



معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش نهایی طرح تحقیقاتی

رنگ زدایی فتوکاتالیزوری رنگ های آلی مختلف توسط فتوکاتالیزور $\text{TiO}_2/\text{NiWO}_4/\text{PANI}$ تحت تابش نور مرئی

مجریان طرح:

عزیز حبیبی ینگجه

سولماز فیض پور

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم

این طرح با تصویب و حمایت مالی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه محقق اردبیلی

اجرا گردیده است.

زمستان ۱۳۹۷

رنگ زدایی فتوکاتالیزوری رنگ های آلی مختلف توسط فتوکاتالیزور

TiO₂/NiWO₄/PANI تحت تابش نور مرئی

عزیز حبیبی ینگجه

سولماز فیض پور

چکیده

در سال‌های اخیر، افزایش صنعتی شدن و تکنولوژی‌های کشاورزی کیفیت آب آشامیدنی را به خطر انداخته است. با توجه به اینکه خورشید منبع عمده و پایدار انرژی است، اخیراً توجه زیادی به گسترش مواد نیمه‌رسانا برای دریافت نور خورشید برای حل موضوعات محیط زیستی شده است. TiO₂ به علت ویژگی الکتریکی خوب، تهیه‌ی آسان، قیمت کم و سمیت پایین یک فتوکاتالیزور پرکاربرد است. بر خلاف مزیت‌های اشاره شده، بازده TiO₂ برای صنعتی شدن به علت بازترکیب سریع بار، بازیافت کم و استفاده‌ی کم از نور خورشید مناسب نیست. اخیراً اثبات شده است که پلیمرهای هادی به علت انتقال الکترون-حفره‌ها می‌توانند به عنوان یک ماده‌ی حساس‌کننده به نور پایدار برای TiO₂ استفاده شوند. در این طرح نانوکامپوزیت‌های TiO₂/NiWO₄/PA به عنوان فتوکاتالیزور جدید فعال در نور مرئی با یک روش آسان تهیه شد. تکنیک‌های XRD، EDX، SEM، HRTEM، XPS، UV-vis DRS، FT-IR، PL و BET برای شناسایی محصولات بدست آمده استفاده شد. تخریب RhB، MB، MO، fuchsine و کاهش Cr (VI) با استفاده از فتوکاتالیزورهای تهیه شده تحت تابش نور مرئی بررسی شد. آزمایش‌ها نشان داد که بالاترین ثابت سرعت تخریب RhB مربوط به نانوکامپوزیت (30%) TiO₂/NiWO₄/PA است که ۱۵/۵ و ۶/۱ مرتبه بزرگتر از نمونه‌های TiO₂ و (30%) TiO₂/NiWO₄ است. فعالیت بالای فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت (30%) TiO₂/NiWO₄/PA مربوط به اثر هم‌افزایی بین ذرات تشکیل دهنده و تشکیل اتصال‌های ناهمگن p-n، بازترکیب کم حامل‌های بار و مساحت سطح بالا است.

کلید واژه: آب آلوده، پلیمرهای هادی، فتوکاتالیزور TiO₂/NiWO₄/PA، نور مرئی.

فصل اول: مقدمه و هدف

امروزه کمبود آب به علت رشد سریع صنعت، آلودگی محیط زیست، اتمام منابع آبی، تغییرات آب و هوا در اثر گرمایش زمین و کنترل نکردن آب‌های زیر زمینی به یکی از مشکلات بسیار مهم بشر تبدیل شده است. پیشرفت بسیار سریع بعد از انقلاب صنعتی از طرفی استانداردهای زندگی را تغییر داده است اما از طرف دیگر سلامت انسان، کیفیت و کمیت زندگی و محیط زیست را به خطر انداخته است. تعداد مواد شیمیایی که معمولاً در طبیعت در گردش است ۳۸۰۰۰ است و به علت گوناگونی و تکنولوژی‌های بالا، هر سال بیشتر از ۳۰۰ ماده‌ی جدید در صنعت تولید می‌شود. متأسفانه با رشد جمعیت و خط مشی‌های اشتباه، آب‌های موجود بیشتر آلوده می‌شوند و ارائه‌ی راهکار برای رفع این مشکل سخت‌تر خواهد بود. ترکیبات رنگی، آفت کش‌های سمی، کودها، کلروفنل‌ها، آزبست‌ها، فلزات سنگین و ترکیبات آرسنیک و کروم از جمله آلاینده‌هایی هستند که از صنایع وارد آب‌های آشامیدنی و رودخانه‌ها می‌شوند و آلودگی وسیعی را به وجود می‌آورند (Lee and park, 2013). یکی از بزرگترین مراکز مصرف کننده‌ی آب، صنعت رنگرزی و نساجی است. صنایع پارچه بافی برای رنگ کردن محصولاتشان از رنگدانه‌های آلی استفاده می‌کنند. به دلیل این که رنگدانه‌ها به طور کامل توسط فیبرها جذب نمی‌شوند، پساب‌های حاصل از این صنایع حاوی مواد رنگی و سمی فراوانی هستند. ورود این آب زاید به طبیعت برای زندگی آبزیان خطرآفرین است. رنگدانه‌های آلی معمولاً از لحاظ شیمیایی و زیستی پایدار بوده و دارای درجه آروماتیسیته بالایی می‌باشند. در نتیجه تخریب آن‌ها توسط میکروارگانیسم‌ها به کندی صورت می‌گیرد (Holkar et al., 2016). محدوده‌ی وسیع، تنوع و زیست تخریب ناپذیری آلودگی‌ها باعث شده است که چرخه‌ی پاکسازی طبیعت نتواند آن را برطرف کند. علاوه بر این، روش‌های معمول که تاکنون برای حذف آلاینده‌های آب مورد استفاده قرار گرفته است از جمله انعقاد-رسوبدهی (Kang et al., 2016)، جذب روی کربن فعال (Katsigiannis et al., 2015)، فرا صاف کردن (Pan et al., 2017)، اسمز معکوس (Vladimirovich et al., 2018) و مبادله یونی روی رزین‌های جاذب سنتزی (Imbrogno et al., 2017) قادر به تخریب کامل آلاینده‌ها نیستند. بنابراین باید روشی جایگزین شود که عملکرد بهتری داشته باشد. از این رو استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۱ مورد توجه قرار گرفته‌اند. این روش‌ها بر پایه تولید

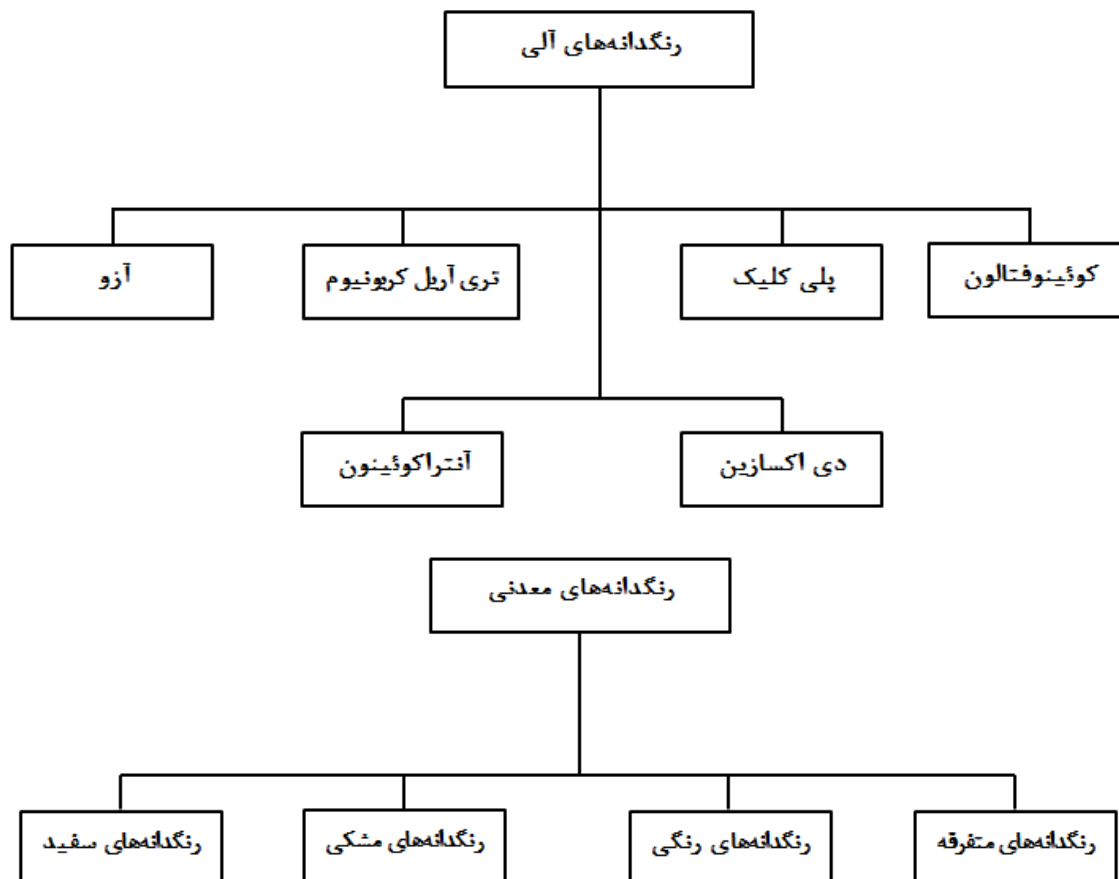
1- Advanced Oxidation Processes (AOPs)

گونه‌های فعال از قبیل رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) هستند که می‌توانند دسته وسیعی از آلاینده‌ها را تخریب کنند. فرایندهای اکسایش پیشرفته شامل چندین روش می‌باشد. وجه اشتراک همه آن‌ها استفاده از ترکیبات شیمیایی است که مواد آلی را به میزان بسیار زیادی اکسید می‌کند. از بین این روش‌ها، روش‌های فتوکاتالیزوری ناهمگن دارای قدرت تخریب‌کنندگی بالایی بوده و باعث تبدیل مواد آلی به ترکیبات بی‌ضرر می‌شوند (Cheng et al., 2017).

۲-۱- آشنایی با رنگدانه‌های آلاینده‌ی آب

رنگدانه‌ها مواد آلی یا معدنی هستند که رنگ نور منعکس شده یا منتقل شده را به علت جذب طول موج انتخابی تغییر می‌دهد. مکانیسم این فرایند به صورت نشرهای فلئوئورسانس، فسفرسانس، و شکل‌های دیگری از لومینسانس است. بسیاری از مواد به صورت انتخابی طول موج خاصی از نور را جذب می‌کنند. موادی که به عنوان رنگدانه انتخاب شده‌اند و استفاده از آن‌ها گسترش یافته است معمولاً دارای خواص ویژه‌ای هستند که آن‌ها را ایده‌آل برای رنگ آمیزی مواد دیگر کرده است. رنگدانه باید در حالت جامد در دمای محیط پایدار باشد. برای کاربردهای صنعتی و همچنین در هنر، دوام و ثبات رنگدانه جزو خواص مطلوب است. رنگدانه‌هایی که دائمی نیستند، فرار نامیده می‌شوند. رنگدانه فرار در طول زمان و یا با قرار گرفتن در معرض نور محو می‌شوند، در حالی که برخی در نهایت سیاه می‌گردند (پورسیف‌اللهی، ۱۳۹۱). رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی خود به گروه‌های مختلف آزو، آنتراکوئینون، فتالوسیانین، تری آریل متان، آزین، زانتان، سولفور و نیترو یا نیتروزو دسته بندی می‌شوند (Gürses et al., 2016). شکل (۱-۱) دسته بندی رنگدانه‌ها را بر اساس دو گروه آلی و معدنی نشان می‌دهد. اکثر این ترکیبات ساختار آروماتیکی داشته و در برابر تجزیه توسط هوا، آب و عوامل طبیعی مقاوم هستند. در محیط‌های آبی، رنگ‌ها با کاهش نفوذ نور و سمی بودن فلزات و ترکیبات آروماتیک موجود در آن روی فعالیت‌های فتوسنتزی در محیط‌های آبی، اکوسیستم‌های طبیعی و سلامت انسان و سایر موجودات تاثیرگذار هستند (Panthi et al., 2015). در بعضی موارد محصولات حاصل از تخریب آن‌ها می‌توانند برای موجودات زنده سرطان‌زا باشند و اثرات زیست محیطی مخربی داشته باشند. سالانه در سراسر دنیا ۱۰۰۰۰ تن رنگ توسط صنایع نساجی تولید می‌شود و از این مقدار ۱۰۰ تن به آب‌های جاری وارد می‌شود

(Yagub et al., 2014). با توجه به حجم گسترده‌ی آلودگی‌ها و اثرات مخرب آن، تصفیه‌ی پساب‌های رنگی توسط یک روش مناسب قبل از وارد شدن به اکوسیستم زیستی بسیار ضروری است (Ponraj et al., 2017).



شکل ۱-۱ - دسته بندی انواع رنگدانه‌های آلی و معدنی (Gürses et al., 2016).

۱-۲-۱- کروم (VI)

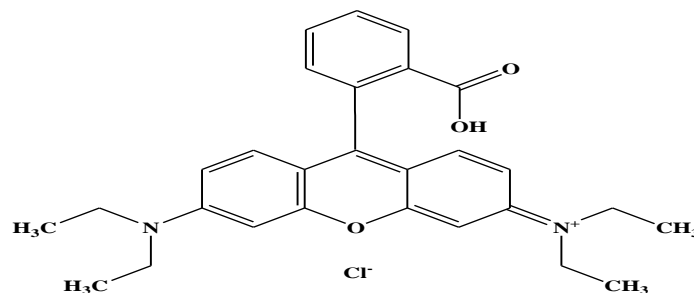
استفاده از کروم در فعالیتهای صنعتی مختلفی از قبیل آبکاری الکتریکی^۱، نساجی، دباغی چرم و استخراج و ذوب فلزات باعث تولید آب‌های آلوده به کروم شده است که باید قبل از مصرف تصفیه شود. در طبیعت کروم به دو شکل کروم (III) و کروم (VI) وجود دارد. کروم (VI) به عنوان عامل سرطان‌زا و جهش‌زا

1- Electroplating

شاخه شده است و در سال ۲۰۱۵ توسط دفتر آژانس مواد سمی و بیماری در آمریکا^۱ در بیشتر از ۲۰ ماده به عنوان ماده‌ی خطر آفرین برای سلامت انسان شناسایی شده است (Marinho et al., 2017). در حالیکه کروم (III) غیر سمی است و در غلظت‌های کم به عنوان یک ماده مغذی برای موجودات زنده محسوب می‌شود. همچنین جذب کروم (III) در شرایط طبیعی آسان‌تر است. بنابر این محققین به دنبال کاهش کروم (VI) به کروم (III) هستند (Meng et al., 2017).

۱-۲-۲- رودامین ب^۲

رودامین ب از دسته رنگ‌های زانتن با ساختار مولکولی $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ می‌باشد. رودامین ب یک پودر بنفش مایل به قرمز با نقطه ذوب ۱۶۵ درجه‌ی سانتی‌گراد است و به خوبی در آب حل می‌گردد. این رنگ در صنایع نساجی استفاده می‌شود و سمی و سرطان‌زا می‌باشد. ساختار این آلاینده رنگی در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



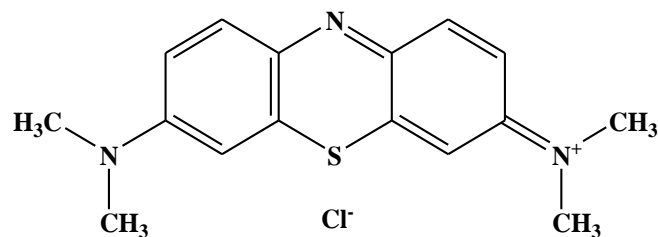
شکل ۱-۲- ساختار آلاینده رنگی رودامین ب

۱-۲-۳- متیلن بلو^۳

متیلن بلو یک رنگ شیمیایی آروماتیک با ساختار مولکولی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ می‌باشد. متیلن بلو نوعی رنگ کاتیونی محلول در آب می‌باشد و رنگی مهم و پرکاربرد در صنایع نساجی است. ساختار این آلاینده رنگی

1- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, USA)
2- Rhodamine B
3- Methylene Blue

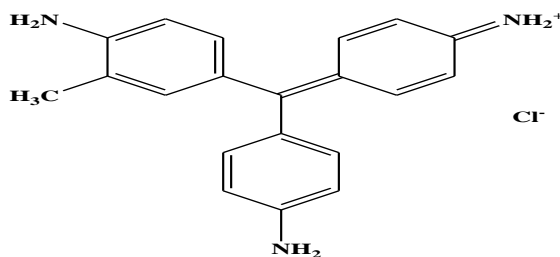
در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل ۱-۳- ساختار آلاینده رنگی متیلن بلو

۱-۲-۴- فوشین^۱

فوشین رنگ بازی با ساختار مولکولی $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$ بوده که در حالت جامد سبز رنگ بوده و زمانی که در آب حل می‌شود به صورت ارغوانی رنگ در می‌آید. فوشین در صنایع نساجی و چرم و همچنین برای رنگ کردن کلاژن، ماهیچه و میتوکندری استفاده می‌شود. تماس با رنگ فوشین باعث حساسیت پوستی و چشمی می‌شود و استنشاق آن مشکلات تنفسی به وجود می‌آورد و همچنین بلعیدن این رنگ حساسیت روده‌ای و گوارشی ایجاد می‌کند. شکل (۱-۴) ساختار فوشین را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۴- ساختار آلاینده رنگی فوشین

1- Fuchsine

۳-۱- فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱

در سال‌های اخیر استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی رشد چشمگیری نموده است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، قادر به تصفیه‌ی پساب‌هایی هستند که حاوی مواد سمی، مقاوم و غیر قابل تجزیه می‌باشند. اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای شکل‌گیری ذرات بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ($E^\circ = 2.8 \text{ eV}$) که محدوده وسیعی از آلاینده‌ها را به صورت غیرانتخابی اکسید می‌نمایند استوار است (Hassaan & El Nemer, 2017). روش‌های اکسیداسیون به دو روش (الف) اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از مواد اکسیدکننده نظیر اشعه فرابنفش، آب اکسیژنه، معرف فنتون^۲، اشعه گاما و (ب) فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل کاربرد اُزون، اُزون - اشعه فرابنفش، اُزون - آب اکسیژنه، اُزون-آب اکسیژنه-اشعه فرابنفش، آب اکسیژنه-اشعه فرابنفش، دی اکسید تیتانیوم-اشعه فرابنفش می‌باشد. دلیل نام‌گذاری این فرآیندها به نام فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است که تمام ترکیبات آلی را به دی اکسید کربن و آب اکسید می‌کنند. تولید دی اکسید کربن در تصفیه‌ی پساب از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا نشانگر تخریب کامل ترکیبات آلی در آب می‌باشد. در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیزورهای ناهمگن به عنوان یک روش موفق برای تجزیه‌ی انواع آلاینده‌های آلی به کار برده می‌شوند.

۴-۱- فتوکاتالیزورها

۴-۱-۱- آشنایی با مفاهیم فتوکاتالیزورهای همگن و ناهمگن

فتوکاتالیزور به گروهی از کاتالیزورها اطلاق می‌شود که وقتی در معرض تابش نور قرار می‌گیرند، فعال می‌شوند. فتوکاتالیزورها از طریق کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش، باعث افزایش سرعت واکنش می‌شوند و خود بدون تغییر باقی می‌مانند. تفاوت بین کاتالیزور و فتوکاتالیزور مربوط به نور است که در فتوکاتالیزورها با تابش نور با انرژی مناسب زوج الکترون-حفره تولید می‌شود و واکنش پیش می‌رود. فتوکاتالیزورها به دو

2- Advanced Oxidation Processes (AOP_s)
2-Fenton's reagent

دسته‌ی همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. در کاتالیزورهای همگن، کاتالیزور با واکنش‌دهنده هم فاز می‌باشد. به عبارت دیگر ذرات کاتالیزور همگن به راحتی می‌توانند در مخلوط واکنش حل شوند. در حالیکه فتوکاتالیزورهای ناهمگن در فاز جامد هستند و فرایند فتوکاتالیزوری در سطح مشترک فازهای جامد-مایع یا جامد-گاز رخ می‌دهد. در این طرح نیز از یک فتوکاتالیزور ناهمگن استفاده شده است که اساس آن جذب نور و تولید مکان‌های فعال برای جذب واکنشگرها است. واکنش‌های اصلی در فتوکاتالیزورها اکسایش و یا کاهش شیمیایی است که الکترون‌ها و حفره‌های تشکیل شده در اثر نور نیز در این واکنش‌ها دخالت دارند (Byrne et al., 2015). برای درک بیشتر باید گفت که کلروفیل موجود در گیاهان عملکردی مشابه با فتوکاتالیزورها دارد. همانطور که در شکل (۵-۱) نشان داده شده است، در فرآیند فتوسنتز کلروفیل موجود در گیاهان با جذب نور خورشید، آب و کربن دی‌اکسید، اکسیژن و گلوکز تولید می‌کند. در فرآیندهای فتوکاتالیزوری نیز مواد آلی به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌شوند (Nikokavoura and Trapalis, 2017).



شکل ۵-۱- مقایسه‌ی فتوسنتز و فرایند فتوکاتالیزوری (Nikokavoura and Trapalis, 2017).

۲-۴-۱- ویژگی فتوکاتالیزورهای ناهمگن

۱. نسبت سطح به حجم بالا: هرچه سطح در دسترس برای انجام واکنش فتوکاتالیزوری برای یک فتوکاتالیزور ناهمگن بیشتر باشد، جایگاه‌های فعال واکنش پذیر افزایش یافته و بازده کاتالیزور بالا

- می‌رود. در صورتیکه یک فتوکاتالیزور به ازای واحد حجم سطح بیشتر داشته باشد می‌توان از مقدار کمتری استفاده کرد که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه خواهد بود (Zhang et al., 2017).
۲. مورفولوژی و ساختار قابل کنترل: برای دستیابی به فعالیت بالا، باید مناسب‌ترین اندازه و شکل نانوذرات تهیه شوند. برای کنترل ابعاد و شکل روش‌های متنوعی برای تهیه نانوفتوکاتالیزورها وجود دارد (در ادامه به مبحث تهیه فتوکاتالیزورها پرداخته خواهد شد). براساس محاسبات رایانه-ای و شبیه‌سازی^۱ می‌توان به اندازه مناسب برای یک نانوذره با بیش‌ترین فعالیت و در عین حال بیشترین پایداری دست یافت (Hailili et al., 2018, Qin et al., 2017).
۳. قابلیت بازیافت: جداسازی فتوکاتالیزورها از محلول واکنش بعد از استفاده برای جلوگیری از آلودگی ثانویه انجام می‌شود. روش‌هایی چون سانتریفیوژ کردن، صاف کردن و نشاندن بر روی بسترهایی مثل شیشه برای جداسازی فتوکاتالیزورهای همگن از محلول واکنش استفاده می‌شوند. تعدادی از این روش‌ها زمان‌بر و هزینه‌بر هستند. همچنین استفاده از بستر و نشاندن فتوکاتالیزور بر روی آن موجب کاهش جایگاه‌های فعال بر روی سطح فتوکاتالیزور می‌شود و کارایی آن را پایین می‌آورد. روش مناسبی که در چند سال اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است استفاده از مواد مغناطیسی به عنوان فتوکاتالیزور است که در پایان می‌توانند با اعمال یک میدان مغناطیسی از محیط جداسازی شوند (Gómez-Pastora et al., 2016).
۴. گزینش پذیری: اگر یک فتوکاتالیزور گزینش‌پذیر باشد می‌تواند واکنش را در یک مسیر خاص و با گزینش مواد اولیه پیش ببرد. در این صورت، ترکیبات ناخواسته کمتری وارد واکنش‌های فرعی می‌شوند و محصولات جانبی کمتری تولید می‌شود. بنابراین مخلوط نهایی واکنش بیشتر متشکل از محصول اصلی است و در صد کمی از محصولات جانبی و واکنشگرهای باقی مانده (آن‌هایی که در واکنش شرکت نکرده‌اند) وجود دارد. این ویژگی برای مواردی که از یک فتوکاتالیزور برای سنتز مواد آلی استفاده می‌شود بسیار مورد اهمیت است (Kou et al., 2017).
۵. قابلیت اصلاح شیمیایی: گروه‌های مختلف شیمیایی می‌توانند به سطح فتوکاتالیزورها متصل شوند و

1- Simulation

فعالیت آن را افزایش دهند. اصلاح شیمیایی فتوکاتالیزورها با اتصال گروه‌های مختلف تنوع زیادی را در عملکرد آن‌ها به وجود می‌آورد (Low et al., 2017).

۳-۴-۱- مکانیسم انجام واکنش در سطح فتوکاتالیزورهای ناهمگن

به طور کلی می‌توان فرآیندهای فتوکاتالیزوری را به صورت زیر در نظر گرفت (Bora et al., 2017):

۱- انتقال واکنش‌گر به سطح نیمه‌رسانا^۱

۲- جذب سطحی واکنش‌گر

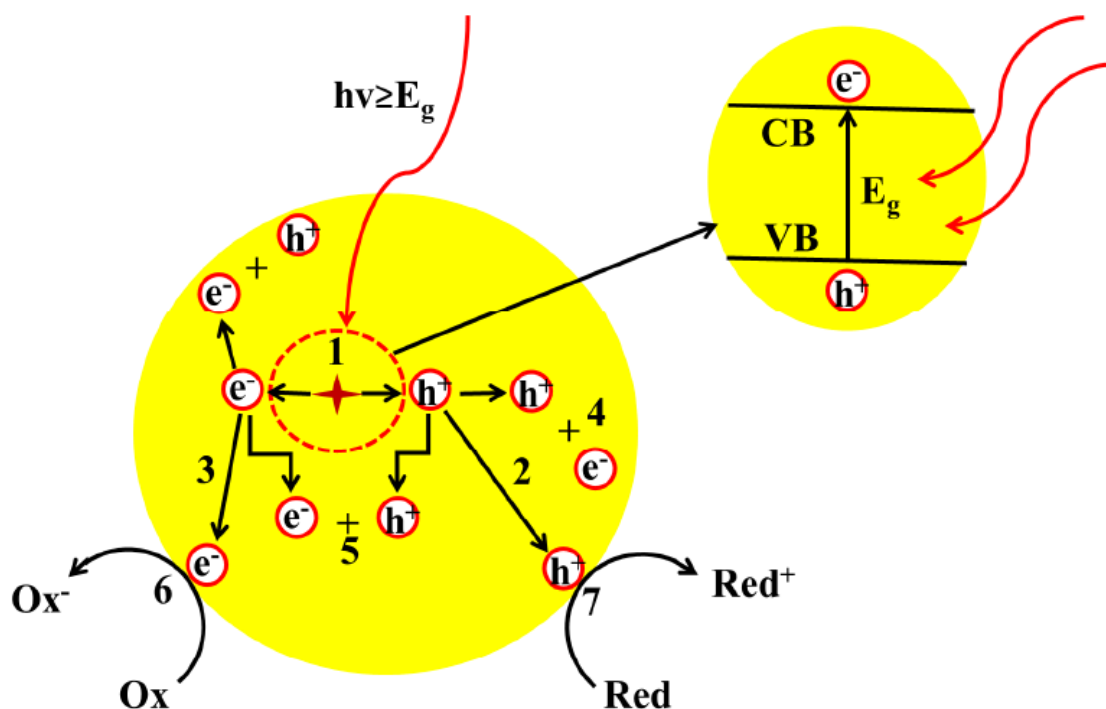
۳- انجام واکنش‌های شیمیایی بر روی سطح نیمه‌رسانا

۴- واجذب محصولات از سطح

۵- انتقال این محصولات به داخل محلول

در فرآیندهای فتوکاتالیزوری ناهمگن سه جز درگیر واکنش، فتوکاتالیزور، منبع نور و واکنشگر هستند. همان‌طور که از شکل (۶-۱) پیداست در فتوکاتالیزورها نوعی برهم‌کنش نور با ماده وجود دارد. به این صورت که اگر نور با یک انرژی برابر یا بیشتر از شکاف انرژی نیمه‌رسانا به آن برخورد کند، باعث می‌شود تا الکترون‌ها برانگیخته شده و از نوار ظرفیت^۲ به نوار هدایت^۳ بروند (مسیر ۱). در نتیجه‌ی این عمل الکترون و حفره تولید می‌شود و الکترون‌ها در نوار هدایت و حفره‌ها در نوار ظرفیت قرار می‌گیرند.

1- Semiconductor (SC)
2- Valence band
3- Conduction band



شکل ۱-۶- مکانیسم تولید جفت‌های الکترون-حفره در نیمه‌رسانا و فرایند فتوکاتالیزوری (Li et al., 2018).

الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در چندین مسیر مختلف می‌توانند عمل کنند. حفره‌ها (مسیر ۲) و الکترون‌ها (مسیر ۳) می‌توانند به سطح نیمه‌رسانا منتقل شوند. الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در نیمه‌رسانا می‌توانند بازترکیب شوند (مسیر ۵). همچنین حامل‌های باری که به سطح آمده‌اند به ترتیب با گونه‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده واکنش دهند و باعث اکسایش و کاهش گونه‌ها شوند (مسیر ۶ و ۷) (Li et al., 2018).

جفت‌های الکترون-حفره که تولید شده‌اند می‌توانند از دو طریق مسقیم یا غیر مستقیم با آلاینده‌ها وارد واکنش شده و آن‌ها را تخریب نمایند (Ajmal et al., 2014). معادلات (۱-۱) تا (۱-۳) مراحل برانگیختگی در نیمه‌رسانا و اکسایش و کاهش مستقیم رنگ‌های آلی توسط حامل‌های بار را نشان می‌دهد.



در فرایندهای غیرمستقیم، الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده گونه‌های فعالی مثل $\cdot\text{OH}$ ، $\cdot\text{O}_2^-$ ، $\cdot\text{HO}_2$ و H_2O_2 را به وجود می‌آورند و این گونه‌ها در فرایند تخریب شرکت کرده و آلاینده‌ها را به مواد کم ضرر تبدیل می‌کنند.

حفره‌ها که در سطح نوار ظرفیت تشکیل می‌شوند با مولکول‌های آب موجود ترکیب شده و رادیکال‌های هیدروکسیل را به وجود می‌آورند. در ادامه رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند موجب تخریب مواد آلی و تبدیل آن‌ها به دی‌اکسید کربن و آب شوند. علاوه بر این، رادیکال‌های تولید شده می‌توانند موجب غیرفعالسازی میکروارگانیسم‌ها (Fagan et al., 2016)، کاهش آلاینده‌های معدنی (Wang et al., 2016) و اکسایش گازهایی چون NO شوند (Song et al., 2016).



همچنین مولکول‌های اکسیژن نقش مهمی در فرایندهای فتوکاتالیزوری دارند و در اثر ترکیب شدن با الکترون‌ها باعث به وجود آمدن گونه‌های فعال رادیکال آنیون سوپراکسید می‌شوند.



رادیکال آنیون‌های سوپراکسید علاوه بر اینکه مستقیماً می‌توانند در تخریب آلاینده‌ها شرکت کنند، بلکه با تولید گونه‌های فعال دیگر نیز به طور غیر مستقیم به تخریب آلاینده‌ها کمک می‌کنند (Pelaez et al., 2012).



باتوجه به معادلاتی که اشاره شد، گونه‌های فعال تولید شده می‌توانند آلاینده‌ها را از بین ببرند.

۴-۴-۱- کاربردهای مختلف فتوکاتالیزورهای ناهمگن

فتوکاتالیزورهای ناهمگن طی مدت کوتاهی که از ظهور آنها می‌گذرد کاربردهای زیادی در زمینه های مواد غذایی، دارویی، تشخیص پزشکی، بیوتکنولوژی، الکترونیک، انرژی، ایمنی، بهداشت و محیط‌زیست دارند. به وضوح مشاهده می‌شود که بشر با یک نوآوری و رویکرد جدیدی در تکنولوژی روبرو است. در ادامه به تعدادی از کاربردهای فتوکاتالیزورهای ناهمگن اشاره می‌شود.

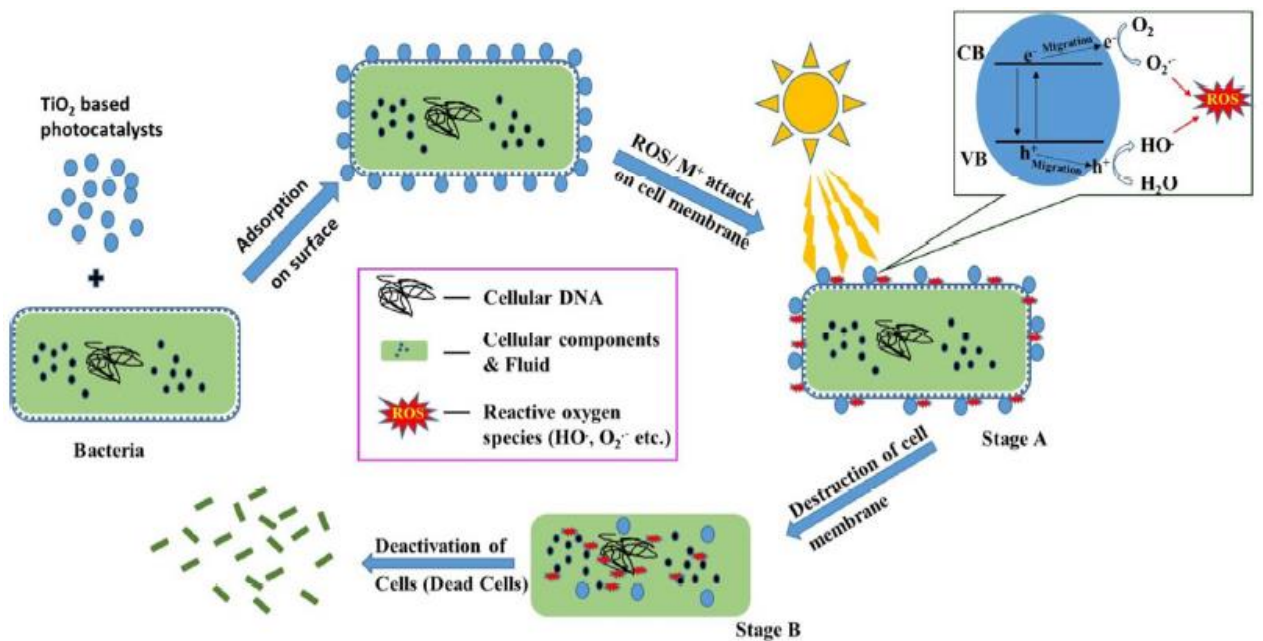
۱-۴-۴-۱- تولید هیدروژن از طریق تجزیه آب

محدود بودن سوخت‌های فسیلی و مشکلات زیست محیطی ناشی از سوختن آنها موجب گسترش تحقیقات در مورد استفاده از سوخت‌های جایگزین شده است. هیدروژن مناسب‌ترین ترکیب برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی به نظر می‌رسد و از این رو روش‌های مختلف تولید آن به سرعت در حال گسترش می‌باشد. استفاده از فناوری‌های نوین به خصوص فناوری نانو در راستای کاهش اثرات سوء آلودگی‌های زیست محیطی، به عنوان یکی از راهکارهای مدیریتی مطرح می‌باشد. یکی از مواردی که این فناوری کاربرد خود را متبلور می‌نماید در ارتباط با انرژی‌های تمیز می‌باشد که در نظر گرفتن چالش‌های پیش رو ضرورت استفاده از آن را پررنگ‌تر نموده است (Shen et al., 2015, Zhang et al., 2016). در سال ۱۹۷۲ فوجیشیما و هوندا موفق شدند با استفاده از فتوآند اکسید تیتانیوم و تابش نورفرابنفش، آب را تجزیه کنند. در این پژوهش از الکتروود پلاتین در یک محلول الکتروولیت آبی استفاده شد. آنها از تیتانیوم دی اکسید به عنوان آند و از الکتروود پلاتین به عنوان کاتد استفاده کردند. وقتی تیتانیوم دی اکسید تحت تأثیر نور فرابنفش قرار گرفت، ضمن جذب انرژی، جفت الکترون-حفره در آن ایجاد شد، الکترون‌های تولید شده در الکتروود مقابل، سبب کاهش آب به هیدروژن شدند و حفره‌ها آب را به اکسیژن اکسید کردند (Fujishima and Honda, 1972). از آن پس، فتوکاتالیزورهای نیم هادی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. به طوری که بسیاری به دنبال

استفاده از این روش برای تولید هیدروژن هستند. هیدروژن یک گزینه مناسب به عنوان سوخت برای استفاده در خودروها و ساختمان‌ها است.

۲-۴-۴-۱- ضد عفونی کردن آلاینده‌های میکروبی در آب

مقدار زیادی باکتری، ویروس، جلبک، قارچ و تک یاخته وجود دارند که به طور مستقیم و غیر مستقیم کیفیت آب را پایین می‌آورند. شدت آلودگی‌های میکروبی به عوامل مختلفی مثل آب و هوای فصلی، جریان‌های رودخانه‌ای، دمای آب، منبع آلودگی‌های عفونی، فعالیت‌های بشری، طغیان فاضلاب‌ها و ریزش جوی بستگی دارد. خوشبختانه بسیاری از میکروب‌ها تحت تابش نور خورشید ضد عفونی می‌شوند. اگرچه این روش طبیعی در مقیاس‌های بزرگ محدودیت دارد. در سال‌های اخیر استفاده از فتوکاتالیزورها برای ضد عفونی کردن میکروارگانیسم‌ها مورد توجه قرار گرفته است. شکل (۷-۱) شمایی از تخریب باکتری توسط یک فتوکاتالیزور است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، با تابش نور الکترون‌ها به نوار هدایت برانگیخته می‌شوند و حفره-ها در نوار ظرفیت باقی می‌مانند. جفت‌های الکترون-حفره‌ی تولید شده به سطح فتوکاتالیزور رفته و با مولکول‌های اکسیژن و آب ترکیب شده و گونه‌های فعال اکسیژن‌دار را به وجود می‌آورند. گونه‌های فعال تولید شده بر روی سطح باکتری جذب شده و دیواره‌ی سلولس باکتری را از بین می‌برند و به این شکل باعث غیر فعال شدن باکتری می‌شوند (Laxma Reddy et al., 2017).



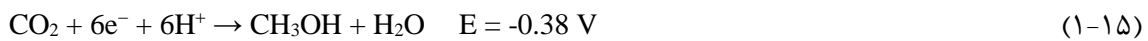
شکل ۱-۷- مکانیسم تخریب باکتری توسط فتوکاتالیزور (Laxma Reddy et al., 2017).

۳-۴-۱- تبدیل CO₂ به سوخت

یکی از گازهای گلخانه‌ای کربن دی اکسید (CO₂) است که در قرن اخیر به دلیل فعالیت‌های انسانی رو به افزایش است. طبق گزارشات هیئت بین‌المللی تغییرات اقلیمی^۱ تا سال ۲۱۰۰ غلظت گاز CO₂ به ۵۹۰ ppm می‌رسد و متوسط دمای تا ۱/۹ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش می‌یابد که ممکن است موجب ذوب شدن یخ‌های قطب شود. در سال ۱۹۷۹ برای اولین بار تبدیل فتوکاتالیزوری CO₂ به متانول و فرمیک اسید انجام شد. تبدیل فتوکاتالیزوری CO₂ به سوخت‌هایی چون CO، CH₄، HCOOH، HCHO، CH₃OH، C₂H₅OH و دیگر ترکیبات هیدروکربنی مزایایی دارد که شامل این موارد است: ۱- این واکنش می‌تواند برای تولید انرژی خورشیدی به کار رود. ۲- واکنش‌گرهای آغازین آب و کربن دی اکسید است که از فعالیت‌های انسانی بدست می‌آید. ۳- بیشتر در شرایط عادی مثل دمای پایین و فشار کم انجام می‌شود. ۴- سوخت‌های

1- International Panel on Climate Change (IPCC)

هیدروکربنی تولید شده مستقیماً می‌تواند مصرف شوند. ۵- این تکنولوژی سوخت‌های کربنی را از طریق تبدیل CO₂ به سوخت‌های جدید بازیافت می‌کند. به طور خلاصه این تکنولوژی نه فقط CO₂ در سطح اتمسفر را کاهش می‌دهد بلکه مشکل گرم شدن زمین را نیز حل می‌کند. معادلات (۱-۱۲) تا (۱-۱۸) واکنش‌های تبدیل CO₂ به ترکیبات مختلف را در حضور الکترون-حفره‌های تولید شده توسط فتوکاتالیزور و همچنین پتانسیل‌های اکسایش-کاهش را نشان می‌دهد (Li et al., 2016).



۵-۴-۴-۱- سنتز ترکیبات آلی

بسیاری از روش‌های سنتز ترکیبات آلی برای دستیابی به راندمان بالا در دمای بالا انجام می‌شود. اگر این روش‌ها تحت تابش نور، در دمای معمولی و بدون تولید محصولات جانبی انجام شود معتبرتر خواهد بود. در دهه‌ی اخیر استفاده از فتوکاتالیزورهای ناهمگن برای سنتز ترکیبات آلی تحت تابش نور مرئی و شرایط ملایم بسیار مورد توجه قرار گرفته است. جفت‌های الکترون-حفره که در فتوکاتالیزورها تولید می‌شوند از مسیرهای مختلفی می‌توانند در سنتز ترکیبات آلی شرکت کنند. در زیر تعدادی از این روش‌ها اشاره می‌شود:

- واکنش‌های اکسایشی (الکل‌ها، آمین‌ها و آلدهیدها)

- واکنش‌های کاهش‌ی (گروه‌های نیترو، کتون‌ها، آزو، آلکن، آلکین‌ها و اکسیژن زدایی اپوکسی‌ها)

- واکنش‌های جفت شدن (C-N و C-C)

- واکنش‌های افزایشی (هیدروکلردار کردن و استالیزه کردن)

Photocatalytic decolorization of different organic dyes by TiO₂/NiWO₄/PANI photocatalyst under visible light

Aziz Habibi Yangjeh

Solmaz feizpoor

Abstract

In recent years, the advent of enhanced industrialization and agricultural techniques has jeopardized the quality of drinking water. Considering the sun as the almost inexhaustible and primary source of energy, lately, there are many interests in developing semiconductor materials for harvesting solar energy to resolve the environmental issues. TiO₂ has emerged as a workhorse photocatalyst in recent years, owing to its, tuneable electronic properties, ease of preparation, low cost, and low toxicity. In spite of the advantages mentioned, the efficiency achieved with TiO₂ to date is far from that expected for commercialization, due to rapid charge recombination, low recyclability as well as poor utilization of solar energy. Conducting polymers have lately proven to act as stable photosensitizers for TiO₂ owing to their high electron-hole carrying efficiency. In this research project, the TiO₂/NiWO₄/PA nanocomposites as a novel visible-light photocatalyst were successfully synthesized by through a facile approach. XRD, EDX, SEM, HRTEM, XPS, UV-vis DRS, FT-IR, PL, and BET techniques were utilized for characterization of the as-prepared products. The photodegradation of RhB, MB, fuch sine, MO and reduction of Cr (VI) was investigated by prepared photocatalysts under visible-light irradiation. Among all the prepared samples, TiO₂/NiWO₄/PA (30%) nanocomposite exhibited the enhanced photocatalytic performance. The tests showed that the photocatalytic efficiency with highest rate constant of RhB degradation over TiO₂/NiWO₄/PA (30%) nanocomposite is more than 15.5 and 6.1 times than those of TiO₂ and TiO₂/NiWO₄ (30%) photocatalysts, respectively. The high photocatalytic efficiency of TiO₂/NiWO₄/PA (30%) nanocomposite can be attributed to the synergistic catalysis effect between counterparts and formation of p-n heterojunctions, low recombination photogenerated charge carriers and high surface area.

Key words: Waste water, Conducting polymer, TiO₂/NiWO₄/PA (30%) photocatalyst, Visible-light.



University of Mohagheh Ardabili

Final Report of Research Project

Photocatalytic decolorization of different organic dyes by $\text{TiO}_2/\text{NiWO}_4/\text{PANI}$ photocatalyst under visible light

By
Aziz Habibi-Yangjeh
Solmaz Feizpoor

Department of chemistry

Faculty of science

This Research Project Has Been Financially Supported by the Office of Vice Chancellor for Research

Date: March 2019