

کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی نانوساختاری: فیزیک و کاربردهای آن‌ها در توسعه پایدار

نهاد گودرزی^۱، مرصع صمدی^۲ و علیرضا مشفق^{۳*}

۱. پژوهشکده جامع علوم و فناوری‌های همگرا، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران

۳. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

پست الکترونیکی: moshfegh@sharif.edu

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۰۵/۲۵)

چکیده:

توسعه جوامع بشری، استفاده بی‌رویه از سوخت‌های فسیلی و گسترش فعالیت‌های صنعتی، به‌طور چشمگیری منجر به بروز مشکلات جدی زیست‌محیطی شامل آلودگی‌های آب، هوا و خاک شده است. لذا برای رفع این چالش‌ها به کارگیری فناوری‌های پاک و پایدار مورد توجه جدی محققین در سال‌های اخیر قرار گرفته است. در این راستا، استفاده از کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی نانوساختاری با ترازهای انرژی نوار ظرفیت و نوار رسانش مناسب، همراه با شدت و طول‌موج کافی نور تابشی، به‌عنوان یکی از رویکردهای نوین و مؤثر در جهت نیل و گامی به سوی توسعه پایدار به‌طور مشخص تولید سوخت پاک و تخریب آلاینده‌های محیطی مطرح شده است. کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی به‌دلیل ویژگی‌های فیزیکی منحصر به فرد آن‌ها مانند گاف انرژی قابل تنظیم، مساحت سطح ویژه بالا و همچنین جداسازی و انتقال مؤثر حامل‌های بار، قادر به انجام واکنش‌های شیمیایی با مشارکت نور مناسب با بازده تبدیل بالا هستند. علاوه بر آن، کاربرد اصلی کاتالیزورهای نوری نانوساختاری در تصفیه پساب‌های صنعتی، حذف ترکیبات پایدار و سمی شامل آلاینده‌های دارویی و رنگ‌های سنتزی به‌ویژه در صنایع نساجی، از طریق پتانسیل بالای آن‌ها در حفاظت از منابع آبی و سلامت زیست‌بوم به خوبی گزارش شده است. در این مقاله مروری، به بررسی اصول فیزیک و سازوکار حاکم بر فرآیند شیمیایی تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌های دارویی و رنگی از پساب‌های صنعتی بر سطح کاتالیزور نوری نیمه‌هادی مناسب برای توسعه پایدار جوامع به‌ویژه در زمینه حفاظت از محیط زیست پرداخته می‌شود. در ادامه، انواع مختلف مواد نیمه‌هادی به‌عنوان کاتالیزور نوری معرفی می‌شوند و سپس عوامل مؤثر بر کارایی آن‌ها شامل شرایط محیطی واکنش، نوع آلاینده (دارو یا رنگ)، طراحی ساختار بلوری کاتالیزورهای نوری و همچنین نحوه اتصال نامتجانس دو نیمه‌هادی مورد بررسی قرار می‌گیرند. در نهایت، چالش‌های موجود در مقیاس‌پذیری فناوری کاتالیز نوری برای کاربردهای صنعتی با مشارکت نورخورشید، ارائه خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور نوری نیمه‌هادی، توسعه پایدار، تصفیه پساب صنعتی، تخریب آلاینده‌های رنگی و دارویی

۱. مقدمه

است. رشد فزاینده جمعیت، گسترش فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی و تغییرات اقلیمی، منجر به کاهش کیفیت آب و افزایش آلاینده‌های خطرناک در منابع آبی سطحی و زیرزمینی می‌شود. طبق گزارش سازمان بهداشت جهانی^۱، از سال ۲۰۲۰، حدود ۲ میلیارد نفر از منابع آبی آلوده استفاده می‌کنند و نزدیک به ۸۰ درصد از جمعیت جهان با تهدید جدی در تأمین آب سالم و کافی مواجه هستند. افزون بر این، حدود ۸۴۴ میلیون نفر همچنان از دسترسی به آب آشامیدنی محروم هستند [۱، ۲]. یکی

توسعه پایدار به‌عنوان یکی از اهداف اصلی جوامع بشری نیازمند راهکارهایی نوین برای مدیریت منابع طبیعی و کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی است. در این میان، حفظ کیفیت منابع آبی برای دستیابی به سلامت عمومی و توسعه اقتصادی، به یکی از چالش‌های اساسی زیست‌محیطی در سطح جهانی تبدیل شده

از مهم‌ترین عوامل آلوده‌کننده منابع آبی، ورود فاضلاب‌های تصفیه‌نشده و ناکارآمدی در مدیریت پساب‌های صنعتی و شهری است. این پساب‌های صنعتی حاوی ترکیباتی متنوع مانند فلزات سنگین، آفت‌کش‌ها، رنگ‌های سنتزی و داروهای فعال زیستی‌اند که از طریق صنایعی نظیر نساجی، داروسازی، معدن و تولید سیمان به محیط زیست وارد می‌شوند [۳]. در این میان، فاضلاب‌های حاوی رنگ‌های آلی که عمدتاً از صنایع نساجی، چاپ و آبکاری فلزات منشأ می‌گیرند، به دلیل حجم زیاد و ترکیبات شیمیایی پایدار، از مهم‌ترین منابع آلاینده محیط‌های آبی محسوب می‌شوند. شایان ذکر است که سالانه حدود ۷۰۰,۰۰۰ تن رنگ از صنایع تولید می‌شود که از این مقدار، تقریباً ۲۸۰,۰۰۰ تن مستقیماً وارد فاضلاب صنعتی می‌شود و تهدیدی جدی برای زیست‌بوم‌های آبی به شمار می‌رود. در میان صنایع مختلف، صنعت نساجی بیشترین استفاده از رنگ‌ها را دارد و حدود ۱۰,۰۰۰ نوع مختلف از مواد رنگ‌زا را تولید می‌کند. این ترکیبات آلی به واسطه سمیت بالا، پایداری زیست‌محیطی و دشواری در تجزیه، می‌توانند اثرات سرطان‌زا، ناهنجاری‌زا^۱ و جهش‌های ژنتیکی در انسان و موجودات آبی داشته باشند [۴,۵]. یکی دیگر از منابع اصلی آلوده‌کننده آب‌های سطحی و زیرزمینی، ورود داروها و محصولات مراقبت شخصی^۲ به آب است که در دو دهه گذشته مورد توجه فزاینده‌ای قرار گرفته است. محصولات مراقبت شخصی به گروه بزرگی از آلاینده‌های نوظهور^۳ تعلق دارند که شامل ترکیبات شیمیایی آلی هستند که در مقادیر بسیار کم، عمدتاً با غلظت گرم بر لیتر یا نانوگرم بر لیتر در محیط‌های آبی وجود دارند. از جمله این مواد می‌توان به انواع داروها، لوازم آرایشی و بهداشتی و ضدعفونی‌کننده‌ها اشاره کرد. این ترکیبات در محیط‌های مختلف آبی مانند فاضلاب، آب‌های سطحی و زیرزمینی و آب لوله‌کشی یافت می‌شوند. حضور آن‌ها در محیط بیشتر ناشی از دفع این ترکیبات توسط موجودات زنده و ورود این ترکیبات به فاضلاب است. این

مواد همچنین ممکن است از دفع نادرست داروهای تاریخ مصرف گذشته و لوازم بهداشتی ناشی شوند [۶]. به طور کلی، گزارش شده است که ۵۰ درصد از آلودگی‌های ناشی از داروها و محصولات مراقبت شخصی مربوط به آنتی‌بیوتیک‌ها است و آنتی‌بیوتیک‌ها نسبت به سایر داروها، با ۲۷/۵ درصد بیشترین غلظت را در جریان‌های آبی دارند [۷,۸]. انتشار آنتی‌بیوتیک‌ها در منابع آبی موجب رشد و گسترش باکتری‌های بیماری‌زای مقاوم به آنتی‌بیوتیک می‌شود و سلامت جهانی را به خطر می‌اندازد. در انسان نیز، قرارگیری طولانی‌مدت در معرض مقادیر ناچیز این داروها می‌تواند پیامدهای بالقوه‌ای مانند: اختلالات هورمونی و افزایش مقاومت آنتی‌بیوتیکی ایجاد کند [۹]. از این‌رو، طراحی و توسعه روشی کارآمد برای حذف آلاینده‌های آلی و دارویی از پساب‌های صنعتی به منظور رعایت استانداردهای ملی دفع فاضلاب، به عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم و چالش‌برانگیز، توجه بسیاری از محققان در سرتاسر جهان را به سوی خود جلب کرده است. تاکنون روش‌های متعددی همچون انعقاد شیمیایی، جذب سطحی، فیلتراسیون، رسوب‌دهی، اسمز، ته‌نشینی، تبادل یونی، الکترولیز، تجزیه میکروبی، لخته‌سازی و فرایندهای اکسایش پیشرفته^۴، برای تصفیه آلاینده‌ها از آب و فاضلاب استفاده شده‌اند [۱۰,۱۱]. در سال‌های اخیر، استفاده از کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی به عنوان یکی از روش‌های فرایند اکسایش پیشرفته با استفاده از یک کاتالیزور مناسب، در زمینه تصفیه آب مورد توجه قرار گرفته است. اصولاً کاتالیزورها انرژی فعال‌سازی یک واکنش شیمیایی را کاهش داده و باعث تسریع سرعت واکنش می‌شوند [۱۲]. فناوری کاتالیز نوری، به دلیل داشتن مزایایی همچون سازگار بودن با محیط‌زیست، تکرارپذیری خوب، سادگی فرایند، راندمان بالا و مقرون به صرفه بودن به عنوان یک روش سبز در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی شناخته شده‌اند.

۱. Teratogenic

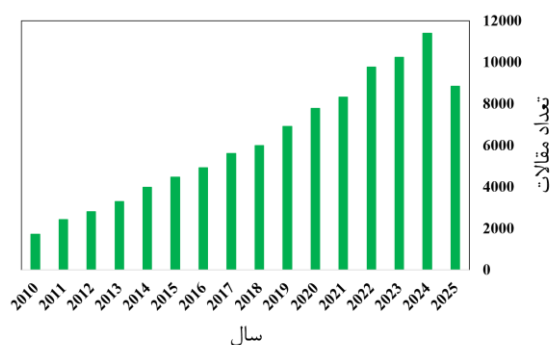
۲. Personal Care Products (PCPs)

۳. Emerging Contaminants

۴. Advanced Oxidation Process (AOPs)



شکل ۱. کاربردهای یک کاتالیزور نوری نوعی نیمه‌هادی در زمینه‌های مختلف. این فرایند با تحریک نوری و ایجاد الکترون-حفره، امکان انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش را فراهم می‌کند. طراحی شده با استفاده از <https://biorender.com>



نمودار ۱. روند چاپ مقالات بر حسب سال در زمینه تخریب کاتالیز نوری بر اساس داده‌های به دست آمده از پایگاه اطلاعاتی اسکوپوس در بازه زمانی سال‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۲۵ با کلید واژه‌های (TITLE-ABS-KEY("photocatal*"))AND(TITLE-ABS-KEY("degradation")) (تاریخ تهیه نمودار: ۱۱ آگوست ۲۰۲۵)

کاربرد فناوری کاتالیز نوری در محیط‌زیست و انرژی به دلیل کارایی و رویکرد سبز آن، در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه پژوهشگران واقع شده است. فرایند کاتالیز نوری زیر مجموعه‌ای از فرآیندهای اکسایش پیشرفته است که تحت تابش نور خورشید گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر مانند: رادیکال‌های سوپراکسید ($\text{O}_2^{\cdot-}$)، حفره‌ها (h^+)، الکترون‌ها (e^-)، رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}^{\cdot}$)، هیدروپروکسیل ($\text{OOH}^{\cdot}$)، آلکوکسیل ($\text{RO}^{\cdot}$)، سولفات ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) و کلر ($\text{Cl}^{\cdot}$) تولید می‌کند که نقش مؤثری در تخریب آلاینده‌ها دارد [۱۰، ۱۳]. برای انجام مؤثر

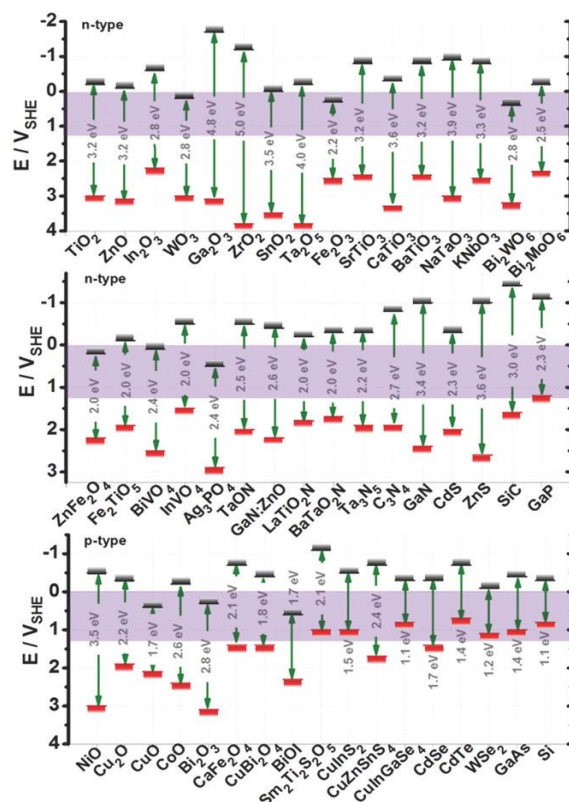
واکنش کاتالیز نوری، وجود سه مؤلفه ضرورت دارد: نیمه‌هادی (مانند TiO_2 ، ZnO ، Ag_2WO_4 و...)، منبع نوری پرنرژی (نور خورشید، نور مرئی یا فرابنفش) و یک عامل اکسند (اکسیژن یا هوا، پراکسید هیدروژن، اوزون) [۱۴]. فناوری کاتالیز نوری، علاوه بر کاربرد در تصفیه آب، در حوزه‌های متنوعی از جمله کشاورزی (تبدیل زیست توده به مواد با ارزش) [۱۵]، پزشکی (درمان سرطان و دارورسانی) [۱۶، ۱۷]، سنتزهای شیمیایی [۱۸، ۱۹]، تولید انرژی (هیدروژن و سلول‌های خورشیدی) [۲۰-۲۲] و تصفیه هوا (کاهش کربن دی اکسید و حذف اکسیدهای نیتروژن) [۲۳، ۲۴] نیز مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۱). این گستردگی کاربرد، اهمیت بالای این فناوری در حوزه‌های مختلف را نشان می‌دهد.

در این مطالعه، تمرکز اصلی بر استفاده از کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی برای تصفیه پساب‌های صنعتی و شهری از طریق حذف رنگ‌های آلی و ترکیبات دارویی است. با توجه به چالش‌های موجود در حذف آلاینده‌های پایدار از پساب‌های صنعتی، توسعه و بهبود فناوری‌های نوین تصفیه آب، به‌ویژه استفاده از کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی، گامی اساسی در راستای دستیابی به توسعه پایدار و حفظ منابع آبی محسوب می‌شود. طبق داده‌های استخراج‌شده از پایگاه اطلاعاتی اسکوپوس در تاریخ ۱۱ آگوست ۲۰۲۵، تعداد مقالات منتشرشده در حوزه تخریب کاتالیزورهای نوری طی بازه زمانی ۲۰۰۰ تا ۲۰۲۵ روندی صعودی داشته است (نمودار ۱)، که بیانگر رشد فزاینده تحقیقات در این زمینه و اهمیت رو به رشد فناوری کاتالیز نوری نیمه‌هادی در توسعه روش‌های کارآمد برای تصفیه آب و پساب‌های صنعتی است. در این مقاله، ابتدا اصول فیزیکی و مبانی کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی مرور می‌شوند، سپس کاتالیزورهای نوری رایج در تخریب آلاینده‌های رنگی و دارویی از پساب‌های صنعتی معرفی شده و در ادامه، عوامل تأثیرگذار بر کارایی آن‌ها بررسی می‌شود. در پایان، چالش‌های صنعتی‌سازی این فناوری شناسایی و معرفی می‌شوند.

کاتالیز نوری، درک پتانسیل ردوکس برای هر دو فرآیند کاهش و اکسایش بسیار مهم است [۲۶]. در این راستا، بررسی ترمودینامیک و سینتیک واکنش‌های کاتالیز نوری می‌تواند دیدگاه دقیق‌تری نسبت به امکان‌پذیری این فرایندها ارائه دهد.

۱.۲. ترمودینامیک و سینتیک فرایند کاتالیز نوری

از نقطه نظر ترمودینامیکی، واکنش‌های ردوکس (کاهش - اکسایش) سطحی تنها زمانی رخ می‌دهند که هر دو پتانسیل کاهش و اکسایش آن‌ها بین پتانسیل‌های نوار هدایت (CB) و نوار ظرفیت (VB) یعنی شکاف نیمه‌هادی مناسب مورد نظر، قرار داشته باشند. لازم به ذکر است که پتانسیل‌های اکسایش و کاهش نیمه واکنش‌های ردوکس وابسته به pH محیط هستند و با تغییر pH مقدار عددی آن‌ها تغییر می‌کند. ساختارهای نواری (شامل پتانسیل‌های نوار هدایت و نوار ظرفیت و انرژی‌های شکاف نواری) برخی از کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی نوع n و نوع p در شکل ۲ نشان داده شده‌اند [۲۷]. در تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌ها، رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) و سوپراکسید ($\bullet\text{O}_2^-$) نقش مهمی در انجام واکنش‌ها ایفا می‌کنند. در این فرایندها، کاتالیزورهای نوری با پتانسیل نوار ظرفیت مثبت‌تر از $2/3\text{ V}$ نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن (NHE)^۱، مانند تیتانیوم دی‌اکسید در فاز روتایل^۲ و آناتاز، تنگستن تری‌اکسید^۳، و بیسموت تنگستن اکسید^۴ توانایی تولید رادیکال‌های $\bullet\text{OH}$ را دارند. برای تولید رادیکال‌های $\bullet\text{O}_2^-$ ، پتانسیل نوار هدایت نیمه‌هادی باید منفی‌تر از $7/33\text{ V}$ - نسبت به NHE باشد. کاتالیزورهای نوری که این الزامات را برای تخریب آلاینده‌های آلی فراهم می‌سازند شامل اکثر نیمه‌هادی‌های دارای شکاف نواری پهن مانند تیتانیوم دی‌اکسید در فاز روتایل و آناتاز، روی اکسید^۵، نیمه‌هادی‌های با شکاف نواری مرئی (به عنوان مثال: بیسموت تنگستن اکسید، کادمیوم سولفید^۶، قلع (IV) اکسید^۷ و مس (I) اکسید^۸) و همچنین



شکل ۲. موقعیت‌های لبه نوار رسانش (CB) و نوار ظرفیت (VB) نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن (SHE) برای نیمه‌هادی‌های نوع n و p متداول. خطوط افقی مشکی موقعیت لبه نوار رسانش و خطوط قرمز موقعیت لبه نوار ظرفیت را نشان می‌دهند. ناحیه بنفش محدوده پتانسیل ۰ تا $1/23\text{ V}$ ولت را برای واکنش تجزیه آب نمایش می‌دهد، که مبنای ارزیابی ترمودینامیکی امکان‌پذیری تولید رادیکال‌های فعال مانند $\bullet\text{OH}$ و $\bullet\text{O}_2^-$ در فرایندهای تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌ها توسط نیمه‌هادی‌های مختلف است. بازتولید از مرجع [۲۷].

۲. اصول و مبانی کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی

کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین کاتالیزورها در حذف آلاینده‌های موجود در منابع آبی شناخته می‌شوند، زیرا ماهیت غیرسمی داشته و منجر به تولید آلاینده‌های ثانویه نمی‌شوند. این ترکیبات اغلب از نیمه‌هادی‌های ارزان قیمت ساخته شده‌اند که به راحتی از محیط قابل جدا شدن هستند [۲۵]. به منظور تعیین یک کاتالیزور نوری مناسب برای انجام فرایندهای

۱. Normal Hydrogen Electrode

۲. TiO_2 (R)

۳. WO_3

۴. Bi_2WO_6

۵. ZnO

۶. CdS

۷. SnO_2

۸. Cu_2O

شده است، معادل با فاصله بین شبه‌ترازهای فرمی^۲ مربوط به الکترون‌ها و حفره‌ها به شرح زیر است:

$$\Delta G_i = -N_A |F_n - F_p| = -N_A E_g + RT \ln \frac{N_c N_v}{np} \quad (۱)$$

که در این جا F_n و F_p به ترتیب شبه‌تراز فرمی حفره‌ها و الکترون‌ها هستند، N_A عدد آووگادرو، E_g گاف نواری، R ثابت گاز آرمانی، T دمای مطلق، N_c و N_v چگالی مؤثر حالات در لبه‌های نوار ظرفیت (VB) و نوار رسانش (CB)، n و p چگالی الکترون‌ها و حفره‌ها هستند. تحت تابش نور، مقدار ΔG_i منفی می‌شود، این امر منجر به جریان الکترون‌ها از نوار VB به نوار CB و سپس انتقال به فصل مشترک^۳ (i) نیمه‌هادی با واکنش دهنده می‌شود (همین فرایند در جهت عکس برای حفره‌های ایجاد شده همزمان اتفاق می‌افتد). ترکیب این دو واکنش به‌طور همزمان یک اثر کاتالیز نوری ایجاد می‌کند، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است. این به این معناست که ΔG_i نیروی محرکه ترمودینامیکی فرایند کاتالیز نوری است و انرژی گیس حالت برانگیخته یک نیمه‌هادی، پتانسیل ترمودینامیکی کاتالیزور نوری محسوب می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که اگرچه واکنش‌های اکسایش آلی از نظر ترمودینامیکی خودبه‌خودی هستند، اما انجام آن‌ها به شیوه کاتالیز نوری به‌صورت خودبه‌خودی امکان‌پذیر نیست و نیازمند یک پتانسیل ترمودینامیکی است و این موضوع با فرایند کاتالیز گرمایی تفاوت دارد.

در حالت تعادل، طبق قانون پایستگی جرم، مقدار ΔG_i برابر با صفر می‌شود. در این حالت، انتقال الکترون‌ها در فصل مشترک و در نتیجه فرایند کاتالیز نوری نمی‌تواند رخ دهد. بنابراین، گرما نمی‌تواند باعث وقوع یک واکنش کاتالیز نوری شود حتی اگر دما بسیار بالا باشد. تفاوت انرژی میان نور و گرما دلیل اصلی تمایز نقش آن‌ها در فرایند کاتالیز نوری نیست، و تعداد حامل‌های بار نیز ترمودینامیک این فرایند را تعیین نمی‌کند. بنابراین، نسبت دادن فرایند کاتالیز نوری در تاریکی به حامل‌های ناشی از گرما با اصول ترمودینامیکی ناسازگار است. حال این پرسش مطرح می‌شود که آیا گرما می‌تواند بر نقش نور در ترمودینامیک اثر بگذارد؟

برخی از مواد نیمه‌رسانای آلی مانند: کربن نیتريد گرافیتی^۱ هستند [۲۸].

گرچه توصیف ترمودینامیکی بالا مبنای مناسبی برای بررسی امکان‌پذیری واکنش‌های ردوکس در فرایند کاتالیز نوری فراهم می‌کند، اما درک تفاوت میان برانگیختگی نوری و حرارتی نیازمند تحلیل دقیق‌تری است. برخی منابع اشاره کرده‌اند که افزایش دما ممکن است نقش مشابهی با تابش نور در فعال‌سازی واکنش‌های ردوکس ایفا کند، اما چنین تفسیری با قانون دوم ترمودینامیک در تناقض است. بر اساس این قانون، در یک سامانه منزوی، گذار از حالت پایه به حالت برانگیخته تنها در صورتی ممکن است که یا انرژی خارجی به سامانه وارد شود، یا آنتروپی (S) آن افزایش یابد. در حالی که گرمای محیط به دلیل مقدار انرژی خیلی پایین در حالت تعادل تنها منجر به توزیع مجدد حامل‌های بار در میان ترازهای انرژی موجود می‌شود، اما بر خلاف تابش نور نمی‌تواند موجب گذار الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند رسانش شود. بنابراین، تابش نور با فراهم آوردن انرژی کافی برای عبور از سد انرژی آزاد گیس، شرایط لازم برای انجام واکنش‌های ردوکس را فراهم می‌سازد. در حالی که گرما به دلیل ماهیت آن، در غیاب تابش، به‌تنهایی قادر به ایجاد چنین حالت‌های برانگیخته‌ای نیست. زیرا انرژی گرمایی از انرژی فوتون‌های تابشی به مراتب کوچکتر است ($KT \ll h\nu$). لذا انجام واکنش‌های مشابه کاتالیز نوری صرفاً به‌واسطه افزایش دما، با محدودیت‌های بنیادی ترمودینامیکی روبرو است. بنابراین، نقش نور در فرایند کاتالیز نوری را نمی‌توان به‌صورت معادل با اثر گرمایی در نظر گرفت و هرگونه تلاش برای تفسیر این دو پدیده به‌صورت یکسان، نیازمند در نظر گرفتن تفاوت بنیادی در ماهیت انرژی وارده به سامانه واکنش است. با توجه به این‌که فرایند کاتالیز نوری تحت دما و فشار ثابت و به‌صورت برگشت‌ناپذیر انجام می‌شود، پتانسیل ترمودینامیکی مؤثر در این حالت، انرژی آزاد گیس است که در طول فرایند تمایل به کاهش دارد. این دیدگاه با در نظر گرفتن نیمه‌هادی به عنوان یک سامانه ترمودینامیکی قابل بررسی است. اختلاف انرژی آزاد گیس میان حالت پایه و حالت برانگیخته (ΔG_i) که در معادله (۱) نشان داده

۱. g-C₃N₄

۲. Quasi-Fermi levels

۳. Interfacial transfer

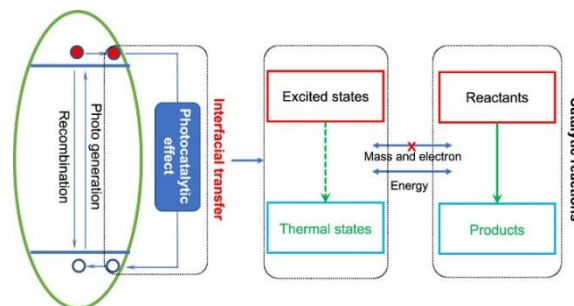
خودبه‌خودی است. توصیف بالا بر پایه فرض برگشت‌پذیری فرآیند انجام شده است. اما از آنجا که فرایند کاتالیز نوری ذاتاً فرآیندی برگشت‌ناپذیر است، کار شیمیایی واقعی کاتالیزور نوری $|\Delta G_p|$ که باعث انتقال الکترون در فصل مشترک و اثر کاتالیز نوری می‌شود، از $|\Delta G_i|$ کمتر است و اتلاف گرمایی واقعی (ΔG_p) در فرآیند انتقال، بیشتر از $T\Delta S$ خواهد بود. بنابراین، قانون اول ترمودینامیک در سامانه‌های کاتالیز نوری به‌صورت زیر است:

$$\Delta U = \Delta G_p + \Delta Q_p \quad (5)$$

از آنجا که با افزایش شدت نور (I)، چگالی الکترون‌ها (n) و حفره‌ها (p) افزایش می‌یابد، معادله (۴) نشان می‌دهد که دمای (T) و شدت نور (I) اثرات متضادی بر عبارت $T\Delta S$ و در نتیجه بر ΔG_i دارند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که T و I اثرات متضادی بر ΔG_p (کار شیمیایی واقعی) و ΔQ_p (اتلاف گرمایی واقعی) نیز خواهند داشت. از این‌رو، اصل جهانی افزایش آنتروپی نشان می‌دهد که نور و گرما در نقش‌های ترمودینامیکی خود، یکدیگر را تضعیف می‌کنند و به همین دلیل، هم‌افزایی نور و گرما را نمی‌توان از دیدگاه ترمودینامیکی تعریف کرد. بنابراین، فرایند کاتالیز نوری را می‌توان از منظر انرژی تحلیل کرد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، گذار یک نیمه‌هادی از حالت برانگیخته به حالت تعادل گرمایی منجر به آزادسازی الکترون یا جرم نمی‌شود. از این‌رو، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند کاتالیز نوری در واقع ناشی از انتقال انرژی است [۲۹].

از دیدگاه سینتیک واکنش‌ها، حذف آلاینده‌های آلی را می‌توان به سازوکار جذب بر روی مکان‌های فعال کاتالیزور نوری و به دنبال آن تخریب یک آلاینده و تولید حد واسطه‌ها و محصولات نهایی نسبت داد. الگوی لانگمویر هینشلوود^۱ یک الگوی ساده است که تخریب یک آلاینده منفرد توسط کاتالیزور نوری را توصیف می‌کند. همان‌طور که در معادله (۶) نشان داده شده است، این الگو شامل هر دو سرعت جذب و تخریب است.

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{K_r K_a C}{1 + K_a C} + K_a C \quad (6)$$



شکل ۳. مقایسه نقش تحریک نوری و حرارتی در فرآیندهای کاتالیز نوری. تابش نور با ایجاد حالت‌های برانگیخته، امکان انتقال الکترون به واکنش‌دهنده‌ها و آغاز واکنش کاتالیز نوری را فراهم می‌کند، در حالی که تحریک حرارتی تنها منجر به حالت‌های نزدیک به تعادل می‌شود و فاقد نیروی محرکه لازم برای چنین واکنش‌هایی است [۲۹].

برای بررسی این موضوع، از قانون اول ترمودینامیک استفاده می‌شود. بر اساس معادله (۲)، انرژی درونی مطلق حامل‌های بار (ΔU) می‌تواند به‌صورت کار شیمیایی (W) و یا گرمای تلف‌شده (ΔQ) به محیط منتقل شود:

$$\Delta U = W + \Delta Q \quad (2)$$

نخست، حالت برگشت‌پذیر را بررسی می‌کنیم. در این حالت، قانون اول ترمودینامیک با معادله گیبس (معادله ۳) جایگزین می‌شود. این معادله نشان می‌دهد که ΔG_i از ΔU به اندازه جمله آنتروپی $T\Delta S$ کمتر است. این مقدار، انرژی غیرقابل دسترس را نشان می‌دهد (در این جا، ΔU برابر با حاصل ضرب عدد آووگادرو (N_A) و E_g گاف نواری نیمه‌هادی در نظر گرفته می‌شود).

$$\Delta U = \Delta G_i + T\Delta S \quad (3)$$

مقایسه معادلات (۱) و (۳) نشان می‌دهد که عبارت $T\Delta S$ در فرایند انتقال در فصل مشترک (i) به صورت زیر است:

$$T\Delta S = RT \ln \frac{N_c N_v}{np} \quad (4)$$

توزیع آماری الکترون‌ها و حفره‌ها در CB و VB منشأ عبارت $T\Delta S$ است، زیرا چگالی حالت‌های برانگیخته‌شده توسط نور تنها کسری کوچکی از چگالی حالت‌های پایه را شامل می‌شود. انرژی ΔU شامل دو بخش ΔG_i و $T\Delta S$ است، به‌گونه‌ای که ΔG_i بیانگر کار شیمیایی مؤثر و $T\Delta S$ نشان‌دهنده اتلاف گرمایی

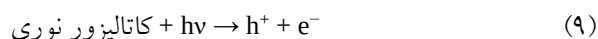
[۳۰]

درک عمیق عملکرد سامانه‌های کاتالیز نوری مستلزم تحلیل دقیق سازوکارهای حاکم بر این فرایند است. به همین منظور، در ادامه به بررسی مراحل تولید گونه‌های فعال اکسیژن و سازوکار تخریب آلاینده‌ها توسط این گونه‌ها پرداخته می‌شود.

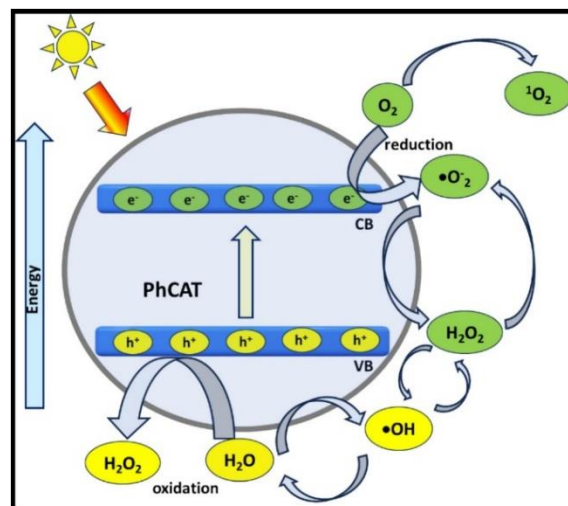
۲.۲. سازوکار فرایندهای کاتالیز نوری

فرایند کاتالیز نوری فرآیندی است که در آن، با تابش نور به یک نیمه‌هادی، گونه‌های فعال اکسیژن^۲ مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$)، آنیون‌های سوپراکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) و اکسیژن یکتایی ($^1\text{O}_2$) تولید می‌شوند. این گونه‌های فعال قادر به تجزیه مولکول‌های آلی به محصولات ساده‌تر و غیرسمی مانند آب (H_2O)، دی‌اکسید کربن (CO_2) و قطعات آلی کوچک‌تر هستند. سازوکار فرایند کاتالیز نوری شامل مراحل جذب نور، تولید جفت الکترون-حفره، جداسازی بار و انجام واکنش‌های ردوکس در سطح کاتالیزور نوری است (همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است).

با تابش نور فرابنفش (UV) یا مرئی به سطح یک کاتالیزور نوری نیمه‌هادی (PhCAT)، فوتون‌ها جذب سطح کاتالیزور نوری می‌شوند. اگر انرژی تابش برابر یا بیشتر از گاف نواری نیمه‌هادی باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش تحریک شده و جفت‌های الکترون (e^-) و حفره (h^+) تشکیل می‌شوند (معادله ۹):



این جداسازی بار به الکترون‌ها اجازه می‌دهد تا به سایت‌های فعال واکنشی بر روی سطح کاتالیزور نوری مهاجرت کنند و دو نوع واکنش کاتالیز نوری را آغاز نمایند. الکترون‌ها به سمت مولکول‌های پذیرنده حرکت کرده و واکنش‌های کاهش را انجام می‌دهند، در حالی که حفره‌ها به گونه‌های دهنده انتقال یافته و واکنش‌های اکسایش را انجام می‌دهند. در نوار هدایت، الکترون‌های تحریک‌شده با اکسیژن (O_2) واکنش داده و رادیکال‌های $\text{O}_2^{\bullet-}$ را تشکیل می‌دهند (معادله ۱۰). سپس، با یونیزه کردن آب (معادله ۱۱)، سوپراکسیدها پروتونه شده و به



شکل ۴. سازوکار کاتالیز نوری تخریب آلاینده‌ها شامل تولید جفت الکترون-حفره، تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن، و انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش سطحی [۳۱]

که در این معادله، r سرعت تخریب، K_r ثابت سرعت واکنش، C غلظت اولیه آلاینده، و K_a ثابت تعادل جذب است. فرض بر این است که سامانه در تعادل دینامیکی قرار دارد، واکنش از نوع سطحی است و رقابت بین حدواسط‌ها و گونه‌های فعال برای اشغال مکان‌های فعال کاتالیزور نوری محدود نیست. مقدار r به نوع و غلظت آلاینده، نوع ماده، بارگذاری کاتالیزور نوری و شار تابش بستگی دارد. K_r و K_a به تمایل مولکول به سطح وابسته هستند. از آنجایی که در واکنش‌های کاتالیز نوری استاندارد، غلظت آلاینده‌ها کم است، مقدار K_a بسیار کوچک است و می‌توان در مخرج از عبارت $1 + K_a C$ صرف نظر کرد (معادله ۷) که در نهایت با انتگرال گرفتن از زمان صفر تا t (زمان واکنش) منجر به الگوی شبه مرتبه اول^۱ می‌شود (معادله ۸):

$$r = -\frac{dc}{dt} = K_r K_a C \quad (7)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_r K_a t = -K_{app} t \quad (8)$$

که در این معادله، C_0 غلظت اولیه آلاینده، C غلظت آلاینده در زمان t ، K_{app} ثابت سرعت ظاهری مرتبه اول (min^{-1}) و t زمان واکنش (بر حسب دقیقه) است. از K_{app} می‌توان برای مقایسه عملکرد تخریب‌های مختلف، بحث در مورد تأثیر شیمی آب و تأثیر شرایط واکنش بر فرایند کاتالیز نوری استفاده کرد

۱. Pseudo-first-order model

۲. Reactive oxygen species (ROS)

سه روش شامل بازده کوانتومی^۱، تبدیل^۲ و ترکیب آلی کل^۳ استفاده می‌شود.

بازده کوانتومی بر اساس نسبت تعداد کل الکترون‌های واکنش داده به تعداد کل فوتون‌های تابیده شده در یک طول موج خاص، بر اساس رابطه^(۲۰) محاسبه می‌شود [۳۲]. برخی از محققان برای تعیین بازده تخریب آلاینده‌های آلی، تعداد گردش کاری^۴ را گزارش کرده‌اند که عبارت است از: تعداد مولکول‌های واکنش دهنده یا مولکول‌های تولید شده نسبت به سایت‌های فعال سطحی. با این حال، اکثر محققان به منظور محاسبه بازده تخریب آلاینده‌های آلی، تنها تغییرات غلظت (جذب) آلاینده را طی واکنش کاتالیز نوری و تابش نور مشخص می‌کنند (معادله ۲۱)، که این کمیت به صورت درصد بیان می‌شود و به عنوان "تبدیل" نام‌گذاری شده است. کمیت رایج دیگر برای ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری، ترکیب آلی کل یا بازده حذف است که طبق معادله^(۲۲) محاسبه می‌شود:

$$AQE = \frac{\text{Number of total reacted electrons}(\text{mol. s}^{-1})}{\text{Number of incident photons}(\text{einstein. s}^{-1})} \times 100 \quad (20)$$

$$\text{Conversion} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (21)$$

که در آن C و C_0 به ترتیب غلظت آلاینده‌های آلی در زمان های t و $t = 0$ هستند [۳۲].

$$TOC\% = \frac{[TOC]}{[TOC]_0} \times 100 \quad (22)$$

که $[TOC]$ میزان تغییرات غلظت آلاینده آلی در زمان t و $[TOC]_0$ میزان اولیه غلظت آلاینده‌ها است [۳۲].

از آنجایی که کارایی فرآیند کاتالیز نوری به نوع و ویژگی‌های الکترونی و ساختاری نیمه‌هادی مورد استفاده وابسته است، در بخش بعدی برخی از مهم‌ترین کاتالیزورهای نوری مورد استفاده در تصفیه پساب‌های صنعتی معرفی می‌شوند.

رادیکال‌های هیدروپروکسیل ($\bullet\text{HO}_2$) تبدیل می‌شوند (معادله ۱۲). این رادیکال‌ها کاهش یافته و HO_2^- در نهایت پراکسید هیدروژن (H_2O_2) را تولید می‌کنند (معادلات ۱۳ و ۱۴). در نهایت، H_2O_2 با کاهش بیشتر، رادیکال‌های $\bullet\text{OH}$ را تولید می‌کند (معادله ۱۵). علاوه بر این، بخشی از O_2^- با h^+ واکنش داده و $^1\text{O}_2$ را تشکیل می‌دهد (معادله ۱۶):



به طور هم‌زمان، واکنش‌های اکسایشی در نوار ظرفیت رخ می‌دهند. حفره‌های برانگیخته شده با نور (h^+) با آب (H_2O) و یون‌های OH^- واکنش داده و رادیکال‌های $\bullet\text{OH}$ را تولید می‌کنند (معادلات ۱۷ و ۱۸)، که سپس می‌توانند با یکدیگر ترکیب شده و H_2O_2 را تشکیل دهند (معادله ۱۹):



در برخی موارد، حد واسطه زیست‌فعال تولید می‌شوند که نیاز به تصفیه بیشتر دارند. بنابراین، هدف نهایی فرآیند کاتالیز نوری، معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به CO_2 ، آب و سایر محصولات بی‌ضرر است [۳۱]. با توجه به اهمیت دستیابی به معدنی‌سازی کامل آلاینده‌ها، ارزیابی عملکرد کاتالیزورهای نوری از جنبه کارایی تخریب، امری ضروری است. در این راستا، روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری فعالیت کاتالیزورهای نوری توسعه یافته‌اند که در ادامه مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۳.۲. اندازه‌گیری فعالیت کاتالیزور نوری

به طور معمول، به منظور اندازه‌گیری فعالیت کاتالیزور نوری از

۱. Quantum efficiency

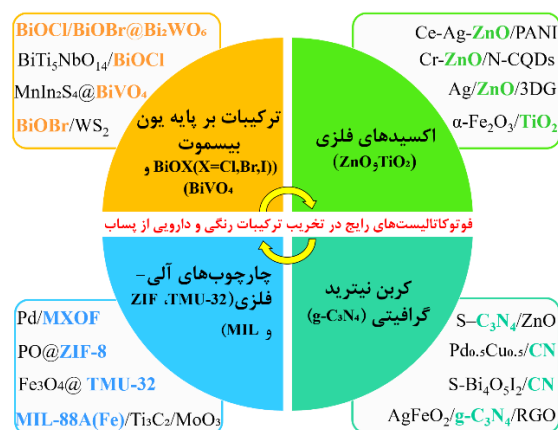
۲. Conversion

۳. Total organic compound (TOC)

۴. Turn over number (TON)

نوری شناخته می‌شوند، که دلیل آن ساختار باند الکترونیکی مناسب و ویژگی‌های نوری آن‌ها است. در مقایسه با SnO_2 که به‌رغم استفاده گسترده، راندمان نسبتاً پایین‌تری در حذف آلاینده‌های آلی دارد، نانوذرات TiO_2 و ZnO به‌طور گسترده در حذف کاتالیزورهای نوری آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۵، ۳۶]. به‌طور کلی، باور بر این است که ZnO در بسیاری از موارد به دلیل کارایی کوانتومی بالاتر، عملکرد کاتالیز نوری بهتری نسبت به TiO_2 دارد. نانوساختارهای ZnO به دلیل داشتن گاف نواری وسیع (۳/۳۷ eV) دارای محدودیت ذاتی برای استفاده از نور مرئی خورشید هستند. بنابراین، تلاش‌های زیادی برای گسترش پاسخ نوری ZnO به ناحیه نور مرئی (۴۳٪ از طیف خورشیدی) صورت گرفته است [۳۵]. مشفق و همکاران [۳۷] نانوالیاف‌های هیبریدی $\text{ZnO-g-C}_3\text{N}_4$ (ZCN) را با استفاده از روش الکتروریسی و سپس پخت در دمای ۴۶۰ درجه سلسیوس سنتز کردند و به عنوان کاتالیزور نوری برای تخریب رنگ متیلن بلو استفاده کردند. کاتالیزور نوری بهینه توانست پس از ۱۲ دقیقه متیلن بلو را با ثابت سرعت min^{-1} ۰/۳۹ تخریب کند. در یک کار تحقیقاتی دیگر، ال‌هیان و همکاران [۳۸] نانوکامپوزیت ZnO آلاییده با سریم و نقره/پلی‌آنیلین (Ce-Ag-ZnO/PANI) را برای تخریب کاتالیز نوری رنگ اسید بلو ۱۱۳ (AB113) سنتز کردند. بر اساس نتایج به دست آمده، پس از ۶۰ دقیقه، ۱۰۰٪ رنگ AB113 توسط این نانوکامپوزیت تخریب شد. سینتیک واکنش در حضور این کاتالیزور نوری از نوع مرتبه اول بوده است و ثابت سرعت واکنش برابر با min^{-1} ۰/۰۹۶ به دست آمده است.

در نتیجه، اکسیدهای فلزی به‌ویژه ZnO ، به دلیل ویژگی‌هایی همچون ساختار بلوری پایدار، سطح ویژه بالا، ضریب جذب نوری مناسب و قابلیت تنظیم ساختار و اندازه ذرات، به عنوان یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها برای توسعه کاتالیزورهای نوری کارآمد در تصفیه آلاینده‌های رنگی و دارویی از پساب مطرح هستند. با این حال، به منظور افزایش بهره‌وری آن‌ها در ناحیه نور مرئی و دستیابی به عملکرد پایدارتر، توجه پژوهشگران به کاتالیزورهای نوری غیرفلزی مانند کربن نیتريد گرافیتی نیز به‌طور فزاینده‌ای در سال‌های اخیر معطوف شده است.



شکل ۵. دسته‌بندی کاتالیزورهای نوری رایج در حذف آلاینده‌های رنگی و دارویی از پساب: اکسیدهای فلزی، ترکیبات بر پایه یون بیسموت، کربن نیتريد گرافیتی و چارچوب‌های آلی-فلزی همراه با مثالی از این کاتالیزور نوری‌ها برای تصفیه پساب‌های صنعتی هستند.

۳. کاتالیزورهای نوری رایج در تخریب آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی

تاکنون، طیف گسترده‌ای از کاتالیزورهای نوری از جمله اکسیدهای فلزی، ترکیبات بر پایه کربن نیتريد گرافیتی، مواد حاوی یون بیسموت و چارچوب‌های فلزی-آلی، برای تخریب کاتالیزور نوری آلاینده‌های دارویی و آلی در پساب صنعتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۳۳، ۳۴] (شکل ۵). هر یک از این ترکیبات دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی هستند که بر عملکرد کاتالیز نوری آن‌ها تأثیر می‌گذارد. در ادامه، به بررسی این کاتالیزورهای نوری پرداخته و نمونه‌هایی از کاربرد آن‌ها در حذف آلاینده‌های آلی و دارویی از پساب صنعتی ارائه خواهد شد.

۳.۱. کاتالیزورهای نوری بر پایه اکسید فلزی

اکسیدهای فلزی به عنوان یکی از مهم‌ترین کاتالیزورهای نوری در زمینه کاربردهای زیست محیطی شناخته شده‌اند. از جمله کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی اکسید فلزی که بیشترین استفاده را داشته‌اند می‌توان به SnO_2 ، ZnO ، Fe_2O_3 ، AgNbO_3 ، TiO_2 و سایر موارد اشاره کرد [۱۴]. در میان نیمه‌هادی‌های فلزی، TiO_2 در فاز آناتاز و ZnO در ساختار ورتزیت به عنوان متداول‌ترین اکسیدهای فلزی به کار رفته در فرایندهای کاتالیز

۳.۲. کاتالیزورهای نوری بر پایه کربن نیتريد گرافیتی

کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) یک پلیمر مزدوج بدون فلز با ساختار دوبعدی است که دارای گاف نواری $2/7$ الکترون ولت است. این ویژگی آن را به یک کاتالیزور نوری کارآمد در ناحیه نور مرئی تبدیل می‌کند که قادر است آلاینده‌های آلی و دارویی را در پساب‌های صنعتی تخریب کند. روش‌های مختلفی مانند تراکم حرارتی، میکروویو، حلال‌گرایی، رسوب‌دهی شیمیایی بخار و خودآرایی مولکولی برای تهیه $g-C_3N_4$ استفاده می‌شود و مواد اولیه رایج برای تهیه آن سیانامید، دی‌سیانامید، ملامین، تیاوره و اوره است. $g-C_3N_4$ به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند پایداری فیزیکی-شیمیایی عالی، فعال بودن در ناحیه نور مرئی، قابلیت کاهش‌دهندگی قوی و سازگاری با محیط زیست، به عنوان یک کاتالیزور نوری جذاب شناخته می‌شود که با اصلاحات جزئی می‌تواند تحت نور خورشید آلاینده‌ها را تخریب کند [۳۹،۴۰]. گوپتا^۱ و همکارانش [۴۱]، کاتالیزور نوری $g-C_3N_4$ آلاییده شده با گوگرد به همراه اکسید روی (S^- C_3N_4/ZnO) را تهیه کردند. این کاتالیزور نوری تحت نور فرابنفش در مدت زمان 180° دقیقه و تحت نور مرئی در مدت 210° دقیقه به ترتیب 98% و 75% داروی سیپروفلوکسین^۲ را تخریب کرده است. وانگ^۳ و همکارانش [۴۲] یک کاتالیزور نوری بر پایه $g-C_3N_4$ دارای نقص نیتروژن و پرسولفات فعال شده^۴ تهیه کردند. این کاتالیزور نوری با ساختار لایه‌ای توانسته است آنتی‌بیوتیک آزترونام^۵ موجود در پساب‌های صنعتی را با راندمان 90% طی 20° دقیقه تخریب کند. طبق نتایج به دست آمده در این ساختار، الکترون‌های بیشتری توانسته‌اند از لایه سطحی کاتالیزور نوری به اطراف پرسولفات منتقل شوند.

در مجموع، $g-C_3N_4$ به دلیل ساختار لایه‌ای، فعالیت تحت نور مرئی و قابلیت اصلاح‌پذیری ساختاری، به عنوان کاتالیزور نوری کارآمد و زیست‌سازگار برای حذف آلاینده‌های رنگی و دارویی از پساب مطرح شده است. با این حال، این ماده محدودیت‌هایی مانند گستره جذب نور کم، توان اکسایش پایین، نرخ بالای

بازترکیب حامل‌های بار و سطح ویژه کم دارد که بر عملکرد آن تأثیر منفی دارد. به همین دلیل، طراحی ساختاری مناسب برای $g-C_3N_4$ مسیر مؤثری برای افزایش جذب نوری و کاهش بازترکیبی حامل‌های نوری به‌شمار می‌رود [۳۹]. در ادامه، مواد دیگری نظیر ترکیبات بر پایه یون بیسموت و چارچوب‌های آلی-فلزی بررسی خواهند شد.

۳.۳. کاتالیزورهای نوری بر پایه یون بیسموت

نیمه‌هادی‌های مبتنی بر یون بیسموت به عنوان کاندیدای نوظهور و امیدوارکننده‌ای برای تهیه کاتالیزورهای نوری فعال در محدوده نور مرئی مطرح شده‌اند. ساختار الکترونی منحصربه‌فرد این ترکیبات، با نوار ظرفیت متشکل از اوربیتال‌های آمیخته $O\ 2p$ و $Bi\ 6s$ ، آن‌ها را از نیمه‌هادی‌های مرسوم مانند TiO_2 که در آن نوار ظرفیت صرفاً متشکل از اوربیتال‌های $O\ 2p$ است، متمایز می‌سازد. بر اساس گزارش‌های موجود، پراکندگی مناسب اوربیتال $Bi\ 6s$ منجر به افزایش تحرک حامل‌های بار و کاهش گاف نواری می‌شود که این ویژگی باعث می‌شود اغلب ترکیبات بر پایه یون بیسموت دارای گاف نواری کمتر از $3/0$ الکترون ولت باشند. تاکنون، طیف وسیعی از ترکیبات بر پایه یون بیسموت از جمله: Bi_2O_3 ، $BiOX$ ($X = Cl, Br, BiVO_4, Bi_2MO_6$ ($M = Cr, Mo, W$))، $BiPO_4$ ، I ، $(BiO)_2CO_3$ سنتز و به عنوان کاتالیزور نوری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این ترکیبات به دلیل فعالیت بالا در نور مرئی و امکان تنظیم موقعیت نوارهای الکترونی، کاربردهای زیست‌محیطی مختلفی از جمله تخریب آلاینده‌های آلی در فاضلاب (مانند رنگ‌ها و داروها) دارند. با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد ترکیبات بر پایه یون بیسموت، پژوهش‌های اخیر بر بهینه‌سازی ترکیب و ساختار این مواد، مهندسی نوارهای انرژی، و طراحی ساختارهای ناهمگون کارآمد برای افزایش عملکرد کاتالیز نوری آن‌ها متمرکز شده‌اند [۴۳]. در این راستا،

۱. Gupta

۲. Ciprofloxacin

۳. Wang

۴. N-(C)₃ deficient CN (CNV0.8) activated PS system

۵. Aztreonam

فعالیت کاتالیزورهای نوری این ترکیبات برای تولید سوخت‌های پاک و تخریب آلاینده‌ها از پساب با استفاده از نور خورشید، لازم است که سطح انرژی نوار هدایت این ترکیبات بهینه شود [۴۶].

۴.۳. کاتالیزورهای نوری بر پایه چارچوب‌های آلی-فلزی

امروزه چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) و مشتقات آن‌ها به دلیل خواص فیزیک و شیمیایی منحصر به فرد خود، به عنوان مواد نوین اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند و به همین دلیل به کاتالیزورهای نوری کارآمد تبدیل شده‌اند. چارچوب‌های آلی-فلزی مواد متخلخل با مساحت سطحی بالایی هستند که از طریق پیوندهای کئوردیناسیونی میان خوشه‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های آلی تشکیل می‌شوند. این مواد دارای ساختاری بلوری و بسیار منظم هستند که شامل شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی بوده و باعث می‌شود که این ترکیبات پایداری حرارتی و مکانیکی بالایی داشته باشند. این ویژگی‌ها سبب شده است که MOFs در زمینه‌های مختلفی مانند کاتالیزور نوری، پزشکی، جذب، حسگرهای شیمیایی، نانومواد، بازیابی و ذخیره‌سازی گازها کاربرد مؤثری پیدا کنند [۳۴]. مشفق و همکاران [۴۷] یک کاتالیزور نوری آلی-فلزی (TMU-32) را به عنوان یک ترکیب مؤثر برای تخریب کاتالیز نوری داروی تتراسایکلین سنتز کردند. این کاتالیزور نوری در ۶۰ دقیقه تحت نور مرئی میزان ۹۶٪ از تتراسایکلین را تخریب کرده است. فعالیت کاتالیزور نوری بالای TMU-32 عمدتاً به دلیل سطح ویژه بزرگ آن است که برای جذب دارو و جداسازی حامل‌های نوری مناسب است. همچنین، وانگ و همکاران [۴۸] از یک چارچوب ایمیدازولی زئولیتی (ZIF-8) که به‌طور درجا بر روی سطح الیاف پلی‌پروپیلن (PP) اصلاح‌شده با دوپامین رشد داده شده بود، استفاده کردند. در این ساختار، نانوذرات TiO_2 اصلاح‌شده با نقاط کربنی (CDs) نیز به عنوان جزئی از فرایند رشد درجا به ZIF-8 افزوده شدند و منجر به تشکیل یک کامپوزیت $\text{CDs-TiO}_2/\text{ZIF-8}/\text{PP}$ شدند.

ژو^۱ و همکاران [۴۴] موفق شدند میکروکره‌های هسته/پوسته $\text{BiOCl}/\text{BiOBr}@ \text{Bi}_2\text{WO}_6$ (CBW) با ساختاری شبیه به گل ادریسی را تهیه کنند که در آن میکروکره‌های $\text{BiOCl}/\text{BiOBr}$ با نانوپوسته‌های نازک و عمودی Bi_2WO_6 پوشش داده شده‌اند. این کاتالیزورهای نوری کامپوزیتی سلسله‌مراتبی، به دلیل مساحت سطح ویژه بالا، توانایی جذب قابل توجهی نسبت به رنگ‌ها از خود نشان داده‌اند. کاتالیزورهای نوری CBW، به دلیل اثر هم‌افزایی جذب و تخریب کاتالیز نوری، عملکرد بهتری در حذف رودامین بی از خود نشان داده‌اند. بر اساس نتایج تجربی، نمونه CBW-3 که در آن نسبت $\text{W}:\text{Cl}:\text{Br}$ برابر با ۱:۳:۱ بوده است، توانسته ۹۱٪ از رودامین بی را در مدت زمان ۹۰ دقیقه تخریب کند و سرعت فرآیند را به میزان قابل توجهی افزایش دهد. صمدی و همکاران [۴۵] نانولوله‌های ZnO تزئین‌شده با نانوصفحات BiOBr و BiOI را با استفاده از روش رسوب‌دهی شیمیایی در pH های مختلف سنتز کردند. نتایج حاکی از آن بود که ZnO/BiOI تهیه شده در شرایط خنثی و ZnO/BiOBr تهیه شده در شرایط بازی، فعالیت کاتالیز نوری بالاتری برای تخریب تتراسایکلین تحت تابش نور UV نشان دادند. ثابت‌های نرخ تخریب کاتالیز نوری (k) برای ZnO/BiOI و ZnO/BiOBr به ترتیب حدود $7/4$ و $7/1 \text{ min}^{-1}$ بوده است که این مقادیر نسبت به نانولوله‌های ZnO خالص بالاتر بوده است ($4/3 \text{ min}^{-1}$ گزارش شده است) [۴۵].

به طور کلی، با توجه به مزایای ترکیبات بر پایه یون بیسموت در محدوده نور مرئی، استفاده از این ترکیبات به‌ویژه در طراحی سامانه‌های ترکیبی با سایر نیمه‌هادی‌ها، می‌تواند رویکردی مؤثر در مواجهه با چالش‌های کاربرد صنعتی کاتالیزورهای نوری داشته باشد. علی‌رغم مزایای زیاد ترکیبات بر پایه یون بیسموت، پتانسیل نوار هدایت بسیاری از این ترکیبات مثبت‌تر از پتانسیل واکنش تبدیل اکسیژن مولکولی به رادیکال سوپراکسید است که این موضوع توانایی آن‌ها را برای انجام واکنش‌هایی همچون فعال‌سازی اکسیژن مولکولی، شکاف آب برای تولید هیدروژن، کاهش کربن دی‌اکسید، تثبیت نیتروژن، تولید ترکیبات آلی و کاربردهای دیگر، محدود می‌کند. از این‌رو، به منظور بهتر شدن

۱. Xu

۲. Metal-Organic Frameworks (MOFs)

جدول ۱. کاتالیزورهای نوری رایج برای تخریب آلاینده‌های رنگی

و دارویی از پساب‌های صنعتی

مرجع	تخریب درصد	نوع آلاینده	روش سنتز	کاتالیزور نوری
[۵۰]	۱۰۰٪ (۱۰ دقیقه)	تتراسایکلین	سلوترمال	S-Bi ₄ O ₅ I ₂ /CN
[۵۱]	۹۴/۵٪ (۱۲۰ دقیقه)	رنگ سیاه راکتیو ۵	هیدروترمال	AgFeO ₂ /g-C ₃ N ₄ /RGO
[۵۲]	۹۵/۶٪ (۶۰ دقیقه)	رودامین بی	هیدروترمال و رسوب-دهی	BiOBr/WS ₂
[۵۳]	۱۰۰٪ (۳۰ دقیقه)	افلوکسازین	هیدروترمال	Pd/MXOF
[۵۴]	۹۸٪ (۱۸۰ دقیقه)	سیپروفلوکساسین	هیدروترمال	ZnO/Bi ₃ TaO ₇
[۵۵]	۹۷٪ (۱۸۰ دقیقه)	متیلن بلو	کلسینه کردن	ZnO/g-C ₃ N ₄
[۵۶]	۸۷٪ ۸۰٪ (۵۰ دقیقه)	بنفش کریستالی آبی ویکتوریا	همرسوبی	PO@ZIF-8
[۵۷]	۹۵/۷۶٪ ۱۲۰ دقیقه	دوکسی سیلین هیدروکلراید	هیدروترمال و کلسینه کردن	α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂
[۵۸]	۹۹/۷۴٪ (۶ دقیقه)	رودامین بی	هیدروترمال	BiTi ₅ NbO ₁₄ /BiOCl
[۵۹]	۸۹/۳٪ (۶۰ دقیقه)	تتراسایکلین	هیدروترمال	BiPO ₄ /Bi ₂ Fe ₄ O ₉

بررسی‌های ساختاری و عملکردی این کامپوزیت نشان داد که نانوکاتالیزورهای ناهمگون به‌طور مؤثر بر سطح خارجی الیاف PP بارگذاری شده و تخریب رنگ آنیونی کنگو رد^۱ (CR) را تحت تابش نور مرئی تسهیل کرده‌اند. میزان تخریب این رنگ پس از ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه به ترتیب ۹۹/۱٪ و ۹۹/۶٪ بوده است. علاوه بر این، کارایی کاتالیزور نوری پس از پنج مرتبه استفاده مجدد، همچنان حدود ۸۵٪ حفظ شده است. نتایج این مطالعات نشان‌دهنده پتانسیل بالای MOFs و مشتقات آن‌ها در توسعه

کاتالیزورهای نوری کارآمد برای حذف آلاینده‌های آلی و دارویی از محیط‌های آبی است.

مطالعات نشان می‌دهند MOFها به دلیل ساختار منحصر به فرد خود، پتانسیل بالایی در تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌های رنگی و دارویی از پساب دارند، اما نمونه‌های خالص آن‌ها به‌واسطه پاسخ نوری محدود، تحرک پایین بار و ناپایداری، عملکرد مطلوبی نشان نمی‌دهند. ساخت کامپوزیت‌های MOF با دیگر ترکیبات و بهره‌گیری از اثرات هم‌افزایی می‌تواند این ضعف‌ها را جبران کرده و کارایی کاتالیزور نوری را با بهبود جذب نور، جداسازی بار و افزایش مکان‌های فعال افزایش دهد [۴۹].

در مجموع، هر دسته از این کاتالیزورهای نوری مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند که با بهبود ساختار و ترکیب‌بندی، می‌توان کارایی آن‌ها را در کاربردهای صنعتی افزایش داد. در جدول ۱، برخی از جدیدترین کاتالیزورهای نوری بر پایه اکسید فلزی، ترکیبات کربن نیتريد گرافیتی، مواد حاوی یون بیسموت و چارچوب‌های فلزی-آلی که برای تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌های دارویی و آلی در پساب‌های صنعتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، خلاصه شده است.

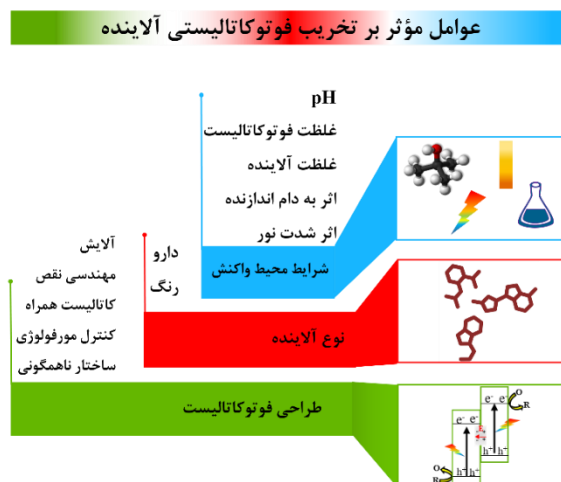
با توجه به اهمیت حیاتی ساختار و ترکیب کاتالیزورهای نوری در بهبود کارایی تخریب آلاینده‌ها، در بخش بعدی به بررسی عوامل مؤثر بر فعالیت کاتالیزورهای نوری پرداخته خواهد شد. این عوامل شامل عوامل محیطی، ویژگی‌های نوع آلاینده و رویکردهای طراحی کاتالیزورهای نوری است که نقش کلیدی و تعیین‌کننده‌ای در بهبود بازده فرایندهای کاتالیز نوری ایفا می‌کنند.

۴. عوامل مؤثر بر تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌ها

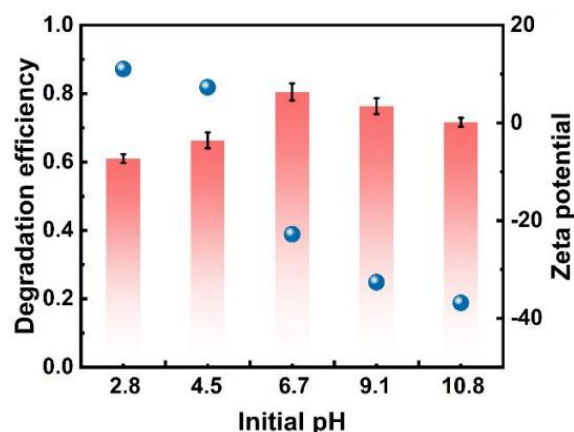
به طور کلی، عوامل محیطی مختلف، نوع آلاینده و طراحی کاتالیزور نوری بر عملکرد یک کاتالیزور نوری اثر می‌گذارند (شکل ۶). در عمل، کنترل این پارامترها برای طراحی یک کاتالیزور نوری آرمانی با راندمان بالا امری ضروری به شمار می‌رود [۶۰، ۶۱]. در ادامه به بررسی هر یک از این عوامل می‌پردازیم.

۴.۱.۱. اثر pH

یکی از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌های آلی، pH محلول است، زیرا واکنش‌های کاتالیزورهای نوری نسبت به تغییرات pH بسیار حساس هستند. علاوه بر این، با توجه به تغییرپذیری pH در فاضلاب‌های صنعتی، بررسی اثر آن بر عملکرد کاتالیز نوری امری ضروری به شمار می‌رود. pH محلول می‌تواند از طریق تأثیر بر خواص سطحی کاتالیزور، تجزیه اکسیدکننده‌ها (مانند پرسولفات‌ها، O_3 و H_2O_2) و تغییر ساختاری آلاینده‌های هدف، عملکرد فرایند کاتالیز نوری را تحت تأثیر قرار دهد. pH واکنش با کنترل بار سطحی کاتالیزور نوری و آلاینده، نقش مهمی در میزان جذب آلاینده‌ها بر سطح ایفا می‌کند. برای ارزیابی این اثر، اندازه‌گیری نقطه بار صفر^۲ (pH_{pzc}) ضروری است، چون در pH کمتر از pH_{pzc} ، سطح کاتالیزور نوری دارای بار مثبت و در pH بالاتر از آن، دارای بار منفی خواهد بود [۶۱]. بررسی تأثیر pH بر تخریب کاتالیز نوری سیپروفلوکساسین در حضور کاتالیزور نوری نانوبلورهای آلیاژی پالادیم-مس بر روی نانوصفحات کربن نیتريد ($Pd_{0.5}Cu_{0.5}/CN$) نشان داده است که تغییرات pH می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر میزان حذف آلاینده داشته باشد (شکل ۷) [۶۲]. به عنوان یک ترکیب آمفوتری، بسته به شرایط اسیدی یا بازی محیط، سیپروفلوکساسین (CIP) در شکل‌های کاتیونی (CIP^+) و آنیونی (CIP^-) وجود دارد و این تغییرات، برهم‌کنش آن با سطح کاتالیزور را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مطالعات پتانسیل زتا نشان می‌دهد که با افزایش pH، بار سطحی کاتالیزور به سمت منفی شدن تمایل دارد. در pHهای پایین، بار مثبت سطح کاتالیزور منجر به دافعه الکترواستاتیکی با CIP^+ و کاهش کارایی حذف می‌شود، درحالی‌که در pHهای بالا، دافعه بین سطح منفی کاتالیزور و CIP^- نیز می‌تواند کاهش راندمان را به دنبال داشته باشد. بنابراین، تعیین pH بهینه نقش کلیدی در بهبود عملکرد سامانه‌های کاتالیز نوری ایفا می‌کند.



شکل ۶. طرح‌واره‌ای از عوامل مؤثر بر تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌ها از پساب صنعتی شامل: شرایط محیط واکنش (pH، غلظت کاتالیزور نوری و آلاینده، اثر به دام اندازی و شدت نور)، نوع آلاینده (دارو و رنگ) و طراحی کاتالیزور نوری (آلیش، مهندسی نقص، کاتالیزور کمکی، کنترل ریخت‌شناسی و ساختار ناهمگونی) که همگی بر عملکرد و راندمان تخریب آلاینده تأثیرگذار هستند.



شکل ۷. اثر pH اولیه بر تخریب کاتالیز نوری سیپروفلوکساسین در حضور کاتالیزور نوری $Pd_{0.5}Cu_{0.5}/CN$. بیشینه راندمان در pH حدود ۶/۷ مشاهده شد که ناشی از برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین سطح کاتالیزور نوری و گونه‌های یونی سیپروفلوکساسین است [۶۲].

۴.۱. عوامل محیطی

عوامل محیطی مختلفی که بر عملکرد یک کاتالیزور نوری می‌گذارند عبارت‌اند از: pH، غلظت کاتالیزور نوری، غلظت آلاینده، عوامل به دام‌اندازنده^۱ و شدت نور [۱۳، ۱۴].

۱. Scavengers

۲. pH point zero charge (pHPZC)

۴. ۲.۱. اثر غلظت کاتالیزور نوری و غلظت آلاینده

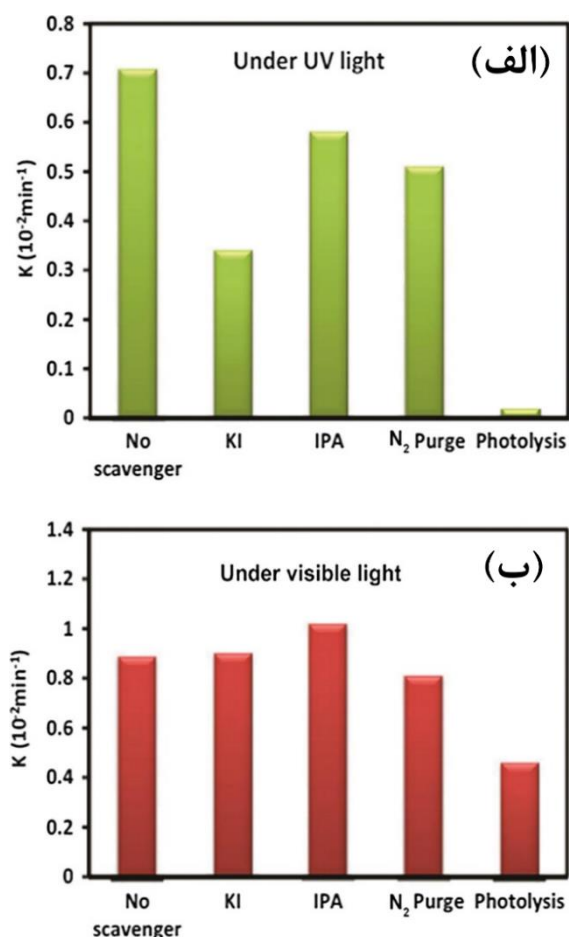
غلظت کاتالیزور نوری یکی دیگر از پارامترهای کلیدی تأثیرگذار بر عملکرد فرایند کاتالیز نوری محسوب می‌شود. بهینه‌سازی مقدار آن در طول واکنش، برای جلوگیری از مصرف بیش از حد و غیرضروری کاتالیزور نوری، امری ضروری است. دستیابی به حداکثر بازده با حداقل میزان کاتالیزور نوری، شرطی اساسی برای اقتصادی بودن فرایند کاتالیز نوری است. افزایش غلظت کاتالیزور نوری به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی و تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل و سایر گونه‌های فعال اکسیژن در ابتدا منجر به بهبود عملکرد واکنش کاتالیز نوری می‌شود که نقشی اساسی در تخریب آلاینده‌های آلی دارد. با این حال، استفاده بیش از حد کاتالیزور نوری می‌تواند اثری منفی بر بازده واکنش داشته باشد. این کاهش بازده عمدتاً به دلیل عواملی مانند تجمع نانوذرات، کاهش سطح فعال در معرض نور، و محدود شدن نفوذ نور به محیط واکنش رخ می‌دهد. لی^۱ و همکاران [۶۳] در سال ۲۰۲۵ یک کاتالیزور نوری با نام MIL-88A(Fe)/Ti₃C₂/MoO₃(MTO) سنتز کرده و عملکرد آن را در تخریب کاتالیز نوری تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که افزایش مقدار کاتالیزور نوری به بهبود تدریجی کارایی تخریب آلاینده‌ها منجر می‌شود (شکل ۸ الف). این افزایش کارایی عمدتاً به دلیل فراهم شدن سایت‌های فعال بیشتر، که جذب آلاینده را تسهیل کرده و سرعت واکنش سطحی را افزایش می‌دهد، مربوط می‌شود. همچنین، افزایش مقدار کاتالیزور نوری با افزایش سطح تماس میان واکنش‌دهنده‌ها و کاتالیزور نوری، برهم‌کنش بین آن‌ها را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، مقدار بیشتر کاتالیزور نوری منجر به تولید تعداد بیشتری از جفت‌های الکترون-حفره شده و در نتیجه بازده واکنش کاتالیز نوری را افزایش می‌دهد. یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار بر کارایی فرایند تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌های آلی، غلظت آلاینده است. در اغلب مطالعات کاتالیز نوری، غلظت آلاینده‌های آلی برای شبیه‌سازی شرایط واقعی فاضلاب صنعتی در محدوده ppm

۱۰-۲۰۰ انتخاب می‌شود. افزایش غلظت این آلاینده‌ها، به‌ویژه رنگ‌ها، در ابتدا منجر به بهبود کارایی تخریب کاتالیز نوری می‌شود، اما پس از عبور از مقدار بحرانی معینی، این کارایی کاهش می‌یابد. این پدیده به جذب و پراکندگی نور توسط مولکول‌های رنگ نسبت داده می‌شود که از رسیدن پرتوهای فرابنفش-مرئی به سطح کاتالیزور نوری جلوگیری می‌کند. افزون بر این، افزایش غلظت آلاینده موجب اشباع سایت‌های فعال سطحی و انسداد منافذ کاتالیزور نوری شده که در نتیجه آن، میزان فوتون‌های جذب‌شده کاهش می‌یابد. افت میزان فوتون‌های جذب‌شده، تولید گونه‌های فعال اکسیژن را محدود کرده و در نهایت بازده تخریب کاتالیز نوری آلاینده‌های آلی را کاهش می‌دهد. به منظور تأیید این روند، لیو^۲ و همکاران [۶۴] در سال ۲۰۲۵، اثر غلظت رنگ را بر تخریب کاتالیز نوری متیلن بلو در حضور کاتالیزور نوری Cr-ZnO/N-CQDs بررسی کردند. نتایج نشان داد که با افزایش تدریجی غلظت اولیه متیلن بلو، میزان تخریب کاتالیز نوری کاهش می‌یابد و بیشترین میزان تخریب (۹۸/۷۵٪) در غلظت ۵ mg/L (شکل ۸ ب) به دست آمده است. این رفتار را می‌توان به تعداد محدود سایت‌های فعال کاتالیزور نوری نسبت داد، به‌گونه‌ای که در غلظت‌های پایین‌تر متیلن بلو، مولکول‌های بیشتری از محلول حذف شده و در نتیجه، نرخ تخریب افزایش می‌یابد. در مقابل، در غلظت‌های بالاتر، نسبت مولکول‌های تخریب‌شده کاهش یافته و متعاقباً نرخ حذف کمتر می‌شود. شکل ۸ ج، نمودار جنبشی مرتبه اول متناظر را نمایش می‌دهد که در آن، مقدار حداکثری ثابت سرعت تخریب متیلن بلو برابر با 0.366 min^{-1} تعیین شده است.

بنابراین، تعیین غلظت بهینه کاتالیزور نوری و آلاینده، برای دستیابی به بازده بالا و عملکرد اقتصادی فرایند کاتالیز نوری امری ضروری به شمار می‌رود.

۱. Li

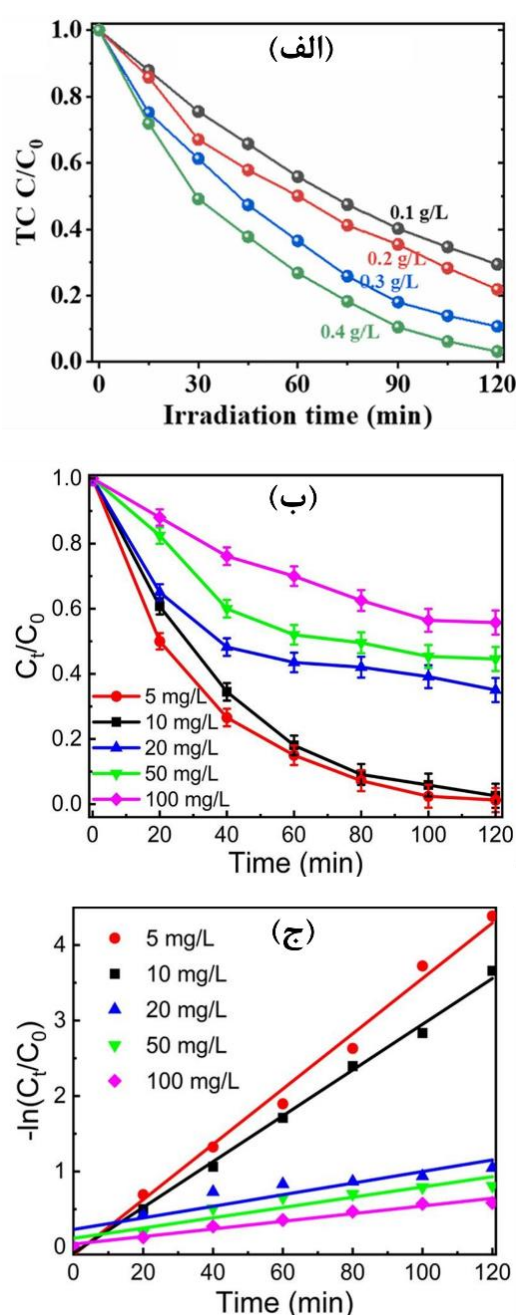
۲. Liu



شکل ۹. مقایسه ثابت‌های سرعت تخریب متیلن بلو در حضور به‌دام‌اندازه‌های مختلف بر سطح کاتالیزور نوری Ag/ZnO/3DG تحت تابش (الف) نور فرابنفش و (ب) نور مرئی [۶۵]. کاهش محسوس سرعت واکنش در حضور KI، IPA و N_2 نشان می‌دهد که رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ ، حفره‌ها و $\cdot\text{O}_2^-$ نقش کلیدی در سازوکار تخریب کاتالیز نوری ایفا می‌کنند.

۴.۳.۱. اثر به‌دام‌اندازی

به منظور بررسی نقش گونه‌های فعال کاتالیزور نوری، به دام‌اندازه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. به دام‌انداز یک عامل شیمیایی است که می‌تواند برای از بین بردن محصولات ناخواسته یا ناخالصی‌هایی مانند اکسیژن استفاده شود تا از هرگونه واکنش نامطلوب که ممکن است مانع از انجام واکنش کاتالیزور نوری شود، جلوگیری کند. معمول‌ترین به‌دام‌اندازه‌ها که برای مطالعه عملکرد کاتالیز نوری استفاده می‌شوند عبارتند از: ۱،۴-بنزوکینون^۱ برای به‌دام انداختن رادیکال‌های $\cdot\text{O}_2^-$ ،



شکل ۸. (الف) تأثیر مقادیر مختلف کاتالیزور نوری MTO بر تخریب تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی. افزایش غلظت کاتالیزور نوری تا 0.4 g/L باعث بهبود بازده واکنش به دلیل افزایش سایت‌های فعال می‌شود [۶۳]. (ب) بررسی تأثیر غلظت اولیه متیلن بلو بر بازده تخریب آن در حضور کاتالیزور نوری Cr-ZnO/N-CQDs . بیشترین بازده تخریب در غلظت 5 mg/L مشاهده شد و (ج) نمودار جنبشی مرتبه اول مربوط به تخریب متیلن بلو با غلظت 5 mg/L در حضور کاتالیزور نوری Cr-ZnO/N-CQDs با بیشینه ثابت سرعت معادل 0.0366 min^{-1} گزارش شده است [۶۴].

۱. 1,4-benzoquinone (BQ)

۴.۱.۴. اثر شدت نور

مدت زمان تابش، طول موج و شدت نور از دیگر عوامل کلیدی تأثیرگذار بر سرعت واکنش کاتالیز نوری و بازده کوانتومی محسوب می‌شوند. افزایش شدت نور با افزایش احتمال تحریک و تولید جفت الکترون-حفره، می‌تواند نرخ تخریب کاتالیز نوری را بهبود بخشد. در شدت‌های پایین‌تر، باز ترکیب سریع‌تر جفت الکترون-حفره موجب کاهش تولید رادیکال‌های فعال و در نتیجه، کاهش کارایی فرایند کاتالیز نوری می‌شود. از این‌رو، یک کاتالیزور نوری کارآمد باید توانایی جذب نور مرئی را داشته باشد. برخی از نیمه‌هادی‌های متداول نظیر SnO_2 ، ZnO ، TiO_2 و Ag_2WO_4 و غیره به دلیل گاف نواری وسیع خود عمدتاً در ناحیه فرابنفش فعال بوده و تنها قادر به جذب حدود ۵٪ از نور مرئی هستند. در سال‌های اخیر، توجه پژوهشگران به سمت بهره‌گیری از نور مرئی برای توسعه فرایندهای کاتالیز نوری کم‌هزینه معطوف شده است. با این‌حال، اغلب کاتالیزورهای نوری با گاف نواری وسیع، توانایی جذب مؤثر نور مرئی و مادون قرمز را ندارند. در مقابل، برخی مواد نظیر AgAlO_2 ، BiOI ، BiVO_4 ، Bi_2WO_6 ، Ag_2S و غیره عملکرد مناسبی در نور مرئی از خود نشان داده‌اند [۶۱]. بنابراین، اصلاح انرژی گاف نواری راهکاری ضروری برای بهبود بازده فرایندهای کاتالیز نوری محسوب می‌شود. مطالعات اخیر به بررسی طراحی ساختار و بهینه‌سازی کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی برای بهبود جذب نور و انتقال بار پرداخته‌اند [۶۶].

در نتیجه، برای دستیابی به فعالیت کاتالیز نوری بالا در یک نیمه‌هادی، لازم است تمامی عوامل محیطی به‌دقت کنترل و بهینه‌سازی شوند که این امر با بررسی شرایط مختلف امکان‌پذیر است. یکی دیگر از عوامل مؤثر بر عملکرد واکنش کاتالیز نوری، نوع آلاینده و گروه‌های عامل آن است که می‌تواند به‌طور

ترشیوبوتیل^۱، متانول^۲ و ۲-پروپانول^۳ برای به دام انداختن $\bullet\text{OH}$ ، نقره نیترات^۴ و دی‌متیل سولفوکسید^۵ برای به دام انداختن e^- ، آمونیوم اگزالات^۶ و دی‌سدیم اتیلن‌دی‌آمین تتراسات^۷ برای به دام انداختن حفره‌ها [۶۱]. مشفق و همکاران [۶۵]، تأثیر حضور به دام اندازه‌ها و عبور گاز N_2 را بر مقادیر ثابت سرعت (k) تخریب متیلن بلو در شبکه Ag/ZnO/3DG تحت تابش نور فرابنفش و مرئی نشان دادند (شکل‌های ۹. الف و ب). در شکل ۹. الف، مشاهده می‌شود که نرخ تخریب کاتالیز نوری متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش در حضور ایزوپروپانول (IPA) کاهش می‌یابد.

از آنجایی که IPA به‌عنوان یک به دام اندازه رادیکال $\bullet\text{OH}$ است، می‌توان نتیجه گرفت که گونه‌های $\bullet\text{OH}$ تولیدشده از طریق اکسایش آب توسط حفره‌ها، نقش کلیدی در واکنش تخریب کاتالیز نوری متیلن بلو در حضور Ag/ZnO/3DG دارند. علاوه بر این، افزودن پتاسیم یدید (KI)، که هر دو گونه $\bullet\text{OH}$ و حفره‌ها را به دام می‌اندازد، منجر به کاهش شدید ثابت سرعت شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در فرایند تخریب کاتالیز نوری، نه تنها رادیکال‌های هیدروکسیل بلکه حفره‌ها نیز نقش مؤثری ایفا می‌کنند. همچنین، برای بررسی نقش گونه‌های رادیکال سوپراکسید (O_2^-) که از واکنش الکترون‌های تولید شده با نور با اکسیژن محلول تشکیل می‌شوند، مقدار ثابت سرعت تخریب کاتالیز نوری در شرایط عبور گاز N_2 و حذف اکسیژن محلول اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با حذف اکسیژن، بازده کاتالیزور نوری کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده نقش حیاتی این گونه در واکنش تخریب کاتالیز نوری متیلن بلو است.

در نتیجه، استفاده از به‌دام‌اندازه‌ها درک دقیق‌تری از سازوکار کاتالیز نوری فراهم می‌کند و نقش کلیدی گونه‌های فعال مختلف را در فرایند تخریب آلاینده را به‌روشنی آشکار می‌سازد.

۱. Tert-butanol (t-BuOH)

۲. Methanol

۳. 2-propanol (IPA)

۴. AgNO_3

۵. Dimethyl Sulfoxide (DMSO)

۶. Ammonium Oxalate (AO)

۷. Disodium Ethylenediaminetetraacetate (EDTA-2Na)

قابل توجهی بر مسیرهای واکنش، بازده تخریب و انتخاب‌پذیری فرآیند تأثیر بگذارد.

۲.۴. نوع آلاینده

به‌طور کلی، حضور گروه‌های عاملی متنوع و ساختارهای شیمیایی مختلف در آلاینده‌های رنگی، امکان برهم‌کنش آنها با سطح کاتالیزور نوری را از طریق سازوکارهای گوناگون فراهم می‌کند. این ترکیبات بر اساس ویژگی‌های شیمیایی خود در گروه‌های مختلفی از جمله رنگ‌های اسیدی^۱، بازی^۲، واکنشی^۳، مستقیم^۴، دندان‌ای^۵، پخش شونده^۶، حلالی^۷ و خمی^۸ طبقه‌بندی می‌شوند. در میان این رنگ‌ها، متیلن بلو و رودامین بی به‌عنوان رنگ‌های کاتیونی و متیل نارنجی به‌عنوان یک رنگ آنیونی شناخته می‌شوند [۶۷]. بنابراین، جذب رنگ‌ها بر سطح کاتالیزور نوری تحت تأثیر ساختار شیمیایی و بار سطحی آن قرار دارد که این ویژگی‌ها را می‌توان از طریق اندازه‌گیری پتانسیل زتا ارزیابی کرد. برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای شیمیایی میان رنگ و کاتالیزور نوری نقش کلیدی در کارایی و نرخ تخریب کاتالیز نوری ایفا می‌کنند. علاوه بر رنگ‌ها، ترکیبات دارویی مختلف مانند آنتی‌بیوتیک‌های سولفونامید^۹، کینولون^{۱۰}، تتراسایکلین^{۱۱} و سفالوسپورین^{۱۲} به دلیل ساختار پیچیده و پایداری شیمیایی متفاوت، مسیرهای متفاوتی را در تخریب کاتالیز نوری آلاینده طی می‌کنند. رادیکال‌های فعال اکسیژن قادر به شکستن پیوندهای خاصی در این ترکیبات هستند. به‌عنوان مثال، در سولفامتوکسازول^{۱۳}، پیوند S-N و حلقه اکسازول^{۱۴} مستعد شکسته شدن توسط رادیکال $\bullet\text{O}_2^-$ و سایر گونه‌های فعال

اکسیژن هستند. همچنین، فرآیندهای هیدروکسیلاسیون حلقه بنزنی و گروه‌های عاملی متصل به آن نقش مهمی در مسیرهای تخریب دارند. علاوه بر این، در ترکیبات کینولونی، جایگزینی فلئور با گروه هیدروکسیل و حمله به گروه پیرازین^{۱۵} از مسیرهای اصلی تخریب محسوب می‌شوند و در تتراسایکلین‌ها، حمله به پیوند دوگانه C=C و فرآیند هیدراسیون تحت تأثیر گونه‌های فعال اکسیژن نقش مهمی در تجزیه ساختار دارند [۴۶].

در مجموع، ماهیت شیمیایی آلاینده‌ها از جمله ساختار مولکولی، گروه‌های عاملی و بار سطحی آنها، نقش مهمی در سازوکار تخریب آلاینده، نوع برهم‌کنش آلاینده با کاتالیزور نوری و مسیرهای تخریب نهایی ایفا می‌کند. از این رو، شناخت دقیق نوع آلاینده گامی ضروری برای طراحی مؤثر فرآیندهای کاتالیز نوری محسوب می‌شود. با این وجود، برای دستیابی به عملکرد کاتالیز نوری مطلوب، طراحی و بهینه‌سازی ساختار نیمه‌های نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. در بخش‌های بعدی، چندین رویکرد اصلاحی مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۳.۴. طراحی کاتالیزور نوری

علاوه بر مزایای منحصر به فرد کاتالیزورهای نوری، استفاده از آنها ممکن است با چالش‌هایی از جمله سرعت بالای بازترکیبی الکترون و حفره، قابلیت کم جذب نور مرئی، ظرفیت کم جذب سطحی، کم بودن تعداد سایت‌های فعال و بازده پایین مهاجرت حامل‌های بار همراه باشد. تاکنون روش‌های مختلفی برای رفع این چالش‌ها استفاده شده است که عبارتند از:

۱. Acid
۲. Basic
۳. Reactive
۴. Direct
۵. Mordant
۶. Disperse
۷. Solvent
۸. Vat
۹. Sulfonamide
۱۰. Quinolone
۱۱. Tetracycline
۱۲. Cephalosporin
۱۳. Sulfamethoxazole
۱۴. Oxazole
۱۵. Piperazine

آلایش^۱، مهندسی نقص^۲، استفاده از کاتالیزور کمکی^۳، کنترل ریخت‌شناسی^۴ و ساخت پیوندهای ناهمگون^۵ [۶۸،۶۹]. در ادامه مروری بر هریک از این روش‌ها انجام شده است.

۱.۳.۴. آلایش

یکی از راهکارهای نسبتاً رایج برای کاهش بازترکیبی جفت الکترون-حفره، گسترش پاسخ کاتالیزور نوری در ناحیه نور مرئی و بهبود حساسیت نوری، آلایش است که شامل افزودن کاتیون‌های فلزی (فلزات خاکی کمیاب، فلزات واسطه، فلزات نجیب) و عناصر غیرفلزی (کربن، برم، گوگرد، فسفر، فلوئور و...) و افزودن همزمان فلز و نافلز به ساختار است [۶۹]. بر اساس نظریه نیمه‌هادی استاندارد، ترازهای انرژی ایجاد شده در داخل گاف نواری نیمه‌هادی به نوع ناخالصی وابسته‌اند. در صورتی که ناخالصی یک دهنده الکترون باشد، تراز انرژی جدیدی در نزدیکی نوار رسانش نیمه‌هادی ایجاد شده و در نتیجه، تراز فرمی (E_F) به سمت نوار رسانش جابه‌جا می‌شود (آلایش نوع n). در مقابل، اگر ناخالصی گیرنده الکترون باشد، تراز انرژی جدیدی در نزدیکی نوار ظرفیت ایجاد شده و تراز فرمی به سمت نوار ظرفیت جابه‌جا می‌شود (آلایش نوع p). در این شرایط، شکاف باند جدیدی که کوچک‌تر از شکاف باند اولیه است، از طریق حالت‌های القایی قابل محاسبه خواهد بود و در نهایت، پتانسیل شیمیایی یا تابع کار نیمه‌هادی را تنظیم می‌کند [۳۱]. لازم به ذکر است که میزان آلایش نقش کلیدی در عملکرد کاتالیزور نوری دارد، زیرا آلایش بیش از حد می‌تواند با تجمع فلز و ایجاد مراکز بازترکیبی، منجر به کاهش کارایی کاتالیزور نوری شود. به عنوان مثال، در آلایش فلزی، افزایش بیش از حد غلظت ناخالصی ممکن است منجر به تجمع فلز و کاهش اثربخشی فرایند کاتالیز نوری گردد [۷۲]. مشفق و همکاران [۷۳] با استفاده از روش الکتروریسی، نانوالیاف ZnO آلوده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) را تهیه

کردند و افزایش هفت برابری فعالیت کاتالیزور نوری را تحت تابش فرابنفش نسبت به نانوالیاف ZnO خالص مشاهده کردند که این امر به تأخیر در بازترکیب جفت الکترون-حفره نسبت داده شده است. بررسی فرایند تخریب کاتالیزور نوری متیلن بلو تحت تابش نور مرئی نشان داد، ثابت‌های سرعت واکنش برای نانوالیاف ZnO خالص برابر با 0.00286 min^{-1} و برای نانوالیاف ZnO آلوده با MWCNT برابر با 0.01445 min^{-1} است (شکل ۱۰).

لی^۶ و همکاران [۷۴] یک سامانه کاتالیز نوری دوکاره از طریق آلایش فسفر متخلخل با نانوصفحات کربن نیتريد گرافیتی (porous phosphorus-doped g-C₃N₄ nanosheet (PCN)) برای تولید کارآمد H₂O₂ و تخریب داروهای ضد التهابی غیراستروئیدی تهیه کردند. اتم‌های فسفر وارد شده در g-C₃N₄ به‌طور قابل توجهی استفاده از نور را بهبود بخشیده، ظرفیت جذب اکسیژن را افزایش داده و از بازترکیبی حامل‌های بار جلوگیری کرده‌اند، در نتیجه سبب بهبود عملکرد کاتالیز نوری شده است. با استفاده از این کاتالیزور نوری، داروی دیکلوفلاک^۷ در مدت ۴۰ دقیقه به میزان ۹۹/۴٪ تخریب شده است.

۲.۳.۴. مهندسی نقص

نواقص سطحی به‌عنوان مراکز فعال عمل کرده و می‌توانند نقش مهمی در بهبود جداسازی حامل‌های بار ایفا کنند. در بین این نواقص، جای خالی اکسیژن^۸ اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا نه تنها باعث افزایش جذب و فعال‌سازی مولکول‌ها می‌شود، بلکه به‌عنوان یکی از رایج‌ترین راهکارهای مهندسی نقص برای بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیزور نوری نیمه‌هادی و افزایش عملکرد آن شناخته می‌شود [۷۵].

۱. Doping

۲. Defect engineering

۳. Co-catalyst

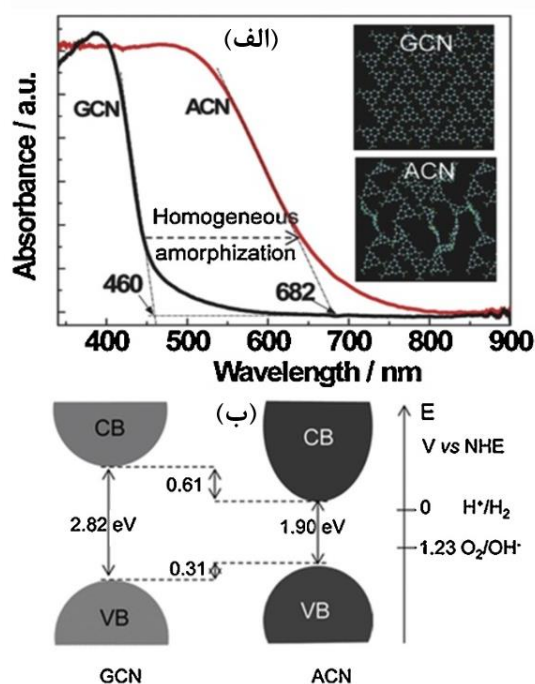
۴. Morphology regulation

۵. Heterojunction construction

۶. Li

۷. Diclofenac

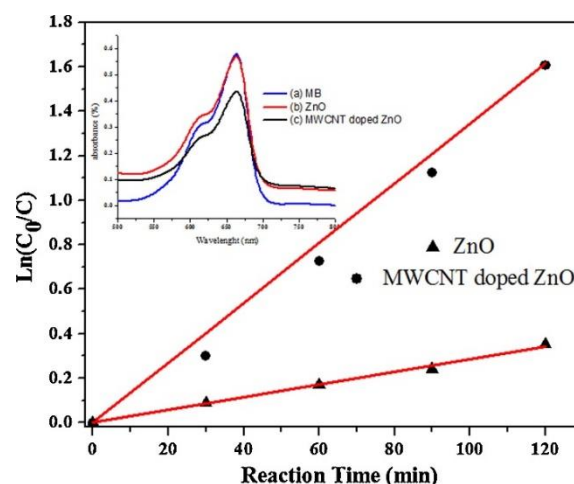
۸. Oxygen vacancy (OV)



شکل ۱۱. (الف) طیف UV-Vis نمونه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (GCN) و شکل آمورف آن (ACN) پس از عملیات حرارتی، همراه با طرح‌واره‌ای از ساختارهای بلوری GCN و ACN. انتقال لبه جذب به ناحیه مرئی نشان‌دهنده کاهش گاف نوری و بهبود جذب نوری در ACN است. (ب) نمودار ساختار نوری GCN و ACN. کاهش انرژی نوارهای رسانش و ظرفیت در ACN منجر به تسهیل جداسازی حامل‌های بار بدون تضعیف پتانسیل واکنش‌های اکسایش و کاهش می‌شود [۷۷].

۴.۳.۳. استفاده از کاتالیزور کمکی

بارگذاری کاتالیزور کمکی یکی دیگر از روش‌های مناسب برای افزایش عملکرد کاتالیز نوری نیمه‌هادی است. جفت شدن یک کاتالیزور کمکی مناسب به یک نیمه‌هادی می‌تواند توانایی جذب نور را افزایش دهد، جداسازی حامل‌های بار را بهبود بخشد، مکان‌های فعال بیشتری برای انجام واکنش فراهم سازد، سبب افزایش پایداری کاتالیزورهای نوری شود، انرژی فعال‌سازی واکنش (یا پتانسیل‌های الکتروشیمیایی) را کاهش دهد و سبب تسریع ترمودینامیک و جنبش واکنش شود [۷۷، ۷۸]. معتمدی ساد و همکاران [۷۹] تأثیر نانوخوشه‌های طلا (Au_9NCs) را بر عملکرد کاتالیز نوری تیتانیای مزوحفره عامل‌دار شده با گوگرد (SMTiO_2) در تخریب رنگ متیل نارنجی (MO) تحت تابش نور فرابنفش بررسی کردند.



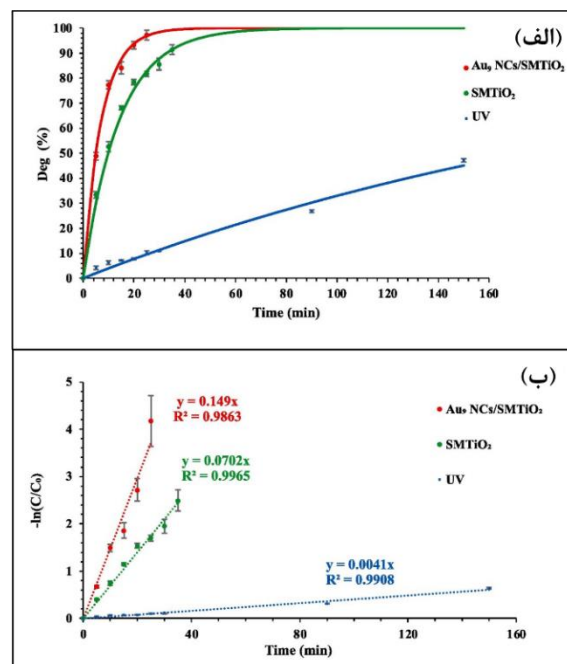
شکل ۱۰. نمودار جنبشی تخریب متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش بر روی نانوالیاف ZnO خالص و آلاینده‌شده با MWCNT، همراه با طیف‌های جذب نمونه‌ها پس از ۶۰ دقیقه نگهداری در تاریکی (نمای داخلی) [۷۳]. افزایش شیب منحنی در نمونه آلاینده نشان‌دهنده بهبود نرخ واکنش به دلیل کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و افزایش جذب نوری است.

علاوه بر این، مهندسی نقص در نیمه‌هادی‌ها می‌تواند منجر به تغییر در ساختار نوار انرژی و کاهش گاف نوری شود، که این امر به انتقال و جداسازی کارآمدتر حامل‌های بار کمک می‌کند [۷۶]. به عنوان نمونه، عملیات حرارتی تحت اتمسفر آرگون در دمای ۶۲۰ درجه سلسیوس می‌تواند پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های واندروالسی را تضعیف کرده و نظم دوربرد ساختار کریستالی کربن نیتريد گرافیتی را کاهش دهد، که این امر منجر به تشکیل فاز آمورف این ماده (ACN) می‌شود (شکل ۱۱. الف). این تغییر ساختاری با جابه‌جایی قرمز لبه جذب از ۴۶۰ به ۶۸۲ نانومتر، به طور موثر گاف نوری $\text{g-C}_3\text{N}_4$ را از ۲/۷ به ۱/۹ eV کاهش می‌دهد. همچنین، طیف‌سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس نشان می‌دهد که موقعیت نوار ظرفیت و نوار رسانش این ماده به ترتیب به ۰/۳۱ eV و ۰/۶۱ eV کاهش می‌یابند، بدون این‌که بر ملزومات ترمودینامیکی برای تولید اکسیژن و کاهش آب تأثیر بگذارند (شکل ۱۱. ب) [۷۷].

سرعت واکنش در حضور کاتالیزور نوری $\text{Au}_9\text{NCs/SMTiO}_2$ نشان‌دهنده فعالیت بالای این ماده در مقایسه با سایر شرایط است (شکل ۱۲.ب).

۴.۳.۴. کنترل ریخت‌شناسی

بازده کاتالیز نوری یک نیمه‌هادی، علاوه بر ویژگی‌های ذاتی آن، تحت تأثیر ساختار بلوری نیز قرار دارد. از آن‌جا که واکنش‌های کاتالیز نوری در مکان‌های فعال روی سطح نیمه‌هادی انجام می‌شوند، بهینه‌سازی ریخت‌شناسی و کنترل اندازه نانوساختارها می‌تواند کارایی آن را بهبود بخشد. برای افزایش تعداد سایت‌های فعال، نسبت وجوه بلوری و مساحت سطح نیمه‌هادی باید بهینه شود. به طور کلی، اثرات ساختاری بر فعالیت کاتالیزور نوری (مانند مقایسه فعالیت کاتالیز نوری نانوسیم‌های یک ماده با نانوبلورهای همان ماده) را می‌توان در قالب حساسیت ساختاری یا واکنش‌پذیری وابسته به وجه بلوری تبیین کرد. در نهایت، انرژی سطحی بالاتر را می‌توان با بهینه‌سازی دقیق شرایط سنتز به دست آورد [۱۴]. کاتالیزورهای نوری در قالب نانوساختارهای صفر، یک، دو و سه‌بعدی طراحی می‌شوند که هرکدام ویژگی‌های خاصی دارند. برای مثال، کربن نیتريد گرافیتی در شکل‌های مختلفی سنتز شده است: نقاط کوانتومی آن (صفر بعدی) توانایی جذب نور عالی دارند، نانومیل‌ها و نانوربانه‌های آن (یک بعدی) پراکندگی نور را بهبود می‌بخشند، نانولایه‌های آن (دو بعدی) مساحت سطح و جداسازی بار بهتری دارند و ساختارهای سه‌بعدی آن ظرفیت انتقال جرم بالا و قابلیت بازیافت آسان را نشان می‌دهند. روش‌های مختلفی مانند هیدروترمال، سل-ژل، لایه‌برداری فراصوتی و اسپارش حرارتی برای سنتز این ساختارها به کار می‌روند (شکل ۱۳) [۸۰]. ژو^۱ و همکاران [۸۱] یک کاتالیزور نوری با عنوان $2\text{D}/2\text{D Mo}_2\text{C/g-C}_3\text{N}_4$ را تهیه کردند. جفت‌شدگی الکترونی قوی بین نیروهای واندوالس در این ساختارهای دو بعدی، باعث انتقال الکترون‌ها در لایه‌های میانی و بهبود مهاجرت الکترون‌ها شده است. این کاتالیزور نوری ۹۷٪ تتراسایکلین را در ۶۰ دقیقه تخریب کرده است.

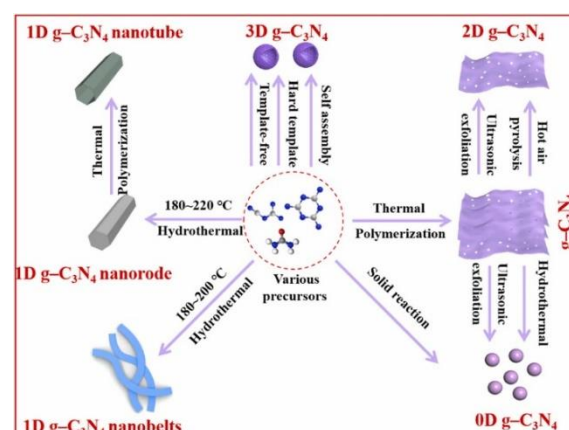


شکل ۱۲. (الف) بازده تخریب کاتالیز نوری رنگ متیل نارنجی (MO) در حضور کاتالیزورهای نوری SMTiO_2 و $\text{Au}_9\text{NCs/SMTiO}_2$ تحت تابش نور UV. حضور نانوخوشه‌های طلا با بهبود جذب نور و جداسازی حامل‌ها، موجب افزایش سرعت و بازده تخریب شده است. (ب) تحلیل جنبشی تخریب MO مطابق الگوی واکنش مرتبه اول در شرایط مختلف. ثابت سرعت واکنش برای $\text{Au}_9\text{NCs/SMTiO}_2$ به‌طور قابل توجهی بالاتر از SMTiO_2 و نور UV به تنهایی بوده که نشان‌دهنده فعالیت بالای کاتالیزور نوری بارگذاری‌شده در تسريع فرآیند تخریب رنگ است [۷۹].

طبق نتایج به دست آمده، در حضور کاتالیزور نوری $\text{Au}_9\text{NCs/SMTiO}_2$ ، رنگ محلول طی کمتر از ۲۵ دقیقه به‌طور کامل از بین رفته است، در حالی که این فرآیند برای SMTiO_2 حدود ۷۰ دقیقه انجام شده است. از سوی دیگر، در شرایطی که تنها از تابش فرابنفش استفاده شده است، تغییر محسوسی در رنگ محلول حتی پس از ۳ ساعت مشاهده نشده است. بنابراین، حضور نانوخوشه‌های طلا در ساختار SMTiO_2 تأثیر قابل توجهی در بهبود عملکرد کاتالیز نوری داشته است (شکل ۱۲.الف). علاوه بر این، تحلیل جنبشی فرآیند نشان داده است که داده‌های تجربی با یک واکنش مرتبه اول مطابقت داشته است. ثابت‌های سرعت واکنش برای $\text{Au}_9\text{NCs/SMTiO}_2$ ، نانوذرات SMTiO_2 و بدون کاتالیزور نوری به ترتیب min^{-1} ۰/۱۴۹، ۰/۰۷۰۲ و ۰/۰۰۴ محاسبه شده است. مقدار بالای ثابت

کاتالیزور نوری II مهاجرت می‌کند و حفره‌ها از VB کاتالیزور نوری II به VB نیمه‌رسانا I منتقل می‌شوند. در این ساختارها، الکترون‌ها و حفره‌ها در نوارهایی با انرژی پتانسیل کم جمع می‌شوند در نتیجه بازده واکنش‌های ردوکس، کاهش می‌یابد. در پیوند ناهمگون نوع III، شکاف نواری دو کاتالیزور نوری با هم همپوشانی ندارند و الکترون‌ها و حفره‌ها در هر کدام از کاتالیزورهای نوری، بدون انتقال بار باقی می‌مانند و هیچ گونه جدایش باری بین آن‌ها وجود نخواهد داشت. این ناهمگونی به دلیل داشتن چنین ساختار باندی، به ندرت گزارش شده است [۲۸].

پیوندهای ناهمگون طرح Z برای غلبه بر محدودیت پتانسیل اکسایش و کاهش کمتر سامانه‌های ناهمگون سنتی ساخته شده‌اند. مسیرهای حرکت حامل بار در پیوندهای ناهمگون طرح Z همگی شبیه حرف Z هستند و همه آن‌ها دارای CB و VB با انرژی پتانسیل مناسب برای واکنش‌های ردوکس هستند. سامانه‌های کاتالیز نوری طرح Z را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: (۱) طرح Z سنتی^۴ که به عنوان ناهمگونی فاز مایع^۵ نیز شناخته می‌شود، (۲) طرح Z تمام جامد^۶، و (۳) طرح Z مستقیم^۷ (شکل ۱۵) [۷۶]. در پیوندهای ناهمگون طرح Z سنتی (شکل ۱۵. الف)، محیط انتقال الکترون یک زوج ردوکس محلول یونی است. در حالت برانگیخته، الکترون‌های موجود در CB کاتالیزور نوری I یون‌های اکسید شده جفت یونیزه را کاهش می‌دهند تا یون‌های کاهش‌دهنده را تشکیل دهند و حفره‌های موجود در VB کاتالیزور نوری II، یون‌های کاهش‌یافته جفت یونیزاسیون را اکسید می‌کنند تا یون‌های اکسید کننده را تشکیل دهند. به این ترتیب انتقال الکترون حاصل می‌شود. حفره‌ها و الکترون‌های باقی مانده در VB و CB کاتالیزورهای نوری با پتانسیل ردوکس بهتر در واکنش‌های اکسایش و کاهش شرکت می‌کنند.

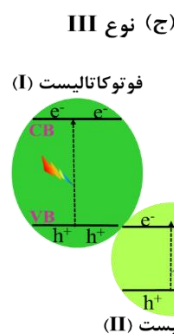
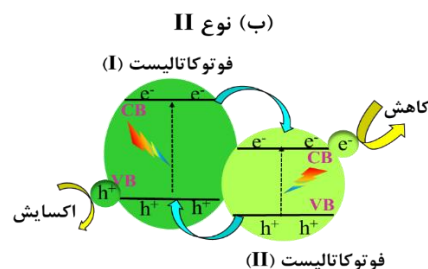
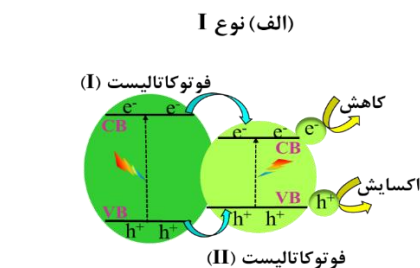
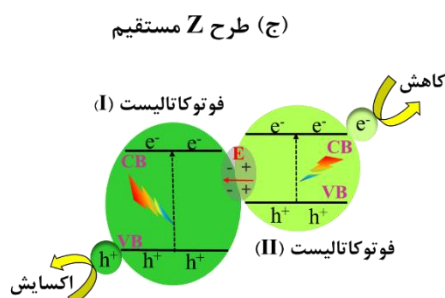
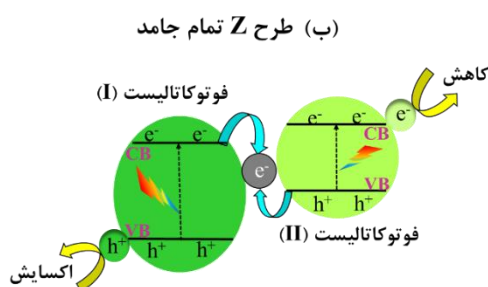
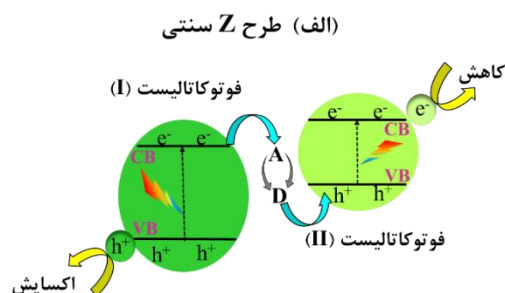


شکل ۱۳. طرح‌واره‌ای از روش‌های سنتز کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄) با ساختارهای صفر، یک، دو و سه‌بعدی. ساختارهای مختلف دارای ویژگی‌هایی چون افزایش مساحت سطح، بهبود جذب نور و تسهیل جداسازی حامل‌های بار هستند و به بهبود عملکرد کاتالیز نوری کمک می‌کنند [۸۰].

۵.۳.۴. ساخت پیوندهای ناهمگون

ساخت پیوندهای ناهمگون منجر به بهبود فرایند انتقال بار در فصل مشترک نیمه‌هادی‌ها و در نتیجه جداسازی بهتر حامل‌های بار می‌شود. پیوندهای ناهمگون به انواع مختلفی شامل: پیوندهای ناهمگون سنتی^۱ (نوع I)، نوع II و نوع III (شکل ۱۴)، پیوندهای ناهمگون طرح Z^۲ و پیوندهای ناهمگون طرح S^۳ تقسیم‌بندی می‌شوند. در پیوندهای ناهمگون نوع I، VB و CB کاتالیزور نوری I به ترتیب پایین‌تر و بالاتر از VB و CB کاتالیزور نوری II هستند. در نتیجه، الکترون‌ها و حفره‌ها، از CB و VB کاتالیزور نوری I به CB و VB کاتالیزور نوری II منتقل می‌شوند. در این ساختارها، از آنجایی که الکترون‌ها و حفره‌ها در نهایت در کاتالیزور نوری با شکاف نواری کوچک‌تر تجمع می‌یابند، احتمال بالایی برای بازترکیبی آن‌ها وجود دارد. در نتیجه این نوع ساختار، عملکرد کاتالیز نوری ضعیفی از خود نشان می‌دهد. در پیوند ناهمگون نوع II، VB و CB کاتالیزور نوری I هر دو بالاتر از VB و CB کاتالیزور نوری II هستند. بنابراین، الکترون‌ها از CB کاتالیزور نوری I به CB

۱. Conventional Heterojunctions
۲. Z-scheme
۳. S-scheme
۴. Traditional Z-scheme
۵. Liquid-phase heterojunction
۶. All-solid Z-scheme
۷. Direct Z-scheme



شکل ۱۴. سازوکار انتقال حامل‌های بار در پیوندهای ناهمگون: (الف) نوع I با تجمع حامل‌های بار در کاتالیزور نوری با گاف نوری کوچک‌تر و بازده پایین به دلیل بازترکیبی بالا، (ب) نوع II با مهاجرت الکترون و حفره به کاتالیزور نوری با پتانسیل ردوکس پایین و کاهش بازده واکنش‌های ردوکس و (ج) نوع III بدون انتقال یا جدایش بار بین کاتالیزورهای نوری.

توسعه این ساختارها به دلیل اثر پوششی نوری، وابستگی به دما و pH محلول و انتشار جفت یون محدود است. سامانه کاتالیز نوری با سازوکار طرح Z تمام جامد از یک حدواسط رسانا مثل فلز تشکیل شده است. توانایی انتقال بار خوب مواد رسانا منجر به افزایش سرعت انتقال حامل‌های بار می‌شود اما استفاده از نانوذرات فلزات گرانبها ممکن است مشکلاتی مانند اثرات پوششی ایجاد کنند که توسعه این ساختار را با محدودیت مواجه می‌سازد.

شکل ۱۵. طرح‌واره‌ای از انواع پیوندهای ناهمگون طرح Z: (الف) طرح Z سنتی با استفاده از جفت یون‌های ردوکس در فاز مایع، (ب) طرح Z تمام جامد با واسطه فلزی برای تسهیل انتقال بار و (ج) طرح Z مستقیم با انتقال بار کارآمد بدون واسطه. این ساختارها با حفظ پتانسیل‌های قوی ردوکس در CB و VB، موجب بهبود جداسازی حامل‌های بار و بهبود عملکرد کاتالیز نوری می‌شوند.

برای غلبه بر چالش‌های ذکرشده در ساختارهای طرح Z، فو^۱ و همکاران [۸۲] در سال ۲۰۱۹ ناهمگونی طرح S را پیشنهاد کردند. یک ناهمگونی طرح S از تماس نزدیک دو نیمه‌هادی تشکیل می‌شود، به گونه‌ای که CB و سطح فرمی کاتالیزور نوری کاهشی^۲ (نیمه‌هادی II) بالاتر از مقادیر متناظر در کاتالیزور نوری اکسایشی^۳ (نیمه‌هادی I) قرار می‌گیرد (شکل ۱۶. الف).

۱. Fu

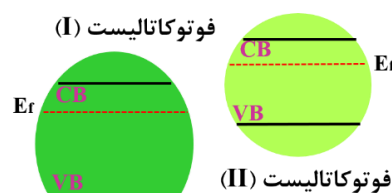
۲. Reduction Photocatalyst (RP)

۳. Oxidation Photocatalyst (OP)

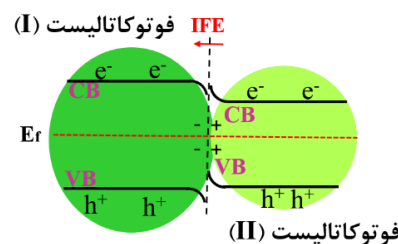
اگرچه در ابتدا تصور می‌شد که ناهمگونی‌های طرح S تنها از ترکیب دو نیمه‌هادی نوع n قابل تشکیل هستند، اما مطالعات اخیر نشان داده‌اند که این ساختارها می‌توانند از ترکیب‌های متنوع‌تری نیز ساخته شوند [۸۴]. درک جدیدتر از سازوکار این پیوندها نشان می‌دهد که در صورتی که تراز نوار رسانش و سطح فرمی نیمه‌هادی کاهشی به‌طور هم‌زمان بالاتر از مقادیر متناظر در نیمه‌هادی اکسایشی باشد، ساختار طرح S برقرار خواهد شد. بنابراین، کاتالیزورهای نوری اکسایشی و اکسایشی می‌توانند هرکدام از نوع n یا p باشند، مشروط بر آن‌که این شرط کلی برقرار باشد. بر این اساس، چهار حالت مختلف می‌تواند با این معیار مطابقت داشته باشند: n-p، p-p، n-n و p-n. که در آن حروف به‌ترتیب نشان‌دهنده نوع اکسایشی و کاهشی هستند. از میان این حالات، ساختار نوع چهارم (n-p) تاکنون به‌صورت تجربی نیز تأیید شده است [۸۴].

در بین روش‌های مختلف ارائه‌شده به‌منظور بهبود عملکرد کاتالیزورهای نوری در حذف آلاینده‌های رنگی و دارویی از پساب‌های صنعتی، ساخت پیوندهای ناهمگون به‌عنوان یکی از راهکارهای مؤثر، توجه بسیاری از پژوهشگران را در سطح جهانی به خود جلب کرده است. در همین راستا، چاهوان و همکاران [۸۵] یک ناهمگونی نوع II بر پایه بیوپچار باگاس نیشکر (SCB) و WS_2 لایه‌ای، نانوساختار (SCB/ WS_2) را از طریق مسیر واکنش فاز جامد سنتز کرده و عملکرد آن را در تخریب کاتالیزور نوری اکسی‌تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی بررسی کردند. کاتالیزور نوری سنتز شده در شرایط بهینه، راندمان ۹۲٪ را در تخریب اکسی‌تتراسایکلین نشان داد. سازوکار انتقال حامل‌های بار در این کاتالیزور نوری در شکل ۱۷. الف نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، نوار VB و CB در بیوپچار هر دو از نظر انرژی بالاتر از VB و CB در کاتالیزور نوری WS_2 هستند. به همین دلیل، الکترون‌ها از CB بیوپچار به CB کاتالیزور نوری WS_2 مهاجرت می‌کنند و حفره‌ها از VB کاتالیزور نوری WS_2 به VB بیوپچار منتقل می‌شوند. برای درک فرایند واکنش، آزمایش به دام اندازی رادیکال‌های فعال انجام شد.

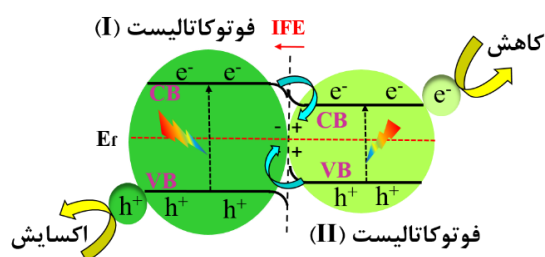
(الف) قبل از تماس



(ب) بعد از تماس



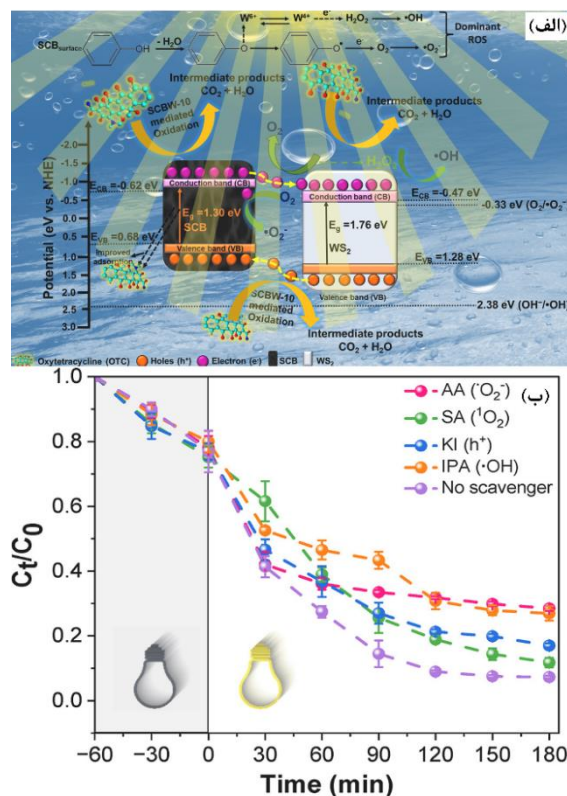
(ج) بعد از تابش نور



شکل ۱۶. طرح‌واره پیوند ناهمگون طرح S: (الف) پیش از تماس نیمه‌هادی‌ها با اختلاف در سطح فرمی، (ب) ایجاد میدان الکتریکی داخلی (IEF) و خمیدگی باند در مرز مشترک و هم سطح شدن ترازهای فرمی هر دو نیمه‌هادی پس از تماس و (ج) تحت تابش نور، تسهیل بازترکیبی حامل‌های با پتانسیل ردوکس ضعیف و حفظ الکترون‌ها و حفره‌ها با توانایی بالای اکسایش و کاهش جهت بهبود عملکرد کاتالیز نوری.

در فصل مشترک، مهاجرت الکترون‌ها یک میدان الکتریکی داخلی (IEF) ایجاد می‌کند که منجر به خمیدگی رو به بالا در ترازهای انرژی نیمه‌هادی II و خمیدگی رو به پایین در نیمه‌هادی I می‌شود (شکل ۱۶. ب). تحت تابش نور، میدان الکتریکی داخلی، خمیدگی ترازها و هم سطح شدن فرمی هر دو نیمه‌هادی، بازترکیب شدن حامل‌های بار با قابلیت‌های ردوکس ضعیف را تسهیل می‌کنند. در نتیجه، حامل‌های بار باقی‌مانده که دارای توانایی کاهش و اکسایش قوی هستند، به‌طور جداگانه حفظ شده و در واکنش‌های شیمیایی اکسایش - کاهش شرکت می‌کنند (شکل ۱۶. ج) [۲۴، ۸۳].

ژنگ^۴ و همکاران [۸۶] یک کاتالیزور نوری دو جزئی را از طریق ترکیب نیترات نقره و استرانسیم تیتانات ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SrTiO}_3$) با استفاده از روش رسوب گذاری درجا سنتز کردند. کاتالیزور نوری $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SrTiO}_3$ با نسبت ۱۰:۱ عملکرد قابل توجهی در تخریب رنگ از خود نشان داده است، به طوری که ۹۸٪ این رودامین بی در مدت ۲۰ دقیقه و ۹۷٪۵ متیل نارنجی در ۸۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید شبیه سازی شده، تخریب شده است. در این فرایند، حفره ها و رادیکال های O_2^- به عنوان گونه های فعال اصلی عمل کرده و سازوکار انتقال بار از نوع طرح Z بوده است. طرح واره فرایند کاتالیزور نوری (شکل ۱۸. الف) نشان می دهد که تحت تابش نور خورشید، انتقال الکترون ها از نوار هدایت Ag_3PO_4 به نوار ظرفیت SrTiO_3 منجر به باز ترکیبی حامل های بار با پتانسیل ردوکس پایین تر می شود. در نتیجه، حامل های بار با پتانسیل ردوکس بالاتر باقی مانده و در واکنش های کاتالیزور نوری شرکت می کنند. برای بررسی گونه های فعال در این فرایند، طیف سنجی دام گذاری اسپین^۵ در شرایط تاریک و تابش نور انجام شد. همان طور که در شکل ۱۸. ب مشاهده می شود، در عدم حضور نور، هیچ قله مشخصی برای رادیکال های O_2^- دیده نمی شود. اما تحت تابش نور، شش قله مشخصه مربوط به $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^-$ ظاهر شده است. این امر نشان می دهد که این کاتالیزور نوری قادر است با اکسیژن محلول واکنش داده و رادیکال های O_2^- تولید کند. به طور مشابه، در شکل ۱۸. ج، هیچ سیگنال مشخصی برای رادیکال های $\text{OH} \cdot$ در تاریکی مشاهده نشده است، اما تحت تابش نور، هفت سیگنال واضح برای $\text{DMPO} \cdot \text{X}$ ثبت شده که نشان دهنده تولید مقدار قابل توجهی رادیکال هیدروکسیل در مدت زمان کوتاه است.



شکل ۱۷. (الف) سازوکار انتقال حامل های بار در پیوند ناهمگون نوع II کاتالیزور نوری SCB/WS₂. نشان دهنده مهاجرت الکترون ها از CB بیوچار به WS₂ CB و انتقال حفره ها در جهت معکوس جهت بهبود جداسازی بار. (ب) نتایج آزمایش به دام اندازی رادیکال های فعال با استفاده از عوامل مختلف، نشان دهنده نقش غالب O_2^- ، $\text{OH} \cdot$ و حفره ها در فرایند تخریب کاتالیزور نوری اکسی تراسایکلین تحت نور مرئی [۸۵].

برای این منظور، از آسکوربیک اسید^۱، سدیم آزید^۲، IPA و پتاسیم یدید^۳ به عنوان عوامل به دام اندازی برای جذب O_2^- ، O_2 ، $\text{OH} \cdot$ و حفره ها استفاده شد. نتایج نشان داد که عملکرد کاتالیزور نوری در اثر افزودن این عوامل به ترتیب در کاهش عملکرد به این صورت بوده است: ۵۳٪/۷۱، ۷۳٪/۵۵، ۸۲٪/۹۷ و ۸۸٪/۲۲. این نتایج نشان می دهند که تخریب کاتالیزور نوری اکسی تراسایکلین عمدتاً توسط گونه های O_2^- و سپس به میزان کمتری توسط $\text{OH} \cdot$ و حفره ها انجام شده است (شکل ۱۷. ب).

۱. Ascorbic acid (AA)

۲. (NaN_3)

۳. KI

۴. Zheng

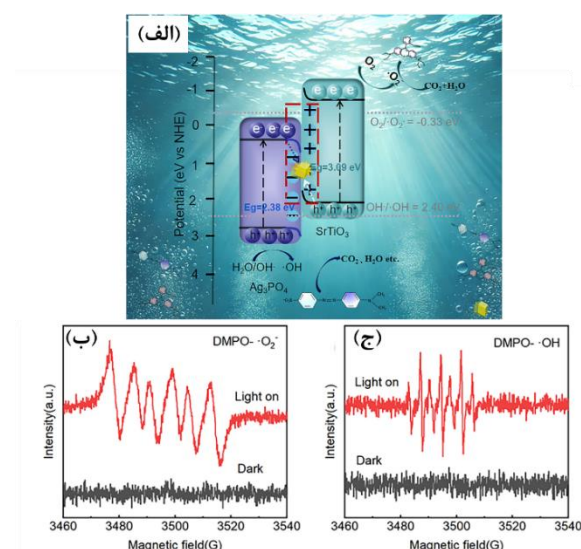
۵. (DMPO spin-trapping spectroscopy)

واکنش است. علاوه بر این، افزودن IPA موجب کاهش بازده تخریب از ۸۷٪ به ۶۳٪ شد که نشان می‌دهد رادیکال‌های $\bullet\text{OH}$ به‌عنوان گونه فعال ثانویه در فرآیند کاتالیز نوری عمل می‌کنند. در مقابل، افزودن اتیلن دی آمین تتراسیتیک اسید دی سدیم کاهش قابل توجهی در بازده تخریب تتراسایکلین ایجاد نکرده است. این یافته‌ها نشان می‌دهد که هر دو گونه $\bullet\text{O}_2^-$ و $\bullet\text{OH}$ در این فرآیند نقش مؤثری دارند (شکل ۱۹. الف). علاوه بر این، این کاتالیزور نوری بازیافت‌پذیری خوبی از خود نشان داده است به طوری که بعد از چهار مرتبه استفاده تغییر قابل توجهی در فعالیت کاتالیز نوری آن مشاهده نشده است (شکل ۱۹. ب).

به طور کلی، عملکرد محدود بسیاری از کاتالیزورهای نوری نیمه‌هادی را می‌توان از طریق راهکارهایی نظیر آلاینش هدفمند عناصر فلزی و غیرفلزی، مهندسی نقص‌های ساختاری، بارگذاری کاتالیزورهای کمکی، کنترل دقیق ریخت‌شناسی و ساخت پیوندهای ناهمگون به‌طور مؤثری بهبود داد. این اصلاحات نه تنها موجب افزایش جذب نور و کاهش گاف نواری می‌شوند، بلکه با تسهیل جداسازی مؤثر حامل‌های بار و کاهش بازترکیبی آن‌ها، تعداد سایت‌های فعال سطحی را نیز افزایش داده و در نهایت موجب بهبود چشم‌گیر فعالیت و پایداری کاتالیز نوری می‌گردند. با این حال، بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر از جمله نوع، میزان و نحوه اعمال این اصلاحات برای جلوگیری از اثرات وارون احتمالی، امری حیاتی و ضروری در طراحی کارآمد کاتالیزورهای نوری محسوب می‌شود.

۵. نتیجه‌گیری و چالش‌های پیش‌رو

این مقاله مروری به بررسی اصول فیزیک و سازوکارهای حاکم بر فرآیند کاتالیز نوری در تخریب آلاینده‌های دارویی و رنگی از پساب‌های صنعتی به منظور تحقق اهداف توسعه پایدار پرداخته است.



شکل ۱۸. (الف) طرح‌واره‌ای از سازوکار انتقال بار در کاتالیزور نوری $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SrTiO}_3$ با پیوند ناهمگون طرح Z، نشان‌دهنده بازترکیب حامل‌های بار با پتانسیل ردوکس پایین و حفظ حامل‌های بار با پتانسیل بالاتر جهت بهبود عملکرد کاتالیز نوری. نمودارهای ESR دام‌گذاری اسپین با DMPO برای بررسی گونه‌های فعال: (ب) تشکیل قله‌های مشخصه $\text{DMPO}-\bullet\text{O}_2^-$ تحت تابش نور و (ج) آشکار شدن سیگنال‌های واضح $\text{DMPO}-\bullet\text{OH}$ در حضور نور، بیانگر تولید مؤثر رادیکال‌های فعال در فرآیند تخریب آلاینده‌هاست [۸۶].

ژائو^۱ و همکاران [۸۷] یک ناهمگونی طرح S متشکل از منگنز ایندیم سولفید و بیسموت وانادات ($\text{MnIn}_2\text{S}_4@\text{BiVO}_4$) را از طریق خودآرایی الکترواستاتیکی سنتز کردند. این کاتالیزور نوری عملکرد بالایی را در تخریب کاتالیز نوری تتراسایکلین هیدروکلراید تحت تابش نور مرئی نشان داده است، به طوری که نرخ بازده تخریب آن نسبت به BiVO_4 و MnIn_2S_4 خالص به ترتیب $۱/۸۳$ و $۳/۵۵$ برابر افزایش یافت. سازوکار تخریب تتراسایکلین از طریق آزمایش به دام اندازه‌ها مورد بررسی دقیق‌تری قرار گرفت که در آن، عوامل به دام اندازه‌ی مختلفی همچون: IPA، اتیلن دی آمین تتراسیتیک اسید دی سدیم^۲ و پارابنزوکینون^۳ برای به دام انداختن رادیکال‌های $\bullet\text{OH}$ ، حفره‌ها و رادیکال‌های $\bullet\text{O}_2^-$ استفاده شد. نتایج نشان داد که پس از ۱۰۰ دقیقه تابش نور مرئی، راندمان تخریب تتراسایکلین از ۸۷٪ به ۴۳٪ در حضور پارابنزوکینون کاهش یافت که نشان‌دهنده نقش کلیدی رادیکال‌های $\bullet\text{O}_2^-$ به‌عنوان گونه فعال اصلی در سامانه

۱. Zhou

۲. Ethylenediaminetetraacetic Acid Disodium (EDTA-2Na)

۳. p-Benzoquinone

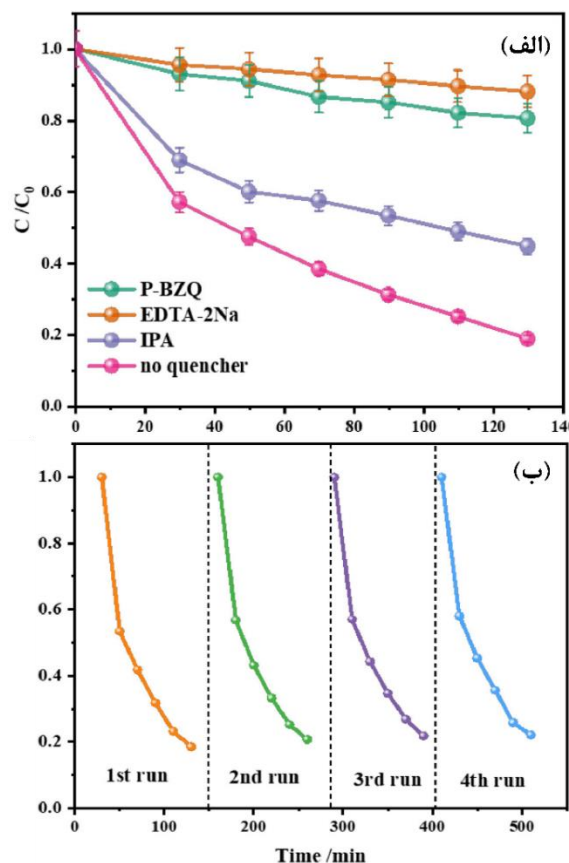
و رنگ‌ها را در مقایسه با یک آنتی‌بیوتیک یا رنگ منفرد در محلول آبی کاهش دهد. بنابراین، تحقیقات بیشتری باید بر بررسی فاضلاب‌های واقعی متمرکز شود تا در نهایت امکان کاربرد صنعتی فراهم شود.

(۲) هزینه تولید کاتالیزورهای نوری در حال حاضر به دلیل روش‌های سنتز پیچیده بالا است که منجر به تولید محدود (چند گرم) می‌شود. اگرچه برخی از مواد معدنی طبیعی می‌توانند به عنوان کاتالیزور نوری مورد استفاده قرار گیرند، اما اندازه بزرگ ذرات آن‌ها مانع از کاربرد گسترده می‌شود. علاوه بر این، در توسعه کاتالیزورهای نوری حاوی فلزات سنگین، باید به ملاحظات زیست‌محیطی مانند آلودگی‌های دریایی توجه ویژه‌ای داشت. بنابراین، بهینه‌سازی اندازه ذرات و پایداری در طول سنتز کاتالیزور نوری از اهمیت بالایی برخوردار است.

(۳) شرایط پیچیده محیط‌های دریایی (مانند تغییرات نور، وجود املاح و آلاینده‌ها) باعث می‌شود که کاتالیزورهای نوری نتوانند به‌طور مؤثر از نور خورشید برای فعال‌سازی استفاده کنند. بنابراین باید راهکارهایی برای غلبه بر محدودیت‌های کاتالیزورهای نوری در بهره‌گیری از نور خورشید بررسی شود.

(۴) برای استفاده از فرآیندهای کاتالیز نوری در مقیاس‌های بزرگتر مانند صنایع واقعی، باید مراحل مختلفی را در نظر بگیریم. ابتدا باید فرآیندهایی که در مقیاس آزمایشگاهی کار می‌کنند، به مقیاس‌های بزرگتر مانند رآکتورهای صنعتی منتقل شوند. این کار نیاز به بهینه‌سازی دقیق شرایط مختلف دارد، مانند مقدار کاتالیزور نوری مورد استفاده، نحوه بارگذاری و توزیع آن و اطمینان از این‌که همه مواد به‌طور یکنواخت مخلوط شده‌اند. همچنین، این تغییرات از نظر اقتصادی و عملی چالش‌هایی به همراه دارند که باید قبل از اجرای صنعتی حل شوند. بنابراین، قبل از استفاده در مقیاس بزرگ، باید همه‌چیز به‌طور دقیق تنظیم و آزمایش شود تا نتیجه مطلوب حاصل شود.

(۵) مواد کاتالیز نوری باید پس از چندین چرخه استفاده، کارایی خود را حفظ کرده و در برابر آلودگی سطحی و



شکل ۱۹. (الف) بررسی گونه‌های فعال در فرآیند تخریب کاتالیز نوری تتراسایکلین در حضور کاتالیزور نوری $\text{MnIn}_2\text{S}_4@\text{BiVO}_4$ تحت نور مرئی، نشان‌دهنده نقش کلیدی $\cdot\text{O}_2^-$ و نقش ثانویه $\cdot\text{OH}$ در فرآیند است. (ب) نتایج آزمایش بازیافت‌پذیری کاتالیزور نوری $\text{MnIn}_2\text{S}_4@\text{BiVO}_4$ در تخریب تتراسایکلین طی چهار چرخه متوالی، نشان‌دهنده پایداری عملکرد و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور نوری است [۸۷].

این فناوری با استفاده از نور خورشید و تولید گونه‌های واکنش‌پذیر، بدون تولید محصولات مضر، آلاینده‌ها را به‌طور کامل تخریب می‌کند. با توجه به مزایای برجسته‌ای همچون سازگاری با محیط‌زیست و راندمان بالا، این فناوری به عنوان راه‌حلی مؤثر و پایدار برای تصفیه پساب‌های صنعتی و رسیدن به اهداف توسعه پایدار شناخته می‌شود. با این وجود، چالش‌هایی در ارتقاء فرآیندهای عملیاتی و به کارگیری این فناوری در مقیاس بزرگ صنعتی با مشارکت نور خورشید (در ناحیه طیفی مناسب) وجود دارد که به شرح زیر هستند:

(۱) فاضلاب واقعی ترکیب پیچیده‌ای دارد و معمولاً شامل چندین آنتی‌بیوتیک، انواع مختلف رنگ‌ها و ترکیبات معدنی است که ممکن است کارایی تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها

تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شریف و همچنین بنیاد ملی علم ایران (طرح‌های ۴۰۳۱۴۴۲، ۴۰۲۵۸۲۳) برای حمایت‌های مالی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

خوردگی ناشی از تابش نور مقاوم باشند. این مشکلات می‌توانند به کاهش سطح فعال و عملکرد کاتالیزور نوری منجر شوند. بنابراین، توسعه کاتالیزورهای نوری با مقاومت بالا در برابر این عوامل و استفاده از روش‌های تثبیت مناسب، از چالش‌های اصلی در بهبود عملکرد و طول عمر این مواد است.

۸. مراجع

1. H Feng, J F Schyns, M S Krol, M Yang, H Su, Y Liu, Y Lv, X Zhang, K Yang, Y Che, *Sci. Total Environ.* **914** (2024) 169807.
2. R Kamalesh, A Saravanan, Y P Ragini, A S Vickram, J. *Water Process Eng.* **69** (2025) 106883.
3. R Ravi, A K Golder, *Coord. Chem. Rev.* **523** (2025) 216267.
4. S Xue, D He, H Zhang, Y Zhang, Y Wang, Y Zeng, S Liu, N Chen, *RSC Adv.* **15** (2025) 1792.
5. F Ullah, Z U H Khan, S Sabahat, M Aftab, J Sun, N S Shah, A Rahim, M M S Abdullah, M Imran, *Chem. Eng. Sci.* **302** (2025) 120844.
6. T aus der Beek, F Weber, A Bergmann, S Hickmann, I Ebert, A Hein, A Küster, *Environ. Toxicol. Chem.* **35** (2016) 823.
7. Z Lu, Y Ling, W Sun, C Liu, T Mao, X Ao, T Huang, *Environ. Pollut.* **308** (2022) 119673.
8. I Lozano, C J Pérez-Guzmán, A Mora, J Mahlknecht, C L Aguilar, P Cervantes-Avilés, *Sci. Total Environ.* **827** (2022) 154348.
9. A Kubiak, *Sep. Purif. Technol.* **355** (2025) 129735.
10. J C Wang, H Ma, W Shi, W Zhang, J Wang, Y Hou, X Zheng, J Liu, J Zhao, *J. Catal.* **442** (2025) 115909.
11. K Manoharan, S Kumar, A Verma, Y P Fu, K C N Raja, *Appl. Surf. Sci.* **682** (2025) 161654.
12. A Z Moshfegh, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** (2009) 233001.
13. N Goodarzi, Z Ashrafi-Peyman, E Khani, A Z Moshfegh, *Catalysts* **13** (2023) 1102.
14. Z H Jabbar, S E Ebrahim, *Monit. Manag.* **17** (2022) 100666.
15. Y Wang, J A Torres, M Shviro, M Carmo, T He, C Ribeiro, *Prog. Mater. Sci.* **130** (2022) 100965.
16. A K Yadav, R Kushwaha, A A Mandal, A Mandal, S Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **147** (2025) 7161.
17. A Bigham, A Zarepour, M Safarkhani, Y Huh, A Khosravi, N Rabiee, S Irvani, A Zarrabi, *Nano Mater. Sci.* **7** (2024) 1.
18. C Michelin, N Hoffmann, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **10** (2018) 40.
19. Y-H Lu, C Wu, J-C Hou, Z-L Wu, M-H Zhou, X-J Huang, W-M He, *ACS Catal.* **13** (2023) 13071.
20. P Zhou, M Luo, S Guo, *Nat. Rev. Chem.* **6** (2022) 823.
21. A A Zaky, E Christopoulos, K Gkini, M K Arfanis, L Sygellou, A Kaltzoglou, A Stergiou, N Tagmatarchis, N Balis, P Falaras, *Appl. Catal. B Environ.* **284** (2021) 119714.
22. M Faraji, M Yousefi, S Yousefzadeh, M Zirak, N Naseri, T H Jeon, W Choi, A Z Moshfegh, *Energy Environ. Sci.* **12** (2019) 59.
23. H Ren, P Koshy, W-F Chen, S Qi, C C Sorrell, *J. Hazard. Mater.* **325** (2017) 340.
24. F Kolahdouzan, N Goodarzi, M Setayeshmehr, D S Mousavi, A Z Moshfegh, *Chinese J. Catal.* **70** (2025) 230.
25. M S H F Afridha, S H Prakash, S M Roopan, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **166** (2025) 105354.
26. A Sherryana, M Tahir, W Nabgan, *Int. J. Hydrogen Energy* **47** (2021) 862.
27. M Xiao, Z Wang, M Lyu, B Luo, S Wang, G Liu, H Cheng, L Wang, *Adv. Mater.* **31** (2019) 1801369.
28. X Li, C Garlisi, Q Guan, S Anwer, K Al-Ali, G Palmisano, L Zheng, *Mater. Today* **47** (2021) 75.
29. B Liu, H Wu, I P Parkin, *ACS Omega* **5** (2020) 14847.
30. M Ateia, M G Alalm, D Awfa, M S Johnson, C Yoshimura, *Sci. Total Environ.* **698** (2020) 134197.
31. C Nannou, K N Maroulas, C Tsamtzidou, K Ladomenou, G Z Kyzas, *Sci. Total Environ.* **966** (2025) 178765.
32. A Naseri, G Asghari Sarabi, M Samadi, M Yousefi, M Ebrahimi, A Z Moshfegh, *Res. Chem. Intermed.* **48** (2022) 1.

33. H Wu, L Li, S Wang, N Zhu, Z Li, L Zhao, Y Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** (2023) 25899.
34. K Begum, A Bhuyan, M Ahmaruzzaman, *J. Mol. Struct.* **1321** (2025) 140135.
35. M Samadi, M Zirak, A Naseri, E Khorashadizade, A Z Moshfegh, *Thin Solid Films* **605** (2016) 2.
36. A H Navidpour, S Abbasi, D Li, A Mojiri, J L Zhou, *Catalysts* **13** (2023) 232.
37. A Naseri, M Samadi, A Pourjavadi, A Moshfegh, *Iran. J. Phys. Res.* **20** (2020) 273.
38. M Elahian, N Ahmadi, A A Heidari, N Mengelizadeh, D Balarak, *Results Eng.* **25** (2025) 103824.
39. A Naseri, M Samadi, A Pourjavadi, A Z Moshfegh, S Ramakrishna, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 23406.
40. W Liu, W Wang, J Xu, S Cao, *Surfaces and Interfaces* **58** (2025) 105846.
41. B Gupta, A K Gupta, C S Tiwary, P S Ghosal, *Environ. Res.* **196** (2021) 110390.
42. J Wang, M Dou, X Wang, B Gao, T Zhuang, Z Ma, *Chemosphere* **294** (2022) 133741.
43. X Meng, Z Zhang, *J. Mol. Catal. A Chem.* **423** (2016) 533.
44. G Xu, X Chen, Y Wu, Y Tang, S Liu, X Wen, *J. Alloys Compd.* **1022** (2025) 179914.
45. Y Alaveh, M Samadi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **179** (2024) 108534.
46. K Qin, Q Zhao, H Yu, X Xia, J Li, S He, L Wei, T An, *Environ. Res.* **199** (2021) 111360.
47. N Abdollahi, A Ostovan, K Rahimi, M Zahedi, A Z Moshfegh, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 17997.
48. W Wang, C Shen, R Shao, Y Zhu, W Yu, X Wu, W Huang, K Li, Z Xu, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **714** (2025) 136568.
49. C Zhang, Y Wu, D Li, H-L Jiang, *Chem. Sci.* **16** (2025) 13149.
50. X Liu, S Chen, X Tantai, X Dai, S Shao, M Wu, P Sun, X Dong, *Sep. Purif. Technol.* **363** (2025) 132001.
51. P Thankulkit, O Rojviroon, R Rajendran, M Alsawalha, P Arumugam, T Rojviroon, S Sirivithayapakorn, *J. Water Process Eng.* **69** (2025) 106650.
52. T Sun, L Yang, Y Huang, Y Zhu, H Yang, L Bai, D Wei, K Yin, W Wang, H Chen, *J. Alloys Compd.* **1010** (2025) 177482.
53. S Eslaminejad, R Rahimi, M Fayazi, *J. Ind. Eng. Chem.* **141** (2025) 94.
54. D S Sipuka, T I Sebokolodi, K D Jayeola, M Bechelany, M Cretin, O A Arotiba, *J. Water Process Eng.* **69** (2025) 106771.
55. S Pourali, R Amrollahi, S Alamolhoda, S M Masoudpanah, *Sci. Rep.* **15** (2025) 462.
56. J Darabdhara, S Roy, M Ahmaruzzaman, *Appl. Organomet. Chem.* **39** (2025) 7833.
57. C Deng, S Li, J Wang, Q Yang, H Chen, F Tang, X Yang, *J. Mol. Liq.* **417** (2025) 126618.
58. Z Yin, T Liu, Z Zheng, Y Li, J Duan, *Ceram. Int.* **51** (2025) 3510.
59. Z Zhang, J Ma, E H Dawolo, B Chen, N Ding, H Liu, *Surfaces and Interfaces* **58** (2025) 105791.
60. A Naseri, M Samadi, A Z Moshfegh, *UV-Visible Photocatal. Clean Energy Prod. Pollut. Remediat. Wiley-VCH GmbH* (2023) .
61. Z H Jabbar, B H Graimed, *J. Water Process Eng.* **47** (2022) 102671.
62. X Quan, F Guo, R Li, H Zhang, Z Shen, J Zhang, *ACS Appl. Nano Mater.* **7** (2024) 23228.
63. Q Li, H Zhou, Z Li, A Liu, E Wang, Y Wu, X Tang, H Du, L Jin, H Zhu, *J. Hazard. Mater.* **486** (2025) 137051.
64. L Liu, M Chen, N Hu, Y Jiang, S Zeng, Y An, *J. Colloid Interface Sci.* **678** (2025) 494.
65. M Kheirabadi, M Samadi, E Asadian, Y Zhou, C Dong, J. Zhang, A.Z. Moshfegh, *J. Colloid Interface Sci.* **537** (2019) 66.
66. J Li, Z Lou, B Li, *Engineering plasmonic semiconductors for enhanced photocatalysis*, *J. Mater. Chem. A* **9** (2021) 18818.
67. M Samadi, M Zirak, A Naseri, M Kheirabadi, M Ebrahimi, A Z Moshfegh, *Res. Chem. Intermed.* **45** (2019) 2197.
68. J Ge, Y Zhang, Y-J Heo, S-J Park, *Catalysts* **9** (2019) 122.
69. N Sun, X Si, L He, J Zhang, Y Sun, *Int. J. Hydrogen Energy* **58** (2024) 1249.
70. K Pei, *Surfaces and Interfaces* **30** (2022) 101887.
71. G Panthi, M Park, *J. Energy Chem.* **73** (2022) 160.
72. J Wang, S Wang, *Coord. Chem. Rev.* **453** (2022) 214338.
73. M Samadi, H A Shivaee, M Zanetti, A Pourjavadi, A Moshfegh, *J. Mol. Catal. A Chem.* **359** (2012) 42.
74. D Li, C Wen, J Huang, J Zhong, P Chen, H Liu, Z Wang, Y Liu, W Lv, G Liu, *Appl. Catal. B Environ.* **307** (2022) 121099.

75. L Hao, H Huang, Y Zhang, T Ma, *Adv. Funct. Mater.* **31** (2021) 2100919.
76. Y Zhao, X Linghu, Y Shu, J Zhang, Z Chen, Y Wu, D Shan, B Wang, *J. Environ. Chem. Eng.* **10** (2022) 108077.
77. J Wen, J Xie, X Chen, X Li, *Appl. Surf. Sci.* **391** (2017) 72
78. J Gao, J Shen, C Maouche, R N Ali, J Yang, Q Liu, *J. Clean. Prod.* **372** (2022) 133770.
79. A Motamedisade, A Heydari, D J Osborn, A S Alotabi, G G Andersson, *Appl. Surf. Sci.* **655** (2024) 159475.
80. S Wang, J Zhang, B Li, H Sun, S Wang, X Duan, *J. Environ. Chem. Eng.* **10** (2022) 107438.
81. Y Zhou, C Zhang, D Huang, W Wang, Y Zhai, Q Liang, Y Yang, S Tian, H Luo, D Qin, *Appl. Catal. B Environ.* **301** (2022) 120749.
82. J Fu, Q Xu, J Low, C Jiang, J Yu, *Appl. Catal. B Environ.* **243** (2019) 556.
83. M-Z Qin, W-X Fu, H Guo, C-G Niu, D-W Huang, C Liang, Y-Y Yang, H-Y Liu, N Tang, Q-Q Fan, *Adv. Colloid Interface Sci.* **297** (2021) 102540.
84. L Zhang, J Zhang, H Yu, J Yu, *Adv. Mater.* **34** (2022) 2107668.
85. S Chauhan, R Bhar, K Ray, S Chowdhury, M M Ghangrekar, B K Dubey, *Environ. Res.* **271** (2025) 121100.
86. Y Zheng, Y Sun, Z Yang, Y Liu, X Sun, L Li, W Cao, J Yang, *Appl. Organomet. Chem.* **39** (2025) 70041.
87. C Zhou, M Zhou, K Lu, W Huang, C Yu, K Yang, *J. Mater. Sci. Technol.* **233** (2025) 166.