق	نانولوله‌های $TiO_2$ و $Ag/TiO_2$
[۱۱]	افزایش ۱/۵ برابری ثابت سرعت حذف ماده رنگزا (k) و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی به خاطر "جزایر پلاتینی" که از بازترکیب حامل‌های بار جلوگیری کرده و بازه جداسازی بار را افزایش می‌دهند.	متیل نارنجی	✓ سنتز نانولوله‌ها با روش هیدروترمال ✓ رسوب نانوذرات طلا با روش رسوب فاز مایع <sup>۷</sup>	نانولوله‌های $TiO_2$ و $Au/TiO_2$

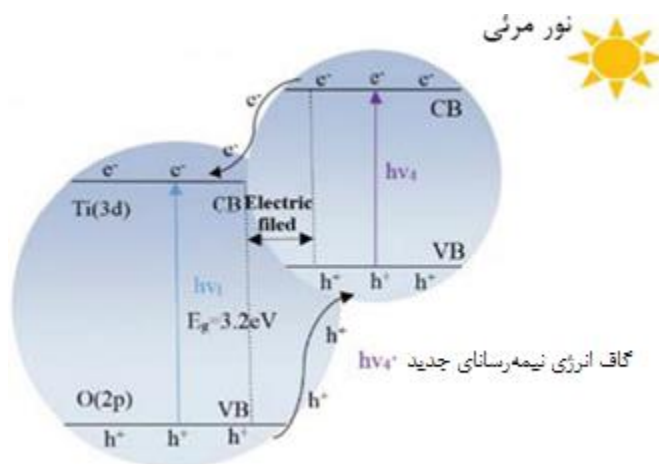
<sup>۳</sup> UV light photoreduction

<sup>۴</sup> Methyl Orange(MO)

<sup>۵</sup> Photoreduction

<sup>۶</sup> Methylene blue(MB)

<sup>۷</sup> Liquid phase deposition (LPD)

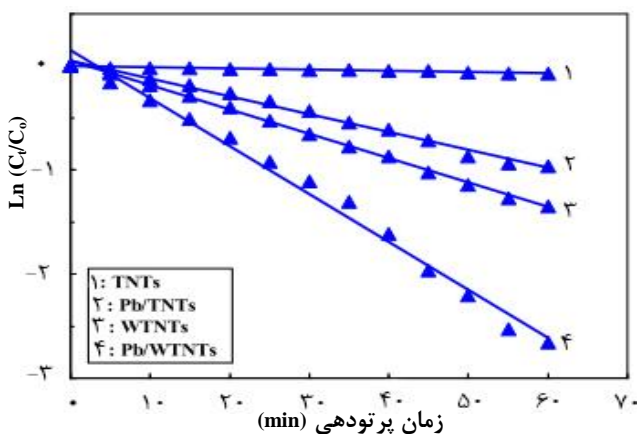


شکل ۴- طرح‌واره سطوح انرژی و انتقال/ جداسازی جفت الکترون- حفره  $TiO_2$  خالص و اصلاح با نیمه‌رسانا [۳].

طرفی دیگر طول عمر حامل‌های بار را افزایش داده است [۱۴]. در طی پژوهشی مومنی و همکارانش فعالیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های  $TiO_2$  آندایز شده را با آلیش هم‌زمان W و Cu به روش رسوب حمام شیمیایی بهبود بخشیده‌اند. زیرا با آلیش هم‌زمان W و Cu محدوده جذب نور مرئی وسیع‌تر شده و حامل‌های بار بطور موثری جدا می‌شوند [۱۵].

#### ۴-۵- آلیش با عناصر غیرفلزی

عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های  $TiO_2$  به ساختار و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. بنابراین ورود گونه‌های فعال الکترونی ثانویه درون شبکه  $TiO_2$  روش موثری برای حساس‌سازی آن به نور مرئی و جلوگیری از بازترکیب الکترون- حفره‌هاست.



شکل ۵- تجزیه فوتوکاتالیستی MB با نمونه‌های متفاوت تحت تابش نور مرئی [۱۲].

جدول ۲- نرخ تجزیه فوتوکاتالیستی ماده رنگزای متیلن آبی برای نمونه‌های مختلف [۱۲].

نمونه‌ها	ثابت سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی، $k$ ( $min^{-1}$ )
نانولوله‌های $TiO_2$	$1/10 \times 10^{-2}$
نانولوله‌های $W-TiO_2$	$2/34 \times 10^{-2}$
نانولوله‌های $Pb-TiO_2$	$1/72 \times 10^{-2}$
نانولوله‌های $Pb/W-TiO_2$	$4/60 \times 10^{-2}$

سپس نانوذرات PbO با روش رسوب حمام شیمیایی<sup>۱</sup> در محلول حاوی  $Pb(NO_3)_2$  بطور موفقیت‌آمیزی روی سطوح نانولوله‌های  $TiO_2$  و  $W-TiO_2$  قرار گرفتند. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با تجزیه متیلن آبی تحت پرتو نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج در شکل ۵ و جدول ۲ نشان داده شده است. طبق نتایج مشخص است که میان همه‌ی نمونه‌ها، نمونه  $Pb/W-TiO_2$  افزایش بیشتری در فعالیت فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد. این افزایش را می‌توان به افزایش جذب در محدوده نور مرئی و بازده بالای جداسازی جفت الکترون- حفره نسبت داد [۱۲].

#### ۵-۳- آلیش با عناصر فلزی

یکی دیگر از روش‌های اصلاح نانولوله‌های  $TiO_2$ ، آلیش با کاتیون‌های فلزات واسطه همانند  $Mn$ ،  $Cu$ ،  $Bi$ ،  $Fe$  است. آلیش با کاتیون‌های فلزی از طریق جلوگیری از بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌های حاصل از نور، محدوده جذب نور مرئی را وسیع‌تر کرده و بازده فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهند. باید توجه داشت که میزان آلیش نباید از حد بهینه بیشتر شود. زیرا ممکن است آلاینده‌ها به جای تسهیل جداسازی جفت الکترون- حفره‌ها به‌عنوان مراکز بازترکیب عمل کرده و مسیرهای نانولوله‌ها را مسدود کنند و فعالیت فوتوکاتالیستی را کاهش دهند. طی پژوهشی علی و همکارانش نانولوله‌های  $TiO_2$  را به روش آندایزینگ سنتز کرده و نانولوله‌های حاصل را با  $Bi$  به روش هیدروترمال آلیش کردند. آنها تاثیر غلظت مختلف  $Bi$  را بر فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها بررسی کردند. نتایج نشان داد که نانولوله‌های حاوی غلظت  $0/1$  مولار  $Bi$ ، به دلیل کاهش گاف انرژی و افزایش جذب نور مرئی بیشترین درصد تجزیه مواد رنگزا ( $64\%$ ) را در مقایسه با نانولوله‌های خالص ( $18\%$ ) نشان دادند [۱۳]. در پژوهشی دیگر، محمود و همکارانش فعالیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های سنتز شده با روش هیدروترمال را از طریق آلیش با فلزات واسطه  $Mn$ ،  $Cu$ ،  $Mn$  و  $Cd$  بهبود بخشیدند. طیف UV-Visible نشان داد که هر دو آلاینده  $Mn$  و  $Cu$  جذب نور مرئی را به ترتیب  $35\%$  و  $21/9\%$  افزایش دادند. در حالیکه  $Cd$  جذب نور مرئی را جزئی بهبود بخشیده و از

<sup>۱</sup> Chemical Bath Deposition (CBD)

نسبت به نوارهای ظرفیت و هدایت نشان می‌دهد [۱۹].

### ۵-۵- روش ترکیبی

امروزه برای افزایش خیلی بیشتر فعالیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های  $TiO_2$  از روش‌های مذکور به صورت ترکیبی استفاده می‌کنند. در ادامه چند نمونه از پژوهش‌های انجام شده اخیر بیان می‌شود. مومنی و همکارانش از طریق آندایز الکتروشیمیایی تیتانیم و به همراه روش رسوب حمام شیمیایی، نانولوله‌های  $TiO_2$  همزمان آلاینده شده با N، Fe، C را تهیه کردند. تجزیه فوتوکاتالیستی رودامین بی<sup>۴</sup> برای ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها انجام شد. از نتایج مشخص شد که پاسخ نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های  $TiO_2$  با آلاینده هم‌زمان با عناصر غیرفلزی (N و C) و عنصر فلزی (Fe) افزایش قابل توجهی داشته است. به طوریکه بیش از ۹۰ درصد مواد رنگزا تخریب شده و ثابت سرعت فرآیند حذف مواد رنگزا برابر  $1.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  است [۲۰]. مومنی و همکارانش طی پژوهشی دیگر، نانولوله‌های بسیار منظم  $TiO_2$  و  $WO_3-TiO_2$  را با روش آندایزینگ سنتز کردند. در ادامه با استفاده از روش رسوب به کمک نور<sup>۵</sup> نانوذرات کبالت را بر روی سطوح نانولوله‌ها رسوب دادند. تجزیه MB برای ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها انجام شد. طبق جدول ۳ و شکل ۸ مشخص شد که نمونه  $WO_3-TiO_2$  نسبت به نمونه  $TiO_2$  فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری دارد. در مقایسه با نمونه  $WO_3-TiO_2$  نیز نمونه Co/  $WO_3-TiO_2$  فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نشان می‌دهد [۲۱].

در پژوهشی دیگر علی و همکارانش نانولوله‌های  $TiO_2$  را با روش آندایز سنتز کرده و سپس با اکسید گرافن (RGO) و اکسید گرافن (GO) و بیسموت (Bi) به روش رسوبدهی الکتریکی آرایش کردند. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با تجزیه MB ارزیابی شد. طبق جدول ۴ نمونه  $RGO-TiO_2$  به دلیل کاهش گاف انرژی، باز ترکیب و افزایش جذب در محدوده نور مرئی، بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارند [۲۲].

آساهی<sup>۱</sup> و همکارانش  $TiO_2$  را به وسیله کندوپاش در مخلوط گازی حاوی نیتروژن آلاینده و افزایش فعالیت فوتوالکترونی نانولوله‌ها را تحت تابش نور مرئی گزارش کردند. پس از آن غیرفلزات دیگری همانند C شامل گرافن و مشتقات آن، B، S، F و N به روش‌های مختلفی وارد ساختار  $TiO_2$  شدند. در میان مواد غیرفلزی، آلاینده با کربن و نیتروژن مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که آلاینده نانولوله‌های  $TiO_2$  با غیرفلزات، که روشی مهم و پرکاربرد محسوب می‌شود، بوسیله کاهش گاف انرژی و با ایجاد سطوح انرژی میانی بین نوار ظرفیت و هدایت گاف انرژی را محدود ساخته و انتقال حامل‌های حاصل از نور را تسهیل می‌کند. همچنین جذب نور مرئی را افزایش داده و بازده فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد. روش‌های رایج شامل عملیات حرارتی نانولوله‌های  $TiO_2$  در اتمسفر گازی ( $N_2$ ، CO، Ar)، کاشت پلاسمای یونی یا کندوپاش در اتمسفر حاوی مواد آلاینده، آندایز آلیاژ تیتانیم و رسوبدهی الکتریکی هستند [۱۶].

جورجیوا<sup>۲</sup> و همکارانش نانولوله‌های  $TiO_2$  را با روش آندایز سنتز کرده و نانولوله‌های حاصل را در محلول ۰/۵ مولار اسید بوریک، طی عملیات الکتروشیمیایی با B آلاینده کردند. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های حاصل را با تجزیه MO ارزیابی کردند. نتایج حاصل (شکل ۶) نشان داد که با آلاینده هم‌زمان نمونه‌ها با B و N افزایش قابل توجهی در جریان نوری حاصل شده و فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد [۱۷].

در طی پژوهشی دیگر ژائو<sup>۳</sup> و همکارانش به کمک روش هیدروترمال با استفاده از P25 و اکسید گرافن احیا شده، نمونه‌های  $TiO_2$ /گرافن را سنتز کردند. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های حاصل را با تجزیه MO بررسی کردند. نتایج آزمون‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت‌های  $TiO_2$ /گرافن با مقدار بهینه گرافن (۵٪) نه تنها مکان‌های فعال مناسبی برای جذب مواد رنگزا فراهم می‌کنند، بلکه مسیرهای مناسبی برای انتقال الکترون فراهم می‌کنند. در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۱۸]. شکل ۷ موقعیت سطوح انرژی را برای آلاینده‌های مختلف (فلزی-غیرفلزی و اکسید) در  $TiO_2$

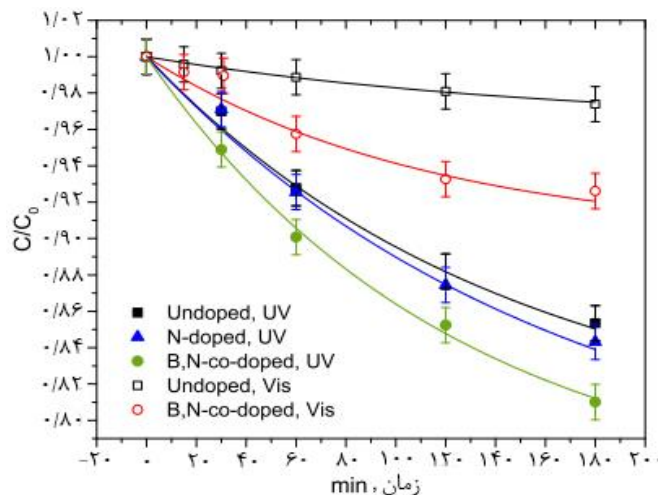
<sup>4</sup> Rhodamin B (RhB)

<sup>5</sup> Photo-assisted deposition

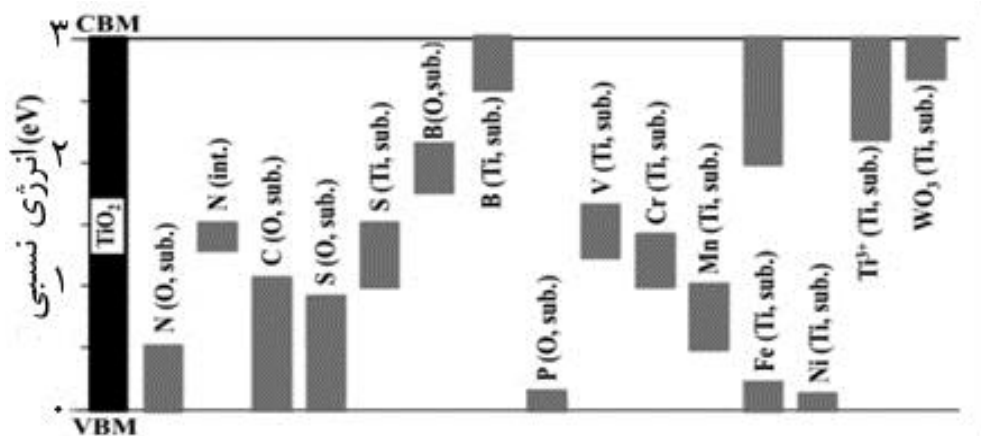
<sup>1</sup> Asahi

<sup>2</sup> Georgieva

<sup>3</sup> Zhao



شکل ۶- تغییر غلظت متیل نارنجی با زمان تحت تابش نور مرئی و فرابنفش [۱۷].



شکل ۷- موقعیت سطوح انرژی آلاینده‌های مختلف در  $TiO_2$  نسبت به نوار ظرفیت و هدایت [۱۹].

جدول ۳- ثابت سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی متیلن آبی برای نمونه‌های مختلف [۲۱].

نمونه‌ها	ثابت سرعت فرآیند حذف مواد رنگزا ( $k \text{ (min}^{-1})$ )
$TiO_2$	-
$WO_3-TiO_2$	$2/34 \times 10^{-2}$
$Co/ WO_3-TiO_2$	$5/28 \times 10^{-2}$



شکل ۸- تغییر مواد رنگزا متیلن آبی تحت تاثیر فوتوکاتالیستی نمونه‌های متفاوت با تابش نور مرئی [۲۱].

جدول ۴- ثابت سرعت و بازده حذف مواد رنگزا نمونه‌های متفاوت [۲۲].

نمونه‌ها	ثابت سرعت حذف مواد رنگزا ( $k \text{ (h}^{-1})$ )	بازده حذف مواد رنگزا (%)
$TiO_2$ NTA	۰/۰۳۹	۹
RGO- $TiO_2$	۰/۱۴۶	۳۱
Bi- $TiO_2$	۰/۱۳۹	۲۹
GO- $TiO_2$	۰/۱۲۱	۲۶

مرئی ذکر شده است. روش‌هایی مانند آلیاژ با عناصر فلزی و غیرفلزی، آرایش با فلزات نجیب و اتصال با نیمه‌رسانای دیگر از جمله این روش‌ها است. برخلاف تلاش‌های صورت گرفته برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های روش‌های مذکور برای تجاری سازی و کاربرد در مقیاس بزرگ‌تر چندان مناسب نیستند. از این‌رو محققان همچنان برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی حذف مواد رنگزا و آلودگی‌ها در مقیاس بزرگ تحقیقات و بررسی‌های مختلفی انجام می‌دهند.

## ۶- نتیجه‌گیری

دو عیب اصلی نانولوله‌های  $TiO_2$  بازترکیب سریع بار و جذب نور در محدوده فرابنفش است. برای غلبه بر این معایب یعنی کاهش بازترکیب بار و جذب نور در محدوده نور مرئی، تحقیقات گسترده‌ای توسط محققان مختلف صورت گرفته است. در این مقاله مروری ابتدا کاربرد نانولوله‌های به‌عنوان فوتوکاتالیست و سازوکار فوتوکاتالیستی حذف مواد رنگزا توسط نانولوله‌ها بیان شده است. در نهایت روش‌های بهبود و اصلاح نانولوله‌ها بمنظور بهبود جداسازی حامل‌های بار و بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نور



۷- مراجع

1. ا. سهولی، ف. ش. دوست فرد، ف. نظریان، "ارزیابی کارایی مهمترین روش‌های حذف مواد رنگزا"، نشریه علمی- ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۹۳-۷۷، ۱۳۹۷.
2. A. Khataee and M. B. Kasiri, "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 328, 8-26, **2010**.
3. M. Z. Ge, C. Y. Cao, J. Y. Huang, S. H. Li, S. N. Zhang, S. Deng, "Synthesis, modification, and photo / photo-electrocatalytic degradation applications of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: a review," *Nanotechnol. Rev.* 5, 75-112, **2016**.
۴. ع. غ. آکردی، س. ه. بهرامی، م. آرامی، ا. پژوتن، "حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزا توسط الکترود اصلاح شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- اکسید گرافن و بهینه سازی به روش روبه- پاسخ"، نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۱، ۲۰۲-۱۸۷، ۱۳۹۶.
5. H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, "An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures", *Water Res.* 79, 128-146, **2015**.
6. J. Yan, F. Zhou, "TiO<sub>2</sub> nanotubes: structure optimization for solar cells", *J. Mater. Chem.* 21, 9406-9418, **2011**.
7. A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, M. A. Nadeem, "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: a comparative overview," *Rsc Adv.* 4, 37003-37026, **2014**.
8. A. Jain, D. Vaya, "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanomaterial", *J. Chil. Chem. Soc.* 62, 3683-3690, **2017**.
9. J. Lv, H. Gao, H. Wang, X. Lu, G. Xu, D. Wang, "Controlled deposition and enhanced visible light photocatalytic performance of Pt-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays", *Appl. Surf. Sci.* 351, 225-231, **2015**.
10. P. Van Viet, B. T. Phan, D. Mott, S. Maenosono, T. T. Sang, C. M. Thi, "Silver nanoparticle loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes with high photocatalytic and antibacterial activity synthesized by photoreduction method", *J. Photochem. Photobiol. A*, 352, 106-112, **2018**.
11. Y. Zhang, H. Hu, M. Chang, D. Chen, M. Zhang, L. Wu, "Non-uniform doping outperforms uniform doping for enhancing the photocatalytic efficiency of Au-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes in organic dye degradation", *Ceram. Int.* 43, 9053-9059, **2017**.
12. M. M. Momeni, Z. Nazari, "Preparation of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotubes decorated with PbO nanoparticles by chemical bath deposition process: a stable and efficient photo catalyst", *Ceram. Int.* 42, 8691-8697, **2016**.
13. I. Ali, J. O. Kim, "Visible-light-assisted photocatalytic activity of bismuth-TiO<sub>2</sub> nanotube composites for chromium reduction and dye degradation", *Chemosphere*, 207, 285-292, **2018**.
14. M. S. Mahmoud, E. Ahmed, A. Farghali, A. Zaki, E. A. Abdelghani, N. A. Barakat, "Influence of Mn, Cu, and Cd-doping for titanium oxide nanotubes on the photocatalytic activity toward water splitting under visible light irradiation", *Colloids Surf. A*, 554, 100-109, **2018**.
15. M. M. Momeni, Y. Ghayeb, F. Ezati, "Fabrication, characterization and photoelectrochemical activity of tungsten-copper co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube composite photoanodes", *J. Colloid Interface Sci.*, 514, 70-82, **2018**.
16. C. Di Valentin, G. Pacchioni, "Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N and F", *Catal. Today*, 206, 12-18, **2013**.
17. J. Georgieva, E. Valova, S. Armyanov, D. Tatchev, S. Sotirovopoulos, I. Avramova, "A simple preparation method and characterization of B and N co-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical performance", *Appl. Surf. Sci.* 413, 284-291, **2017**.
18. F. Zhao, B. Dong, R. Gao, G. Su, W. Liu, L. Shi, , "A three-dimensional graphene-TiO<sub>2</sub> nanotube nanocomposite with exceptional photocatalytic activity for dye degradation", *Appl. Surf. Sci.* 351, 303-308, **2015**.
19. K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, "One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes", *Chem. Rev.* 114, 9385-9454, **2014**.
20. M. Momeni, I. Ahadzadeh, A. Rahmati, "Nitrogen, carbon and iron multiple-co doped titanium dioxide nanotubes as a new high-performance photo catalyst", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27, 8646-8653, **2016**.
21. M. M. Momeni, Y. Ghayeb, "Preparation of cobalt coated TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanotube films via photo-assisted deposition with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination", *Ceram. Int.* 42, 7014-7022, **2016**.
22. I. Ali, J. O. Kim, "Continuous-Flow Photocatalytic degradation of organics using modified TiO<sub>2</sub> nanocomposites", *Catal.* 8, 43, **2018**.