

# مروری بر پوشش‌های هوشمند بر پایه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم

پژوهش‌نفت

سال هفدهم  
شماره ۱-۵۶  
صفحه ۴۵-۳۴

اسمعیل اکبری‌نژاد\* و علی قنبرزاده

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی و محیط زیست

akbarinezhade@ripi.ir

## چکیده

دی‌اکسید تیتانیم به‌واسطه خواص منحصر به فرد پشت پوشی بالا، عدم سمیت و پایداری در صنایع مختلف پوششی و بهداشتی کاربردهای فراوانی دارد. علاوه بر این، کاربرد این ذرات محدود به موارد فوق نبوده و از جمله خواص جالب توجه دی‌اکسید تیتانیم که منجر به پیدایش کاربردهای شگفت‌انگیزی شده است، خاصیت فوتوکاتالیستی آن می‌باشد. در این مقاله ضمن آشنایی با نانو ذرات فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم و مکانیسم‌های عملکرد آنها، کاربردهای مختلف پوشش‌های هوشمند حاوی این نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفته است. با ارائه مثال‌های واقعی از عملکرد فوتوکاتالیستی نیمه هادی‌های مختلف، دلایل اهمیت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم بر سایر نیمه هادی‌ها بررسی شده و پارامترهای مؤثر بر فعالیت فوتوکاتالیستی این ذرات، مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این مقاله بخشی از کاربردهای عملی پوشش‌های بر پایه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، مشتمل بر تصفیه هوا و حذف بو، تصفیه آب و حذف مواد آلی، اثرات ضد باکتری، ممانعت از لانه‌گزینی عوامل میکروبی بر دیوار بیمارستان‌ها، استفاده از خواص آب دوستی و آب‌گریزی این ذرات و کاربرد آن در تهیه شیشه‌ها و آئینه‌های ضد مه که در صنایع اتومبیل و صنایع آرایشی بهداشتی کاربرد دارند، تشریح شده است.

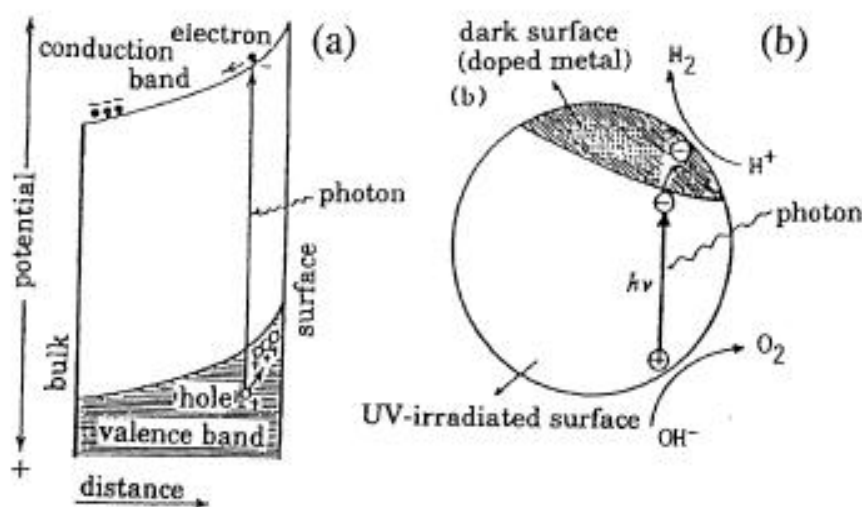
واژه‌های کلیدی: نانو ذرات، دی‌اکسید تیتانیم، فوتوکاتالیست، پوشش

## مقدمه

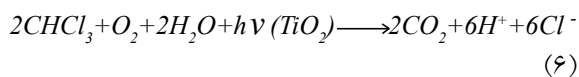
شروع بحث فوتوکاتالیست‌ها به سال ۱۹۷۲ و کشف مهم هندل<sup>۱</sup> و فوجیشیما<sup>۲</sup> مبنی بر تجزیه مولکول‌های آب به هیدروژن و اکسیژن در حضور الکترودهایی از جنس دی‌اکسید تیتانیم ( $\text{TiO}_2$ ) باز می‌گردد [۱]. این کشف مهم، زمینه‌ساز مطالعات بعدی به منظور تهیه این نانو ذرات و پوشش‌های بر پایه این ذرات [۲-۳۵] و استفاده کاربردی از این ذرات، برای دستیابی به محیط زیست سالم شد [۳۶-۴۱] و امروز بعد از گذشت ۳۰ سال، تحقیقات در زمینه فوتوکاتالیست‌ها وارد مرحله کاربردی شده و انواع مختلفی از محصولات بر پایه این ذرات با خواص جالب و قابل توجه در دسترس می‌باشد [۴۲-۴۷].

هنگامی که نور با انرژی برابر پهنای باند به یک ذره فوتوکاتالیست مثل دی‌اکسید تیتانیم برخورد می‌کند، این انرژی توسط ذرات فوق جذب شده و در اثر جذب انرژی، یک الکترون از باند والانس به باند هدایت، حرکت

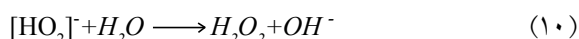
1. Honda  
2. Fujishima



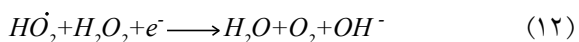
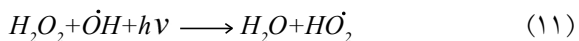
شکل ۱- (a) مکانیسم تشکیل جفت الکترون-حفره، (b) واکنش‌های متعاقب آن [۱]



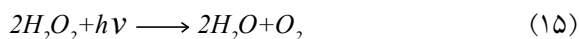
الکترون‌های آزاد سبب احیای مولکول‌های اکسیژن شده و آنیون سوپر اکسید  $[\text{O}_2]^-$  تولید می‌کنند که این آنیون قابلیت تولید پراکسید را دارد [۴۹].



پراکسید هیدروژن تشکیل شده نیز، می‌تواند از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای، باعث تولید آب، اکسیژن و رادیکال هیدروکسیل شود که خود برای پیشرفت واکنش‌های زنجیره‌ای لازم است [۵۰].



و یا به‌طور کلی:



چنانچه ملاحظه می‌شود، حضور پراکسید هیدروژن می‌تواند باعث تشکیل آب و اکسیژن شود و این مسأله در

کرده و سبب پیدایش یک جفت، الکترون آزاد و حفره (الکترون-حفره) روی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم می‌شود (شکل ۱).

حفره تشکیل شده در باند والانس دارای خاصیت اکسیدکنندگی قوی بوده و در صورتی که در محیط رطوبت موجود باشد، رطوبت جذب شده روی سطح ذرات به‌راحتی توسط حفره‌ها ( $h^+$ ) اکسید شده و رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^\cdot$ ) تولید می‌کند. رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده، با مواد آلی جذب شده روی سطح این نانو ذرات، وارد واکنش می‌شوند و در صورتی که اکسیژن کافی موجود باشد، یک سری واکنش‌های زنجیری اتفاق می‌افتد و در نهایت ترکیب آلی به دی‌اکسیدکربن و آب یا اسیدهای کوچک تجزیه شود (روابط ۱ تا ۵) [۴۸].



به‌عنوان مثال رابطه ۶، تجزیه کلروفرم ( $\text{CHCl}_3$ ) به دی‌اکسیدکربن و اسید کلریدریک را در حضور نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  نشان می‌دهد [۴۰].

جدول ۱- پهنای باند در نیمه هادی‌های مختلف [۴۰]

نام نیمه هادی	پهنای باند (الکترون ولت)
فسفید گالیم	۲/۲
سولفید کادمیم	۲/۵
تیتانات استرانسیوم	۳/۲
اکسید روی	۳/۲
اکسید آهن	۲/۲
دی‌اکسید تیتانیم	روتایل (۳/۲)، آناتاز (۳/۰)
اکسید تنگستن	۲/۵

دلایل استفاده از دی‌اکسید تیتانیم را می‌توان به صورت زیر برشمرد:

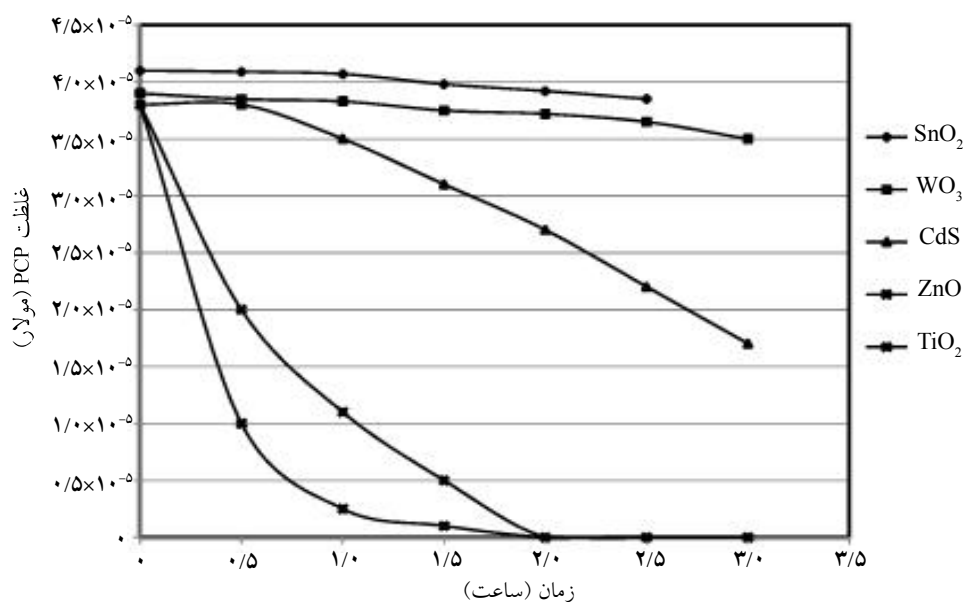
۱- دی‌اکسید تیتانیم نسبت به سایر انواع فوتوکاتالیست‌ها پایداری بالاتری دارد. این در حالی است که اغلب ذرات فوتوکاتالیست تحت تأثیر نور UV سبب اکسیداسیون خودشان می‌شوند و تبدیل به یون‌های فلزی قابل حل می‌شوند و بنابراین نمی‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست‌های با بازدهی بالا مورد استفاده قرار گیرند. در شکل ۲ کارایی دی‌اکسید تیتانیم در حذف پنتا کلروفلنل (PCP) در مقایسه با سایر نیمه هادی‌ها نشان داده شده است [۴۰].

۲- شفافیت و عدم جذب انتخابی در ناحیه نور مرئی  
 ۳- در دسترس بودن و قیمت پایین در صورتی که در مقیاس بالایی تولید شوند.

مورد محلول‌های آبی که غلظت اکسیژن در آن‌ها محدود است، بسیار مهم است و در برخی از موارد لازم است برای جبران کمبود غلظت اکسیژن، از پراکسید هیدروژن اضافی استفاده شود.

### دلایل اهمیت دی‌اکسید تیتانیم

اهمیت اول این ترکیب، کاربردهای آن به عنوان رنگدانه پشت پوشش‌کننده در پوشش‌های صنعتی متداول می‌باشد. با توجه به مقاومت شیمیایی مناسب دی‌اکسید تیتانیم، استفاده از آن در رنگ‌های صنعتی رایج، در برخی مراجع بررسی شده است [۵۱-۵۶]. دی‌اکسید تیتانیم از نوع روتایل، مقاومت مناسبی در برابر اشعه دارد و برای رنگدانه‌دار کردن رنگ‌های رویه استفاده می‌شود. کاربرد پوشش‌های پلی‌اورتان تهیه شده با این ترکیب، برای سطوح در معرض محیط اتمسفری، مثل سطح خارجی لوله‌های سطح الارضی در مناطق با شدت تابش بالا مفید است [۵۶]. یکی از جنبه‌های کاربردی جدید این ترکیب، خاصیت فوتوکاتالیستی آن است که منجر به کاربردهای کاملاً جدید برای این ترکیب شده است. با این‌که مواد نیمه هادی مختلفی با خاصیت فوتوکاتالیستی موجودند که پهنای باند انرژی آن‌ها در محدوده پهنای باند دی‌اکسید تیتانیم است، اما دی‌اکسید تیتانیم به لحاظ کاربردی، بر تمامی انواع فوتوکاتالیست‌ها برتری دارد (جدول ۱).



شکل ۲- کارایی دی‌اکسید تیتانیم برای حذف PCP در مقایسه با چند نوع نیمه هادی [۴۰]

از روابط فوق نتیجه می‌شود:

$$E = hc/\lambda \quad (18)$$

با جایگذاری  $E$ ،  $C$  و  $h$  در رابطه فوق، طول موج مناسب برابر  $380$  نانومتر حاصل می‌شود. بنابراین نور لازم برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی ذرات دی‌اکسید تیتانیم آناتاز، از نوع فرابنفش نزدیک می‌باشد. تحقیقات نشان می‌دهد که شدت انرژی نورانی لازم خیلی پایین (در حد  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) می‌باشد [۳۹].

#### تأثیر اندازه ذرات و یون نشانی بر خاصیت فوتوکاتالیستی

در جدول ۲، نتایج حاصل از تخریب فوتوکاتالیستی پروپین ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) و تبدیل آن به متان ( $\text{CH}_4$ )، اتان ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) و پروپان ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) توسط نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم با اندازه ذرات مختلف ارائه شده است [۱].

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲، مشاهده می‌شود که با کاهش اندازه ذرات دی‌اکسید تیتانیم، درجه شیفته آبی<sup>۱</sup> در طیف جذبی، افزایش می‌یابد و در نتیجه کاهش اندازه ذرات، سطح ویژه (سطح در واحد حجم) افزایش یافته و به تبع آن خواص فوتوکاتالیستی به‌منظور افزایش میزان متان و اتان، بهبود می‌یابد. به‌علاوه با وارد کردن اتم‌های پلاتین (Pt) در ساختار کریستالی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، واکنش هیدروژناسیون فوتوکاتالیستی پروپین و تبدیل به محصول، بهبود می‌یابد.

#### کاربردهای عملی

تمام کاربردها و خواص شگفت‌انگیز پوشش‌های بر پایه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم فوتوکاتالیست حاصل تهییج نانو ذرات فوتوکاتالیست در اثر تابش نور UV و تولید جفت (الکترون-حفره) می‌باشد. جفت (الکترون-حفره) تولید شده دارای خواص احیا - اکسیدکنندگی بالایی بوده و باعث شروع یک سری واکنش‌های زنجیره‌ای می‌شود که خواص جالبی را به دنبال خواهد داشت. در ادامه بحث سعی می‌شود با ارائه مثال‌های واقعی نمونه‌هایی از کاربرد پوشش‌های هوشمند بر پایه این نانو ذرات ارائه شوند.

با توجه به کارایی بالا، پایداری و سایر خواص منحصر به فرد نانو ذرات فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم، استفاده از این نانو ذرات بر سایر نیمه هادی‌ها ترجیح داده شده است. بعد از آشنایی با مکانیزم عملکرد و دلایل انتخاب این نانو ذرات، در ادامه پارامترهای مؤثر بر فعالیت فوتوکاتالیستی و برخی از کاربردهای عملی پوشش‌های بر پایه این ذرات، بررسی می‌شود.

#### پارامترهای مؤثر بر فعالیت فوتوکاتالیستی

علاوه بر تأمین شرایط اولیه از قبیل اکسیژن، رطوبت، نور و فوتوکاتالیست، پارامترهای دیگری از قبیل طول موج نور تابیده شده، انرژی نور، نوع فاز کریستالی و اندازه ذرات دی‌اکسید تیتانیم بر فعالیت فوتوکاتالیستی این ذرات مؤثر است.

#### نوع فاز کریستالی

از بین ساختارهای مختلف دی‌اکسید تیتانیم، انواع روتایل و آناتاز مورد استفاده بیشتری دارند [۳۹]. نوع روتایل دارای پهنای باند  $3.05 \text{ eV}$  بوده و در دماهای بالا پایدار است. نوع آناتاز دارای پهنای باند  $3.2 \text{ eV}$  بوده و در دماهای پایین پایدار است. دی‌اکسید تیتانیم نوع روتایل دارای ثبات نوری بالایی بوده ولی نوع آناتاز به نور حساس بوده و خاصیت فوتوکاتالیستی قوی دارد [۳۹].

#### طول موج و شدت انرژی

واکنش‌های فوتوکاتالیستی ذرات دی‌اکسید تیتانیم، نوع آناتاز، توسط نور UV انجام می‌شود. اما چه طول موجی برای واکنش لازم است؟

با توجه به پهنای باند  $3.2 \text{ eV}$  در دی‌اکسید تیتانیم آناتاز، تنها امواجی با انرژی برابر  $3.2 \text{ eV}$  قادر به جذب توسط این ذرات و انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی می‌باشند. برای تعیین طول موج مناسب از روابط مربوط به انرژی استفاده می‌شود:

$$E = h\nu \quad (16)$$

از طرفی بین فرکانس و طول موج نیز رابطه زیر برقرار است:

$$\nu = C/\lambda \quad (17)$$

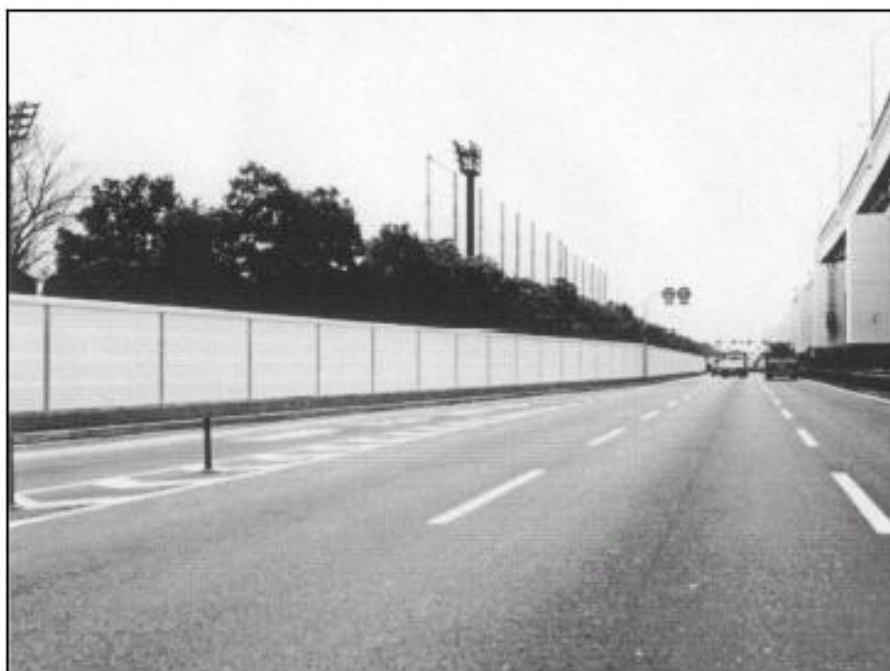
جدول ۲- تأثیر اندازه ذرات و افزایش یون پلاتین (Pt) بر واکنش هیدروژناسیون فوتوکاتالیستی پروپین در حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم روتایل [۱]

قابلیت انتخاب $C_3H_8/C_2H_6$	میزان محصولات فوتو هیدروژناسیون			درصد وزنی Pt	انرژی باند گپ eV	طول موج قابل جذب nm	سطح ویژه $m^2g^{-1}$	اندازه ذرات $A^\circ$
	$C_3H_8$	$C_2H_6$	$CH_4$					
۰/۰۰۳۹	۱/۱۰	۰/۲۹	۲۰/۶۰	۰/۰	۰/۰۹۳۴	۳۹۸/۰	۵۳۳	۵۵
۹/۶۰۰۰	۱۵۴۰/۱۰	۰/۱۶	۹۰/۲۸	۴/۰				
۰/۰۰۳۸	۰/۱۶	۲۰/۴۲	۱۰/۹۰	۰/۰	۰/۰۶۷۰	۴۰۱/۵	۱۲۱	۱۲۰
۲۵/۰۰۰۰	۱۳۵/۰۰	۴۰/۵۰	۰/۶۲	۴/۰				
۳۲/۰۰۰۰	۹/۰۰	۹۰/۲۸	۸۲/۶۰	۰/۰	۰/۰۱۰۰	۴۰۹/۲	۲۶	۴۰۰
۵۶/۰۰۰۰	۵۶/۰۰	۱/۰۰	خیلی کم	۴/۰				
۰/۰۰۳۹	۰/۰۴	۱۰/۲۰	۹۰/۱۰	۰/۰	۰/۰۰۰۰	۴۱۰/۴	۴	۲۰۰۰
۹۶/۰۰۰۰	۲۳/۸۰	۰/۲۴	خیلی کم	۴/۰				

### تصفیه هوا و حذف بو [۳۶ و ۳۷]

هوا را کاهش دهند. پوشش‌های کاهش دهنده NOX، در بزرگراه‌های شهر اوساکا ژاپن استفاده شده‌اند (شکل ۳). تحقیقات نشان می‌دهد با این روش می‌توان میزان NOX تولیدی توسط آگروز اتومبیل‌ها را به میزان ۸۰ درصد کاهش داد [۳۶].

حذف آلاینده‌های آلی، NOX و حذف بو یکی از مهمترین کاربردهای عملی پوشش‌های هوشمند بر پایه نانو ذرات فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم می‌باشد. این پوشش‌ها قادرند تحت تابش نور UV، باعث تخریب مواد آلی و NOX شوند و به این طریق میزان آلودگی‌های موجود در



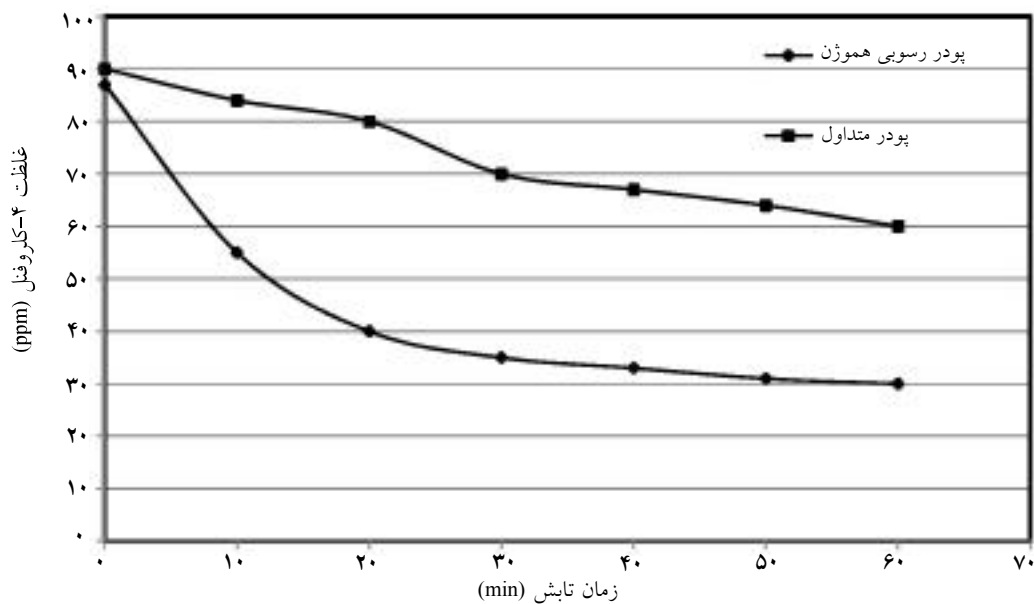
شکل ۳- نمایی از دیواره پوشش داده شده با پوشش فوتوکاتالیست بر پایه دی‌اکسید تیتانیم برای کاهش NOX در بزرگراه‌های شهر اوساکا [۳۶]

### تصفیه آب و خاک

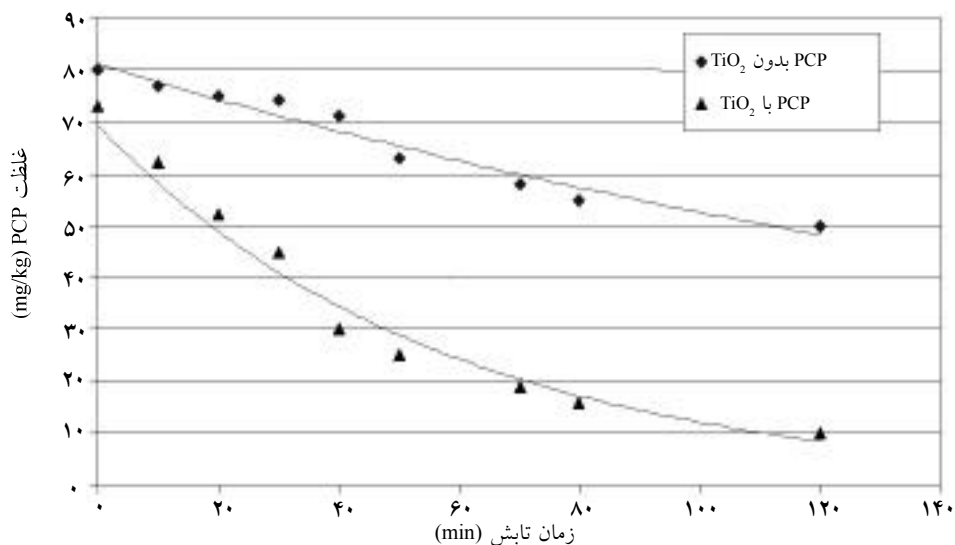
حذف مواد آلی موجود در آب و خاک، یکی از دیگر جنبه‌های کاربردی این پوشش‌ها است. به کمک این روش تقریباً تمامی آلاینده‌های آلی از قبیل هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک، ترکیبات کلردار، ترکیبات نیتروژن‌دار و ... را می‌توان حذف کرد [۳۷]. در شکل ۴ کارایی این پوشش‌ها در حذف آلاینده ۴-کلروفلن از آب، نشان داده شده است [۴۹]. شکل ۵ نیز کارایی این روش را در حذف پاراکلروفلن از خاک نشان می‌دهد.

### اثرات ضدباکتری

استفاده از خاصیت میکروب کشی این پوشش‌ها نیز از جمله جنبه‌های کاربردی مهم بوده و از این خاصیت می‌توان به منظور جلوگیری از فساد مواد غذایی در حین انبارداری و تهیه کاشی‌ها و موزائیک‌های ضد میکروب که در بیمارستان‌ها کاربرد دارند، استفاده کرد. جدول ۳ تأثیر یک نوع پوشش بر پایه دی‌اکسید تیتانیم برای حذف باکتری اشرشیا کلی<sup>۱</sup> (E-Coli) را نشان می‌دهد [۲۸].



شکل ۴- حذف ۴-کلروفلن از آب به کمک پوشش‌های بر پایه نانو ذرات  $TiO_2$  [۴۹]



شکل ۵- سرعت تخریب پاراکلروفلن (PCP) در خاک توسط نور خورشید در حضور و در غیاب نیمه هادی دی‌اکسیدتیتانیم [۵۷]

۱. Escherichia Coli

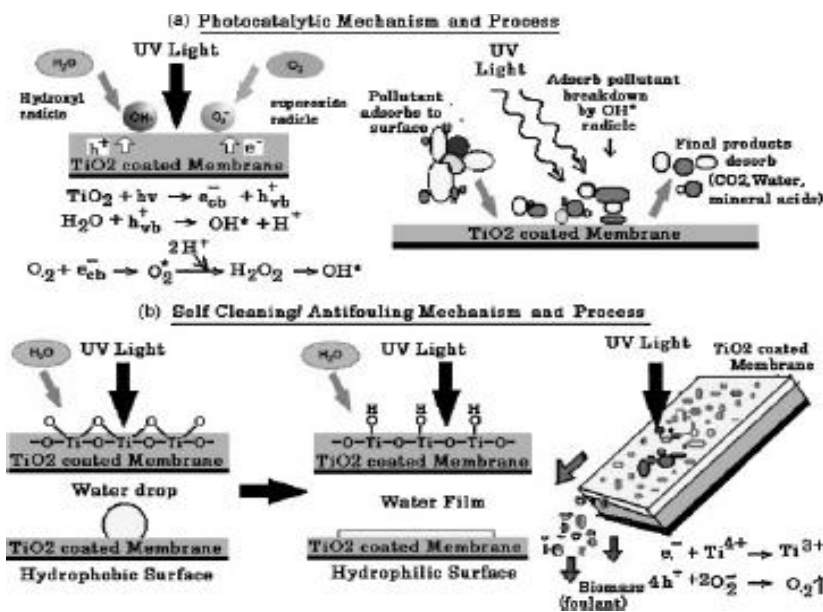
جدول ۳- اثرات میکروبی پوشش فوتوکاتالیستی بر پایه دی‌اکسید تیتانیم [۴۲]

تعداد باکتری‌های زنده					نام باکتری
تعداد میانگین	بعد از ۲۴ ساعت دوم	بعد از ۲۴ ساعت اول	تعداد اولیه		
کمتر از ۱۰	کمتر از ۱۰	کمتر از ۱۰	۳۳۰۰۰۰	سطح پوشش داده با TiO <sub>2</sub>	E-Coli
۵۶۰۰۰۰۰	۶۱۰۰۰۰۰	۵۵۰۰۰۰۰	۳۳۰۰۰۰	سطح بدون پوشش	

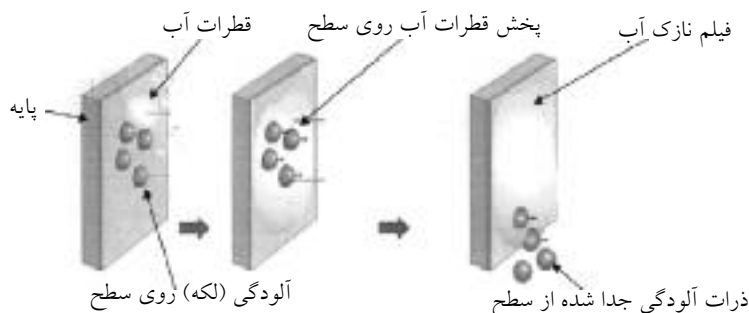
دی‌اکسید تیتانیم نشان داده شده است. در نتیجه تشکیل گروه‌های هیدروکسیل، آب به طور کامل روی سطح پخش شده و فیلمی نازک روی سطح تشکیل می‌دهد. فیلم نازک تشکیل شده از مولکول‌های آب، با حرکت روی سطح، آلاینده‌های آلی تخریب شده را نیز همراه خود حرکت داده و سطحی کاملاً تمیز حاصل خواهد شد (شکل ۷). از این خاصیت علاوه بر کاربردهای خود پاک‌شوندگی می‌توان برای تهیه سطوح ضد مه و ضد لک که در صنایع اتومبیل و صنایع ساختمان کاربرد دارند نیز استفاده کرد.

**اثرات آب دوست-آب گریز [۴۲و۴۳]**

ذرات دی‌اکسید تیتانیم دارای طبیعت آب گریز بوده و آلودگی‌های آلی به راحتی جذب سطح این ذرات می‌شوند. اما تابش اشعه UV به سطح پوشش حاوی نانو ذرات فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم، باعث افزایش خاصیت آب دوستی سطح شده و زاویه تماس آب روی این سطوح تا رسیدن به زاویه ۵ درجه و پایین تر کاهش می‌یابد. در شکل ۶، طرح واره‌ای از نحوه تشکیل گروه‌های هیدروکسیل و ایجاد خاصیت آب دوستی روی سطح نانو ذرات



شکل ۶- طرح واره‌ای از نحوه ایجاد خاصیت آب دوستی توسط نانو ذرات TiO<sub>2</sub> [۱۶]



شکل ۷- مکانیزم خود پاک‌شوندگی پوشش‌های فوتوکاتالیست [۴۳]



### سایر کاربردها

افزایش میزان جذب نور مرئی توسط این ذرات، می‌تواند به افزایش مقادیر جزئی از فلزاتی از قبیل پلاتین، طلا، نقره، آهن، کروم و وانادیم به ساختار کریستالی دی‌اکسید تیتانیم [۳۶]، استفاده از مواد رنگزای تهییج کننده به همراه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم [۵۸ و ۱] و استفاده از زئولیت به‌عنوان بستر حامل نانو ذرات [۱] اشاره کرد. در شکل ۱۰ کارایی پوشش‌های نازک بر پایه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم اصلاح شده با کروم به روش بمباران الکترونی، در حضور نور مرئی در مقایسه با پوشش‌های بر پایه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم معمولی نشان داده شده است. در شکل ۱۰ نشان داده شده است که با یون نشانی، می‌توان میزان جذب و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی این نانو ذرات را افزایش داد.

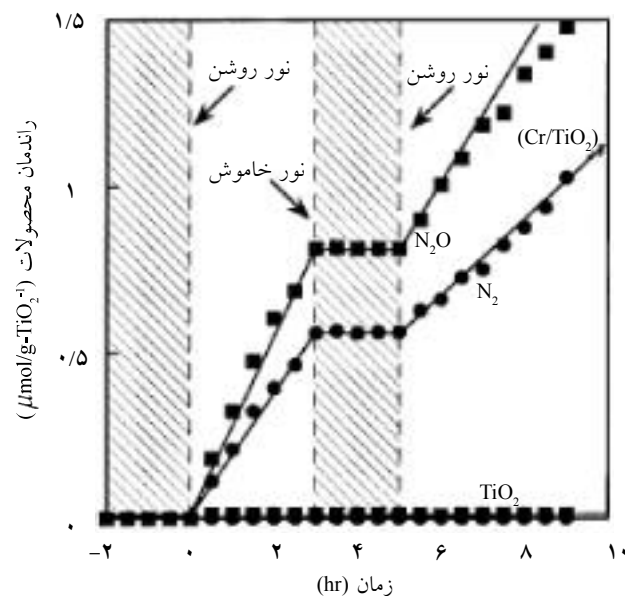
### نتیجه‌گیری

پایداری بالاتر، شفافیت، عدم جذب انتخابی در ناحیه نور مرئی، دسترسی آسان و از همه مهم‌تر فعالیت فوتوکاتالیستی قوی، از برتری‌های نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، نسبت به سایر فوتوکاتالیست‌ها می‌باشد. در فرایند فوتوکاتالیستی، هرچه ذرات دی‌اکسید تیتانیم کوچکتر باشند، ضریب عملکرد افزایش می‌یابد. تصفیه هوا و حذف بو، تصفیه آب و حذف مواد آلی، خواص ضد باکتری، خواص آب‌گریزی

از دیگر کاربردهای پوشش‌های فوتوکاتالیستی بر پایه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم، تهیه گاز هیدروژن از آب و تهیه سل‌های خورشیدی می‌باشد. با استفاده از این روش می‌توان بدون نیاز به هیچگونه انرژی خارجی و فقط در حضور نور خورشید، مولکول‌های آب را تجزیه کرده به اکسیژن و هیدروژن تبدیل کرد و یا به‌طور مستقیم از انرژی خورشید برای تهیه جریان الکتریسیته استفاده کرد. با توجه به عدم آلودگی و عدم نیاز به انرژی اضافی، این روش‌ها به‌عنوان مهمترین منابع تولید انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱].

### نگاهی به آینده

چنان‌که قبلاً اشاره شد، نانو ذرات فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم به دلیل دارا بودن انرژی باند برابر  $3/2 \text{ eV}$  قادر به جذب طول موج‌های فرابنفش نزدیک (UVA) می‌باشند. بنابراین کل انرژی خورشیدی قابل جذب توسط این ذرات بین ۳ تا ۴ درصد خواهد بود [۳۶] و به همین دلیل، کارایی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم در حضور نور مرئی (نور خورشید) پایین می‌باشد. برای بهبود خواص فوتوکاتالیستی این نانو ذرات در حضور نور مرئی تحقیقات زیادی انجام شده است [۵۸، ۲۰، ۸، ۱]. از جمله مهمترین روش‌های



شکل ۱۰- تجزیه فوتوکاتالیستی NO به  $\text{N}_2$ ،  $\text{O}_2$  و  $\text{N}_2\text{O}$  توسط فیلم‌های بر پایه  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Cr/TiO}_2$  در حضور نور مرئی [۸]



**علائم و نشانه‌ها**

E: انرژی بر حسب ژول

h: ثابت پلانک ( $h=6.63 \times 10^{-34}$  J.s)

v: فرکانس بر حسب هرتز

C: سرعت نور ( $C=3 \times 10^8$  m/s) $\lambda$ : طول موج

و پاک شوندگی سطوح پوشش داده شده با این ذرات از مهم‌ترین کاربردهای نانو ذرات  $TiO_2$  می‌باشند. با توجه به جنبه‌های کاربردی و بسیار مفید پوشش‌های بر پایه نانو ذرات  $TiO_2$ ، بررسی روش‌های تهیه و بهینه‌سازی خواص این نانو ذرات و پوشش‌های بر پایه آنها، هم اکنون یکی از موارد پژوهشی جدید در زمینه نانو پوشش‌ها بوده و در آینده نزدیک محصولات متنوعی از این پوشش‌ها با کاربردهای مختلف تزئیناتی، آرایشی، بهداشتی، نظامی و ... به بازارهای جهانی ارائه خواهند شد.

## منابع

- [1] Anpo M., "Preparation Characterization and Reactivities of Highly Functional Titanium Oxide-Based Photocatalysts able to Operate under UV-Visible Light Irradiation: Approches in Realizing High Efficiency in the Use of Visible Light", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 77, pp. 1472-1442, 2004.
- [2] Chopin, et al., *Colloidal dispersions of cerium oxide core/titanium oxide sheath particulates and photocatalytic coatings provided thereby*, United State patent No. 5,688,439, 1997.
- [3] Yamagushi, et al., *Photocatalyst and method for preparing the same*, United States Patent No. 5,668,076, 1997.
- [4] Zhang Y.H, Chan C.K, Porter J.F. & Guo W., "Micro-Raman spectroscopic characterization of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by vapor hydrolysis", *J. Mater. Res.*, Vol. 9, 1998.
- [5] Wiederhoft, et al., *Nonodisperse Titanium Dioxide process for the production There of and use thereof*, United State Patent No.5840111, 1998.
- [6] Lecheng L., Hiu Ping Chu, Xijun Hu & Po-Lock Yue, "Preparation of Heterogeneous Photocatalyst (TiO<sub>2</sub>/Alumina) by Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, pp. 3381-3385, 1999.
- [7] Robert D., Piscopo A., Heintz O. & Weber J.V., "Photocatalytic detoxification with TiO<sub>2</sub> supported on glass-fibre by using artificial and natural light", *Catalysis Today*, Vol. 54, pp. 291-296, 1999.
- [8] Anpo M., "Use of visible light second- generation titanium dioxide photocatalyts prepared by the application of an advanced metal ion implantation method", *pure Apple. Chem.*, Vol. 9, pp. 1787-1792, 2000.
- [9] Anpo M., et al., *Photocatalyst, process for producing the photocatalyst, and photocatalytic reaction method*, United States Patent No. 6,077,492, 2000.
- [10] Zhe D., Xijun H., Gao Q., Po-Lock Yue & Greenfield P.F., "Novel Silica Gel Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Synthesized by CVD Method", *Langmuir*, Vol. 16, pp. 6216-6222, 2000.
- [11] Jimmy C.Y., Jiaguo Y., Wingkei H., Lizhi Z., "Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO<sub>2</sub> particles via ultrasonic irradiation", *Chem. Commun.*, pp. 1942-1943, 2001.
- [12] McCarty R.J., *Method for Depositing Titanium oxide Coatings on flat glass*, United State patent No. 6,238,738, 2001.
- [13] Murasawa, et al., *Photocatalyst composite and process for producing the same*, United States Patent No. 6,277,346, 2001.
- [14] Chen A., LU G., Tao Y., Dai Z. & Gu H., "Novel photocatalyst immobilized on springs and packed photo reactor", *Mater, phys, Mech.*, pp. 121-124, 2001.
- [15] Aiping C., Guanzhong L., Yong T., Zhiming D. & Hongchen G., "Novel Photocatalyst Immobilised on Springs and Packed Photoreactor", *Mater.Phys.Mech.*, Vol. 4, pp. 121-124, 2001.
- [16] Damodar R.A., You S.J. & Chou H.H., "Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> entrapped PVDF membranes", *Journal of Hazardous Materials*, in Press, 2009.
- [17] Murasawa, et al., *Photocatalyst composite and process for producing the same*, United States Patent No. 6,498,000, 2002.

- [18] Li M., Ismat S., Huang P., Jung O. & Ni A., "Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Materials Science and Engineering*, B96, pp. 247-253, 2002.
- [19] Nonami T., Hase H. & Funakoshi K., "Apatite Coated Titanium Dioxide Photocatalyst", *Materials Science forum*, Vol. 439, pp. 337-343, 2003.
- [20] Ismat S., Huang C.P., Chen J.G., Doren D. & Barteau M., *Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis*, NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference, Dec 16-18, 2003.
- [21] Ichinose, Hiromichi, *Processes of producing a titanium oxide-forming solution and dispersion with crystalline titanium oxide particles*, United States Patent No. 6,602,918, 2003.
- [22] Jung O.J., Kim S.H., Cheong K.H., Li W. & Ismat S., "Metallorganic Chemical Vapor Deposition and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 1, 2003.
- [23] Sangman H., Myung C.L. & Wonyong C., "Highly enhanced Photocatalytic oxidation of CO on titania deposited with Pt nanoparticles: kinetics and mechanism", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 46, pp. 49-63, 2003.
- [24] Costanza M., Melanie L., Simpson V. & Scherer G., *Sol-Gel Properties and Consolidation Effectiveness of three Particle Modified Consolidants: TiO<sub>2</sub>-PMC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PMC and SiO<sub>2</sub>-PMC*, EUROMAT Symposium P2-Materials and Conservation of Cultural Heritage, 2003.
- [25] Amal, et al., *Photocatalyst*, United States Patent No. 6,558,553, 2003.
- [26] Na H.S., et al., *Method for making anatase type titanium dioxide photocatalyst*, United States Patent No. 6,576,589, 2003.
- [27] Balasubramanian G., Dionfection D.D. & Suidon M.T., "Titania powder sol-gel process for photocatalytic applications", *Journal of material Science*, Vol. 38, pp. 823-831, 2003.
- [28] Sherman J., et al, *Nanoparticulate Titanium dioxide coatings and processes for the production and United Statee There of*, United State patent No. 6653356132, 2003.
- [29] Sangiovanni J.J., *Titania-Coated Honeycomb catalyst matrix for UV photo catalytic oxidation of organic pollutants and process for making*, United State patent No. 6649561, 2003.
- [30] Schnitzler D.C. & Zarbin J.Z., "Organic/Inorganic Hybrid Materials Formed From TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Poly-aniline", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 3, pp. 378-384, 2004.
- [31] Hyunwoong P. & Wonyong C., "Effects of TiO<sub>2</sub> Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, pp. 4086-4093, 2004.
- [32] Junghoryu, Wonyong, "Effects of TiO<sub>2</sub> Surface Modifications on Photocatalytic Oxidation of Arsenite: The Role of Superoxides", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp. 2928-2933, 2004.
- [33] Shin H., Suk H., Hong K.S. & Leey.J.K., "Crystallization Process of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in an Acidic Solution", *1382 Chemistry Letters*, Vol. 10, pp. 1382-1383, 2004.
- [34] Kima T.K., Leea M.N., Leeb S.H., Parkb Y.C., Jungb C.K. & Boob J.H., "Development of surface coating technology of TiO<sub>2</sub> powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification", *Thin Solid Films*, 2004.
- [35] Kolen Y., Garsheva A.V., Churagulovb B.R., Boujdayc S., Portesc P. & Colbeau-JUnited S.P., "Photocatalytic

activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Article in press, 2005.

[36] Anpo M., "Utilization of  $TiO_2$  photocatalysts in green Chemistry", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 7, pp. 1265-1270, 2000.

[37] *Nano- $TiO_2$  Photocatalyst coating*, Green Chemistry for Green Buildings <http://www.greenmillennium.com>, final update 2004.

[38] Ye J., Tang J., "Environmental Purification Using photocatalysis", *National Institute for Materials Science*, Vol. 6, 2003.

[39] Frazer L., "Titanium dioxide Environmental White Knight", *Environmental Health Prespective*, Vol. 4, 2001.

[40] Memming R., *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-vch, pp. 360-363, 2001.

[41] Martha M. Higarashi & Jardim W.F., "Photocatalytic treatment of pesticide-contaminated soil using solar light and titanium dioxide", *American Environmental Laboratory*, pp. 25-26, Report May 2000.

[42] *KON CORPORATION*, <http://www.saga-kon.co.jp>, updated in 2005.

[43] *GODAI INC.*, <http://www.godai-inc.co.jp>, updated in 2004.

[44] *PHOTO-CATALYTIC MATERIALS INCORPORATED*, <http://www.photocatalyst.co.jp>, updated in 2005.

[45] *ALTAIR*, <http://www.altairnano.com>, updated in 2004.

[46] *AIST*, <http://www.aist.go.jp>, updated in 2004.

[47] *ANP (Advance Nano Product)*, <http://www.anapro.com>, updated in 2005.

[48] Saito M.,  *$TiO_2$  Photocatalyst Materials*, Technical Report Reviews, 1998.

[49] Balasubramanian G., et al, "Evaluating the activities of immobilized  $TiO_2$  powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water", *Applied catalysis B environmental*, Vol. 47, pp. 73-84, 2004.

[50] Preis S. & Falconer J.L., "Gas phase photocatalytic oxidation of motor Fuel oxygenated additives", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 49, pp. 141-145, 2004.

[۵۱] قنبرزاده ع.، حیدریان ع. و شادبختی غ.، "پوشش مخازن سوخت هوایی، مشخصه‌ها و روش کنترل کیفیت در سیستم پوششی"، نهمین همایش نفت و گاز و پتروشیمی ۱۳۷۷.

[۵۲] قنبرزاده ع.، "مقایسه محمل مناسب فرمولاسیون رنگ‌های کول تاراپوکسی"، اولین سمینار ملی علوم و فن‌آوری رنگ، ۱۳۸۰.

[۵۳] قنبرزاده ع.، "رنگ‌های دریایی، سامانه‌های پوششی و روش‌های کنترل کیفیت آنها"، مجله رنگ و رزین، شماره ۱۲، ۱۳۸۱.

[۵۴] قنبرزاده ع. و حیدریان ع.، "بررسی فعالیت جمعیت‌های میکروبی مخلوط باکتری احیاکننده سولفات (SRB) بر روی پوشش ویژه مخازن سوخت هوایی"، مجله تحقیق در علوم و مهندسی نفت شماره ۴۵ سال دوازدهم تابستان و پائیز ۱۳۸۱.

[۵۵] اکبری نژاد ا. "فرآیند دیسپرسیون رنگدانه‌ها، اهمیت: مکانیزم و روش‌ها"، نشریه صنعت رنگ، شماره ۶، ۱۳۸۳.

[۵۶] قنبرزاده ع.، "سیستم‌های پوشش مناسب سطح خارجی لوله‌های مدفون و روی سطح"، مجله رنگ، ۱۳۸۲.

[57] Martha M. Higarashi & Jardim W.F., "Photocatalytic treatment of pesticide-contaminated soil using solar light and titanium dioxide", *American Environmental Laboratory*, 25-26, Report May 2000.

[58] Youngmin C. & Wonyong C., "Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized  $TiO_2$ ", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, pp. 966-970, 2001.