

بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های هم‌راستای تیتانیوم دی‌اکسید در محلول‌های آلاینده آلی دارای هیدروژن پراکسید

جواد وهابزاده پسیخانی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی کاسپین، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی ۱۱۹ - ۴۲۸۴۱ رضوانشهر، ایران

ندا گیلانی*⁺، آزاده ابراهیمیان پیربازاری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی فومن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی ۶۶۴۵۶ - ۴۳۵۱۶ فومن، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانولوله‌های منظم و هم‌راستای تیتانیوم دی‌اکسید با روش اکسایش آنودی الکتروشیمیایی دو مرحله‌ای در الکترولیت پایه اتیلن گلیکول دارای آمونیوم فلورید و آب مقطر سنتز شدند. به منظور بررسی تاثیر هیدروژن پراکسید (H_2O_2) بر ساختار و خاصیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 ، تخریب فوتوکاتالیستی H_2O_2 در دو حالت حضور و بدون حضور H_2O_2 در محلول آلاینده انجام شد. تأثیر H_2O_2 بر ساختار و خاصیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 با استفاده از آنالیزهای FESEM و دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که حضور H_2O_2 در محلول آلاینده به طور موثری بر خاصیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 تاثیر گذار است. حضور H_2O_2 در محلول آلاینده، منجر به تخریب ساختار لوله‌ای نانولوله‌های TiO_2 شده و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید کاهش می‌یابد. افزودن دو میلی لیتر از هیدروژن پراکسید به محلول آلاینده باعث می‌شود که میزان تخریب آلاینده از ۵۰ درصد (در حالت بدون حضور H_2O_2) به ۸ درصد کاهش یابد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید؛ اکسایش آنودی؛ تخریب فوتوکاتالیستی؛ هیدروژن پراکسید.

KEYWORDS: Titanium dioxide nanotubes; Anodic oxidation; Photocatalytic degradation; Hydrogen peroxide.

مقدمه

پالایش نفت، پلاستیک‌سازی، کاغذسازی و تهیه مواد عایق کاری وجود دارند [۱]. کلروفنل‌ها از جمله آلاینده‌های آلی بسیار خطرناک و زیان‌آور هستند، به ویژه H_2O_2 -دی‌کلروفنل که توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا و اروپا در ردیف‌های اول آلاینده‌های سمی و پایدار معرفی شده‌اند [۲]. این ترکیب‌ها که

در دهه اخیر، وجود آلاینده‌های آلی در پساب‌های صنایع گوناگون و رهاسازی آن‌ها در محیط زیست، به‌عنوان یک موضوع مهم و تهدیدی جدی در چرخه زیست بوم مطرح می‌شود. یکی از آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌ها، ترکیب‌های کلروفنلی هستند که در پساب‌های بسیاری از صنایع مانند صنایع پتروشیمی،

*عقد دار مکاتبات

+E-mail: gilani@ut.ac.ir

نانولوله‌ای منظم و هم‌راستا با قابلیت ساختار کنترل پذیر به‌عنوان کارآمدترین روش برای ساخت نانولوله‌های TiO_2 شناخته می‌شود [۱۷، ۱۶].

در سال‌های اخیر، پژوهشگران رویکردهای گوناگونی مانند دوپ کردن TiO_2 با فلزها و نافلزها، تغییر pH محلول آلاینده، تغییر وزن کاتالیست و تغییر غلظت اولیه آلاینده را برای افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرها و نانوکامپوزیت‌های TiO_2 در نظر گرفته‌اند [۱۸-۲۰]. ذکر این نکته دارای اهمیت است که تأثیرهای این رویکردها بر عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 همانند با نانوذرها و نانوکامپوزیت‌های TiO_2 گزارش شده است [۲۳ - ۲۱]. یکی دیگر از رویکردهایی که پژوهشگران از آن برای افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرها و نانوکامپوزیت‌های TiO_2 استفاده می‌کنند، افزودن مواد تسریع کننده مانند پراکسید هیدروژن (H_2O_2) به محلول آلاینده در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی است [۲۵، ۲۴]. براساس بررسی‌ها ما، تاکنون تأثیر پراکسید هیدروژن بر عملکرد فوتوکاتالیستی آرایه‌های نانولوله‌ای هم‌راستا و مستقل TiO_2 در هیچ منبعی گزارش داده نشده است. از این رو در این پژوهش، هدف بررسی تأثیر H_2O_2 بر عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های هم‌راستا و مستقل تیتانیا می‌باشد. برای این منظور، با ساخت نانولوله‌های هم‌راستای TiO_2 بروش انداز دو مرحله‌ای و جداسازی آن‌ها از بستر فلز تیتانیوم، اثر افزودن هیدروژن پراکسید در محلول آلاینده را بر عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های مستقل TiO_2 برای تخریب فوتوکاتالیستی ۲ و ۴-دی کلروفلن بررسی شد.

بخش تجربی

ساخت آرایه‌های نانولوله‌ای منظم و هم‌راستای تیتانیوم دی‌اکسید

ورق تیتانیوم تجاری (با خلوص ۹۷٪ و ضخامت ۰/۲۵ میلی‌متر) به تکه‌های $3 \times 9 \text{ cm}^2$ برش داده شد. در ابتدا نمونه‌ها به ترتیب در محلول استون، اتانول و آب مقطر به ترتیب به مدت ۱۰ دقیقه چربی زدایی شدند. برای به دست آوردن سطحی به طور کامل صاف و صیقلی از براق کننده شیمیایی در مخلوط نیتریک اسید و هیدروفلوریک اسید با نسبت حجمی ۳:۱ استفاده شد. در فرایند انداز از ورق تیتانیوم به‌عنوان آند و کاتد استفاده شد. انداز مرحله اول در الکترولیت پایه اتیلن گلاکول دارای ۰/۵ درصد جرمی آمونیوم فلورید و ۲ درصد حجمی آب مقطر و تحت ولتاژ ثابت ۴۰ ولت به مدت ۱/۵ ساعت انجام شد. سپس به منظور حک اثر، نانولوله‌های ایجاد شده در مرحله اول توسط فرایند اسیدشویی

به طور گسترده‌ای در آفت‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها، باکتری‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و محافظ چوب به کار می‌روند، به علت سمیت بالا، زیست تخریب ناپذیری، انتشار بوی بد و سرطان‌زا بودن، به‌عنوان یک مشکل جدی در محیط زیست مطرح می‌شوند [۴، ۳]. در حال حاضر، روش‌های موجود برای تصفیه پساب‌ها مانند جذب سطحی، اوزناسیون، انعقاد و لخته سازی و روش‌های زیستی باعث تغییر فاز آلاینده‌ها شده و نمی‌توانند این آلودگی‌ها را به طور کامل حذف کنند [۵]. روش‌های معمول دیگر مانند ته‌نشینی، صاف کردن، فرایندهای غشائی و فرایندهای شیمیایی در برگیرنده هزینه‌های عملیاتی بالا بوده و امکان تولید آلاینده‌های ثانویه بسیار خطرناک‌تر از آلاینده اولیه را دارند [۶، ۷]. در سال‌های اخیر، استفاده از فرایندهای پیشرفته اکسایش به ویژه اکسایش فوتوکاتالیستی به‌عنوان یک راه حل مناسب برای تبدیل کامل آلاینده‌های آلی مقاوم به ترکیب‌های به‌طور کامل بی‌ضرر در نظر گرفته می‌شود [۸]. فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی، یک فرایند به طور کامل اقتصادی است که در آن تنها از یک نیمه‌رسانا و یک منبع نوردهی برای تخریب آلاینده استفاده می‌شود [۹]. در این روش، اساس کار بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد و ناپایدار OH^\bullet و O_2^\bullet استوار است که برای رسیدن به حالت پایدار با مواد ناخواسته موجود در آب واکنش داده و باعث تخریب بیش‌تر گونه‌های آلی مقاوم در آب می‌شود [۱۱، ۱۰]. در این میان نیمه رساناها، تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) و یا به عبارتی تیتانیا به‌خاطر داشتن فعالیت فوتوکاتالیستی در بازه‌ی انرژی فوتون ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر، پایداری نوری، غیر سمی بودن، پایداری بالای شیمیایی، قیمت پایین، استفاده از دما و فشار محیط برای فرایند تخریب و همچنین تخریب بیش‌تر گونه‌های آلی به ترکیب‌ها به طور کامل بی‌زیان، بیش‌ترین کارایی را دارند [۱۳، ۱۲].

در بین نانو ساختارهای TiO_2 ، ساختار نانولوله‌ای تیتانیا به‌خاطر افزایش انتقال الکترون و قابلیت بالای مهاجرت یونی بیش‌ترین خاصیت فوتوکاتالیستی را در مقایسه با دیگر ساختارها مانند فیبر، رشته و کامپوزیت دارد [۱۴]. تا به امروز سه مسیر اصلی برای تولید نانولوله‌های TiO_2 گزارش شده است که عبارتند از: ۱- روش قالب، ۲- روش هیدروترمال و ۳- روش اکسایش آندی الکتروشیمیایی (انداز) [۱۵]. در میان این سه روش، روش انداز به‌خاطر ایجاد سطح مقطع بزرگ‌تر، انتقال سریع تر الکترون در مسافت طولانی‌تر، افزایش جذب نور به خاطر نسبت بالای طول به قطر نانولوله‌ها، هزینه پایین ساخت و همچنین تولید آرایه‌های

لایه سدی^(۱) نانولوله‌های مستقل TiO_2 می‌باشد. شکل ۱-الف نشان دهنده تصویر FESEM از سطح نانولوله‌های TiO_2 می‌باشد. بر اساس شکل ۱-الف مشاهده می‌شود که سطح نانولوله‌های TiO_2 دارای ساختارهای لانه زنبوری شکل هستند. در شکل ۱-ب تصویر FESEM از سطح مقطع نانولوله‌های تیتانیوم دیده می‌شود. بر اساس شکل ۱-ب دیده می‌شود که نانولوله‌های TiO_2 دارای ساختاری به طور کامل منظم، هم‌راستا و لوله‌ای شکل هستند که در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. در شکل ۱-ج تصویر FESEM از لایه سدی نانولوله‌ها ارایه شده است. بر اساس شکل ۱-ج دیده می‌شود که نانولوله‌های TiO_2 پس از جدایی از بستر تیتانیوم دارای انتهای بسته و به شکل شش ضلعی هستند. بر اساس از تصویرهای FESEM ۱-الف و ۱-ب نانولوله‌های ساخته شده به ترتیب دارای قطر متوسط ۵۴ نانومتر و طول ۶/۸۴ میکرومتر هستند.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۲ نشان دهنده الگوی XRD نانولوله‌های مستقل TiO_2 است که پس از ساخت، در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. پراش پیک‌ها در بازه‌های $2\theta = 25/5^\circ$ ، $37/3^\circ$ ، $38/1^\circ$ ، $48/2^\circ$ ، $54/2^\circ$ و $55/3^\circ$ که معادل با شاخص‌های میلر (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵) و (۲۱۱) می‌باشد، نشان دهنده ایجاد فاز بلوری آاناتاز پس از کلسینه کردن در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس است [۲۶].

تخریب فوتوکاتالیستی ۴و۲-دی کلروفنل

تغییرهای درصد تخریب فوتوکاتالیستی ۴و۲-دی کلروفنل در زمان‌های گوناگون تابش‌دهی را می‌توان با استفاده از طیف‌های جذب به دست آمده از آنالیز اسپکتروفوتومتر و جای گذاری در معادله ۱ محاسبه کرد:

$$x_{\text{DCP}} = \left(\frac{\text{ABS}_{\text{int}} - \text{ABS}}{\text{ABS}_{\text{int}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در آن ABS_{int} طیف جذب ۴و۲ دی کلروفنل با غلظت اولیه ۳۰ppm در طول موج ۲۲۷ نانومتر، ABS طیف جذب ۴و۲ دی کلروفنل در زمان‌های گوناگون تابش‌دهی در طول موج ۲۲۷ نانومتر و x_{DCP} درصد تخریب فوتوکاتالیستی ۴و۲-دی کلروفنل است. شکل ۳ نشان دهنده تغییرهای درصد تخریب فوتوکاتالیستی

حذف شدند. برای دستیابی به نانولوله‌هایی منظم و هم‌راستا، مرحله دوم آندایز در شرایط یکسان با آندایز مرحله اول و در مدت زمان ۱۲ ساعت انجام شد. در پایان مرحله دوم آندایز، از اعمال شوک الکتریکی و تیماردهی شیمیایی برای جدا کردن نانولوله‌های هم‌راستای TiO_2 از بستر فلز تیتانیوم استفاده شد [۲۶]. در ادامه برای به دست آوردن ساختاری بلوری، نانولوله‌های مستقل TiO_2 با نرخ دمایی $3^\circ\text{C}/\text{min}$ به دمای 450°C رسانده و به مدت ۲ ساعت در این دما گذاشته شدند و پس از آن با همین نرخ دمایی خنک شدند.

بررسی ساختار و ریخت شناسی نانولوله‌های TiO_2 ساخته شده

برای بررسی ریخت شناسی سطح، اندازه طول و قطر نانولوله‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی با صدور میدانی (FESEM; HITACHI S4160, Japan) استفاده شد. همچنین به منظور بررسی ساختار بلوری نانولوله‌های آنیل شده تیتانیوم دی‌اکسید از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD; Philips PW1840) استفاده شده است.

بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2

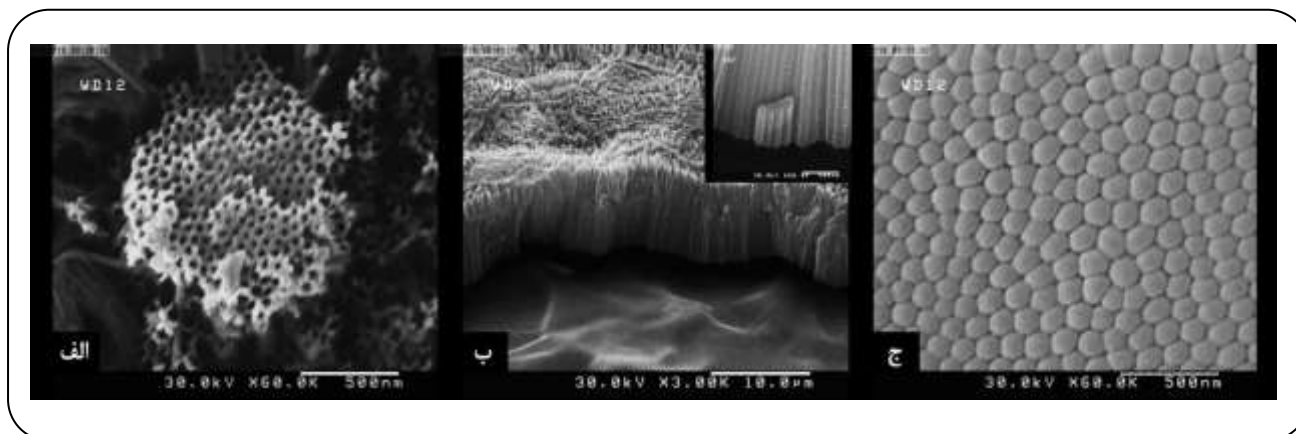
در این مطالعه از ۴و۲-دی کلروفنل به عنوان آلاینده برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 استفاده شد. در تمامی آزمایش‌ها از ۱۰۰ میلی لیتر محلول آلاینده ۴و۲-دی کلروفنل با غلظت ۳۰ ppm استفاده شده است. به منظور بررسی اثر H_2O_2 بر خاصیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 ، از ۰/۰۱ گرم کاتالیست‌های تهیه شده در دو حالت حضور و بدون حضور H_2O_2 در محلول فوتوکاتالیستی و تابش‌دهی پرتو UV (400 W, Kr) آغاز فرایند تابش‌دهی، محلول آلاینده و کاتالیست به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی گذاشته شدند تا جذب و واجذب به تعادل برسد. تغییرهای غلظت ۴و۲-دی کلروفنل در زمان فرایند تخریب فوتوکاتالیستی با استفاده از تغییرهای طیف جذب ۴و۲-دی کلروفنل در طول موج ۲۲۷ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis (Rayleigh, UV-2601 UV-VIS, China) اندازه گیری شد.

نتیجه‌ها و بحث

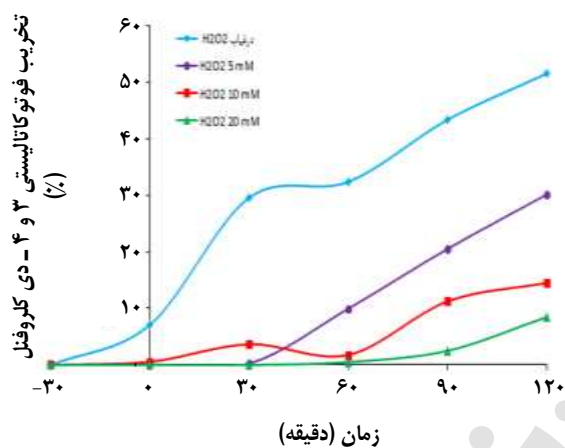
آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با صدور میدانی (FESEM)

شکل ۱ نشان دهنده تصویرهای FESEM از سطح، سطح مقطع و

(۱) Barrier layer

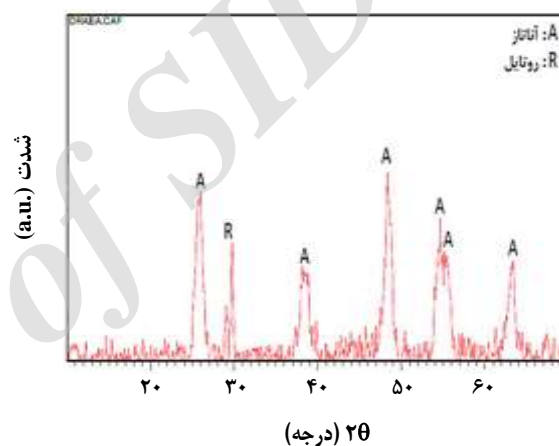


شکل ۱- تصویر FESEM نانولوله‌های TiO_2 (الف) از سطح، (ب) سطح مقطع و (ج) لایه سدی.



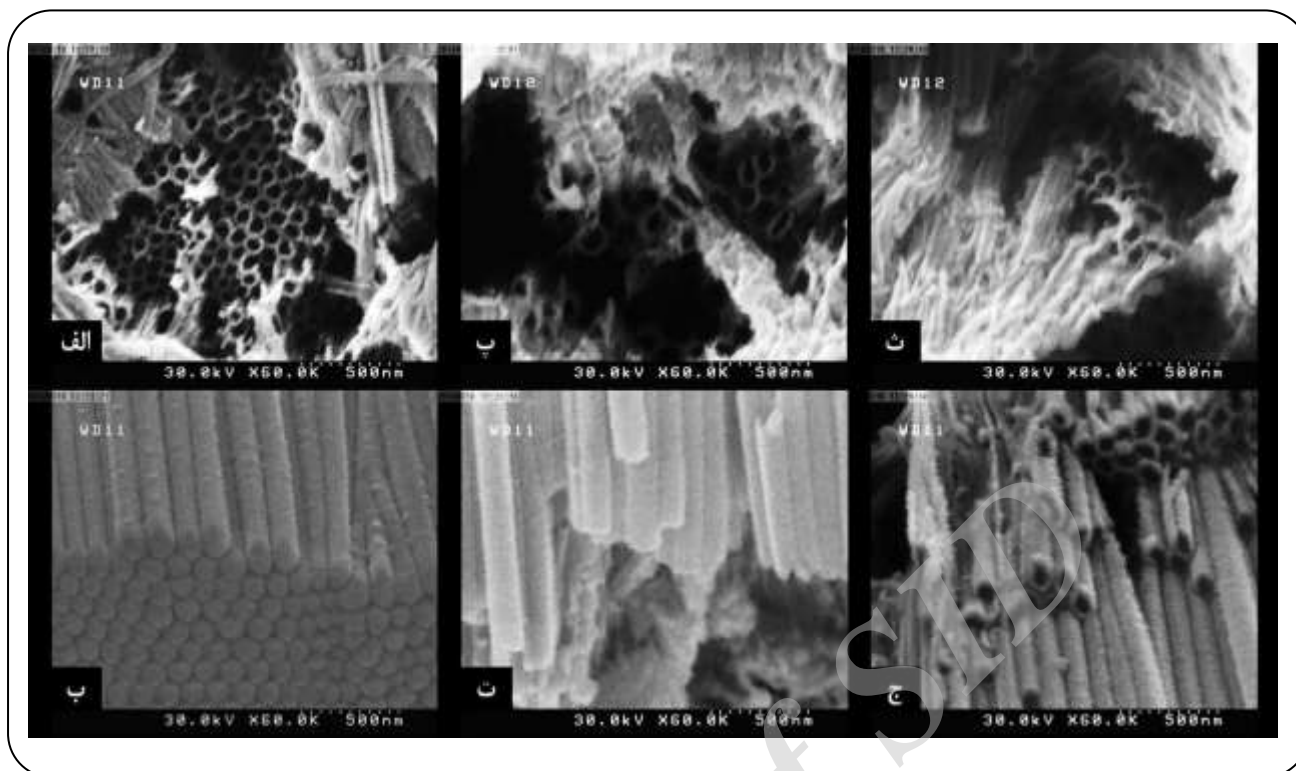
شکل ۳- نمودار درصد تخریب فوتوکاتالیستی ۴و۲- دی کلروفل در دو حالت حضور و بدون حضور پراکسید هیدروژن در محلول آلاینده.

در شکل های ۴-الف و ۴-ب به ترتیب تصویرهای FESEM سطح و سطح مقطع نانولوله‌های TiO_2 ساخته شده پیش از قرار گیری در محلول پراکسید هیدروژن دیده می‌شود. شکل‌های ۴-پ و ۴-ث به ترتیب نشان دهنده تصویر FESEM سطح نانولوله‌های TiO_2 پس از ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه ماندن در محلول هیدروژن پراکسید است. شکل‌های ۴-ت و ۴-ج نیز به ترتیب نشان دهنده تصویر FESEM سطح مقطع نانولوله‌های TiO_2 پس از ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه ماندن در محلول پراکسید هیدروژن است. با توجه به شکل ۴-الف و ۴-ب دیده می‌شود که نانولوله‌های TiO_2 پیش از قرار گرفتن در محلول هیدروژن پراکسید دارای ساختار شش ضلعی و کانال‌های لوله‌ای منظم هستند. براساس شکل ۴-پ، دیده می‌شود که ساختار سطح نانولوله‌ها پس از



شکل ۲- نمودار XRD نانولوله‌های مستقل TiO_2 کلسینه شده در ۴۵۰ درجه سلسیوس.

۴و۲-دی کلروفل بر حسب زمان تابش دهی برای دو حالت حضور و بدون حضور H_2O_2 در محلول آلاینده است. بر اساس شکل ۳ دیده می‌شود که در حالت بدون حضور H_2O_2 در محلول آلاینده، با گذشت زمان تخریب فوتوکاتالیستی به صورت پیوسته انجام شده به طوری که پس از ۱۲۰ دقیقه تابش دهی، ۵۰ درصد ۴و۲-دی کلروفل توسط نانولوله‌های TiO_2 تحت پرتو UV تخریب شده است. اما در حالت حضور H_2O_2 در محلول آلاینده، تخریب فوتوکاتالیستی کاهش یافته و پس از ۱۲۰ دقیقه تابش دهی در حضور H_2O_2 با غلظت‌های ۵ mM، ۱۰ mM و ۲۰ mM به ترتیب ۳۰، ۱۴ و ۸ درصد از ۴و۲-دی کلروفل تخریب می‌شود. برای پیدا کردن علت این رخداد، به بررسی اثر H_2O_2 بر ساختار نانولوله‌ای TiO_2 پرداخته می‌شود.



شکل ۴- تصویر FESEM از سطح نانولوله‌های TiO_2 پس از (الف) صفر دقیقه، (ب) ۶۰ دقیقه و (ت) ۱۲۰ دقیقه ماندن در محلول هیدروژن پراکسید، تصویر FESEM از سطح مقطع نانولوله‌های TiO_2 پس از (ب) صفر دقیقه، (ت) ۶۰ دقیقه و (ج) ۱۲۰ دقیقه ماندن در محلول هیدروژن پراکسید.

۶۰ دقیقه ماندن در محلول هیدروژن پراکسید تغییر کرده و آسیب دیده است. بر اساس شکل ۴-ت دیده می‌شود که کانال‌های لوله‌ای پس از ۶۰ دقیقه ماندن در محلول هیدروژن پراکسید نظم حالت پیش را نداشته و آسیب دیده‌اند. اما براساس همین شکل دیده می‌شود که لایه سدی نانولوله‌های TiO_2 پس از ۶۰ دقیقه ماندن در محلول پراکسید هیدروژن در حال باز شدن است. براساس شکل ۵-ج مشاهده می‌شود که انتهای نانولوله‌های TiO_2 پس از ۱۲۰ دقیقه ماندن در محلول هیدروژن پراکسید به طور کامل باز شده است. نتیجه‌های تخریب فوتوکاتالیستی ارایه شده در شکل ۳ نشان می‌دهد که استفاده از H_2O_2 ، به شدت از کارایی فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 کاسته و منجر به کاهش بازده تخریب فوتوکاتالیستی از ۵۰ به ۸ درصد شده است. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه پیش‌بینی کرد که هر چند استفاده از محلول هیدروژن پراکسید به مدت ۱۲۰ دقیقه منجر به باز شدن انتهای نانولوله‌های TiO_2 شده است اما به‌خاطر واکنش نانولوله‌های TiO_2 با هیدروژن پراکسید که منجر به تشکیل کمپلکس تیتانیوم (IV) هیدروژن پراکسید می‌شود، سطح و ساختار صاف و لوله‌ای

نانولوله‌های TiO_2 تخریب شده و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها کاهش می‌یابد [۲۷]. از این رو، بر خلاف نانوذره‌ها و نانوکامپوزیت‌های TiO_2 که حضور H_2O_2 باعث بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها می‌شود، در نانولوله‌های TiO_2 ، حضور H_2O_2 نه تنها باعث بهبود شدن عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های تیتانیا نمی‌شود، بلکه به دلیل تخریب ساختار لوله‌ای نانولوله‌های TiO_2 با گذر زمان، حضور H_2O_2 باعث کاهش عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های تیتانیا می‌شود.

نتیجه‌گیری

نانولوله‌های هم‌راستای و مستقل تیتانیوم دی‌اکسید توسط روش آندایز دو مرحله‌ای ساخته شدند. به منظور بررسی اثر H_2O_2 بر خاصیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 ، تخریب فوتوکاتالیستی TiO_2 در دو حالت حضور و بدون حضور H_2O_2 در محلول آلاینده انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانولوله‌های ساخته شده به روش آندایز دومرحله‌ای، پس از جدایش از بستر فلزی تیتانیوم دارای انتهای بسته هستند. ماندن نانولوله‌های تیتانیا

فهرست نمادها

UV	پرتو فرابنفش
ABS	طیف جذب ۴و۲-دی کلروفنل در طول موج ۲۲۷ نانومتر
ABS _{int}	طیف جذب ۴و۲-دی کلروفنل با غلظت اولیه ۳۰ppm در طول موج ۲۲۷ نانومتر
X _{DCP}	درصد تخریب فوتوکاتالیستی

قدردانی

نویسندگان از پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (ISNF) بابت حمایت در انجام این پژوهش سپاسگزاری می نمایند.

در محلول آلاینده‌ای که دارای H_2O_2 است پس از مدت ۶۰ دقیقه، منجر به باز شدن انتهای بسته نانولوله‌های TiO_2 می‌شود. افزایش زمان حضور نانولوله‌های تیتانیا به بیش از ۱۲۰ دقیقه در محلول آلاینده‌ای که دارای هیدروژن پراکسید است، باعث تخریب ساختار لوله‌ای نانولوله‌های تیتانیا شده و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های TiO_2 را کاهش می‌دهد. نتیجه‌ها نشان داد که در حالت بدون حضور H_2O_2 در محلول آلاینده، ۵۰ درصد ۴و۲-دی کلروفنل در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه تحت تابش دهی اشعه UV تخریب می‌شود. در حالی که به دلیل تخریب ساختار لوله‌ای نانولوله‌های TiO_2 در حضور H_2O_2 ۲۰ mM در همین مدت زمان، تنها ۸ درصد از ۴و۲-دی کلروفنل توسط نانولوله‌های TiO_2 تحت پرتو UV تخریب می‌شوند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۱

مراجع

- [۱] سمرقندی، محمدرضا؛ جعفری، سید جواد؛ صمدی، محمدتقی؛ حذف فتوکاتالیستی کادمیوم با استفاده از نانوذره‌های روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۵: ۱ تا ۱۱ (۱۳۹۵).
- [2] Gaya U. I., Abdullah A.H., Zainal Z., Hussein M.Z., [Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenol in Irradiated Aqueous ZnO Suspension](#), *International Journal of Chemistry*, **2**(1): 180-193 (2010).
- [3] Chang S.W., Chung W.J., Yu S.H., Lee S.J., [Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol Using a Ag/TiO₂/Fe₃O₄ Composite under UV-A Irradiation](#), *Desalination and Water Treatment*, **54**(13): 1-8 (2015).
- [4] Gonzalez L.F., Sarria V., Sanchez O.F., [Degradation of Chlorophenols by Sequential Biological-Advanced Oxidative Process Using Trametes Pubescens and TiO₂/UV](#), *Bioresource Technology*, **101**(10): 3493-3499 (2010).
- [5] Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., [Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review](#), *Water Research*, **44**(10): 2997-3027 (2010).
- [6] Bayarri B., Giménez J., Curco D., Esplugas S., [Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, Actinometries and Models](#), *Catalysis Today*, **101**(3): 227-236 (2005).
- [7] Wang J., Cai Q., Li H., Cui Y., Wang H., [A Review on TiO₂ Nanotube Film Photocatalysts Prepared by Liquid-Phase Deposition](#), *International Journal of Photoenergy*, **2012**: 1-11 (2012).

- [8] Jian Z., Huang S., Zhang Y., Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenol Using Nanosized $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ Heterostructure Particles, *International Journal of Photoenergy*, **2013**: 1-7 (2013).
- [9] Fatin S.O., Lim H.N., Tan W.T., Huang N.M., Comparison of Photocatalytic Activity and Cyclic Voltammetry of Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles toward Degradation of Methylene Blue, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**(10): 9074- 9084 (2012).
- [۱۰] بشارتی سیدانی، عباس؛ غلامی، محمدرضا؛ تخریب فوتوکاتالیستی یک نمونه رنگ آزو به کمک نانوکامپوزیت‌های بر پایه TiO_2 اصلاح شده با فلزهای Pt، Pd و Ni، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۴**(۱): ۳۹ تا ۴۹ (۱۳۹۴).
- [11] Liao Y., Brame J., Que W., Xiu Z., Xie H., Li Q., Fabian M., Alvarez P.J., Photocatalytic Generation of Multiple ROS Types Using Low-Temperature Crystallized Anodic TiO_2 Nanotube Arrays, *Journal of Hazardous Materials*, **260**: 434-441 (2013).
- [۱۲] محمدی، رباب؛ معصومی، بخشعلی؛ تهیه و شناسایی نانوذره‌های $\text{Ag}/\text{Zn}-\text{TiO}_2$ با روش‌های گوناگون و بررسی تأثیر روش تهیه بر روی فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های $\text{Ag}/\text{Zn}-\text{TiO}_2$ ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۵**(۳): ۹ تا ۲۰ (۱۳۹۵).
- [13] Tang D., Wang Y., Zhao Y., Yang Y., Zhang L., Mao X., Effect of the Composition of Ti Alloy on the Photocatalytic Activities of Ti-Based Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation, *Applied Surface Science*, **319**: 181-188 (2014).
- [14] Sohn Y.S., Smith Y.R., Misra M., Subramanian V., Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Anodized Titanium Dioxide Nanotubes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **84**(3): 372-378 (2008).
- [15] Pang Y.L., Lim S., Ong H.C., Chong W.T., A Critical Review on the Recent Progress of Synthesizing Techniques and Fabrication of TiO_2 -Based Nanotubes Photocatalysts, *Applied Catalysis A: General*, **481**: 127-142 (2014).
- [16] Fang D., Chen S., Jiang M., Li Q., Luo Z., Liu L., Xiong C., Growth Mechanisms of Multilayered Anodic-Titanium-Oxide Nanotube Membranes, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **18**: 105-113 (2014).
- [17] Liang H.C., Zhong Li X., Nowotny J., Photocatalytical Properties of TiO_2 Nanotubes, *Solid State Phenomena*, **162**: 295-328 (2010).
- [18] Zhao K., Lu Y., Lu N., Zhao Y., Yuan X., Zhang H., Teng L., Li F., Design of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ Nano-Photocatalyst for Efficient Photocatalysis under Simulated Sunlight Irradiation, *Applied Surface Science*, **285**: 616- 624 (2013).
- [19] Liu L., Chen F., Yang F., Chen Y., Crittenden J., Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenol Using Nanoscale Fe/TiO_2 , *Chemical Engineering Journal*, **182**: 189-195 (2012).

- [20] Gu L., Chen Z., Sun C., Wei B., Yu X., [Photocatalytic Degradation of 2,4-dichlorophenol Using Granular Activated Carbon Supported TiO₂](#), *Desalination*, **263**(1): 107-112 (2010).
- [21] Hu Z., Du K., Cao Y., Li J., Lin S., [Fabrication and Photocatalytic Application of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays](#), *Journal of Materials Science and Engineering*, **4**(8): 45-50 (2010).
- [22] Xiu Z.B., Zhong L.X., Peng W., [Degradation of 2,4-dichlorophenol with a Novel TiO₂/Ti-Fe-Graphite Felt Photoelectrocatalytic Oxidation Process](#), *Journal of Environmental Sciences*, **19**(8): 1020-1024 (2007).
- [23] Saharudin K.A., Sreekantan S., Lai C.W., [Fabrication and Photocatalysis of Nanotubular C-Doped TiO₂ Arrays: Impact of Annealing Atmosphere on the Degradation Efficiency of Methyl Orange](#), *Materials Science in Semiconductor Processing*, **20**(1): 1-6 (2014).
- [24] Tian F., Zhu R., Song K., Ouyang F., Cao G., [Synergistic Photocatalytic Degradation of Phenol Using Precious Metal Supported Titanium Dioxide with Hydrogen Peroxide](#), *Environmental Engineering Science*, **33**(3): 1-8 (2016).
- [25] Saggiaro E.M., Oliveira A.S., Pavesi T., Maia C.G., Ferreira L.F.V., Moreira J.C., [Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes](#), *Molecules*, **16**(12): 10370-10386 (2011).
- [26] Pasikhani J.V., Gilani N., Pirbazari A.E., [The Effect of the Anodization Voltage on the Geometrical Characteristics and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays](#), *Nano-Structures & Nano-Objects*, **8**: 7-14 (2016).
- [27] Huang W.F., Raghunath P., LIN M.C., [Computational Study on the Reactions of H₂O₂ on TiO₂ Anatase \(101\) and Rutile \(110\) Surfaces](#), *Journal of Computational Chemistry*, **32**: 1065-1081 (2010).