

## آشنایی با خاصیت فتوکاتالیستی نانوپودر اکسید تیتانیم



شهاب خامنه اصل | دانشجوی دکتری مهندسی مواد - سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی ایران

### چکیده

اکسید تیتانیم به عنوان یک نیمه هادی با باند انرژی ممنوعه حدود  $3/2$  الکترون ولت به عنوان فتوکاتالیست کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف سنتز شیمیایی، حفظ محیط زیست، پزشکی دارد. این اکسید به صورت نانو پودر و لایه نازک می تواند در انواع راکتورهای شیمیایی به انجام واکنش کمک کند. نظریه اینکه موضوع نو و بین رشته ای بوده و می تواند مورد توجه محققین و صنعتگران کشور قرار گیرد. در این مجال به طور مختصر به موضوع فتوکاتالیستها و بویژه اکسید تیتانیم پرداخته می شود و اصول اولیه، تاریخچه، کاربردها و پارامترهای موثر در کارائی این مواد ارائه می گردد. کلمات کلیدی: اکسید تیتانیم، فتوکاتالیست، نانومواد، حفظ محیط زیست.

### مقدمه

پیشرفت دانش بشری در قرن حاضر در علم مواد در شاخه های الکترونیک، نیمه هادی، نانو، بیو و مواد مرکب بسیار چشمگیر بوده است. مواد نیمه هادی اهمیت شایان توجهی در صنایع الکترونیک و مخابرات داشته و تعداد بنگاههای تولید کننده علم و محصولات نیمه هادی طی دهه گذشته چندین برابر شده است و میلیاردها دلار محصولات نیمه هادی در دنیا عرضه میشود. در این بین اکسیدهای سرامیکی جایگاه جدیدی یافته اند و کاربرد آنها به عنوان سنسور، عایق، رنگدانه، پوشش، کاتالیست و دهها مورد دیگر توسعه یافت. تحقیقات در زمینه اکسید تیتانیم با کاربری نوین از حدود دهه شصت میلادی شروع شد و کاربرد آن در نیمه هادیهای فتوکاتالیست، پیلهای فتوولتایی، کاتالیستها، سنسورهای رطوبت و گاز، سطوح ضد مسموم و خودتمیز شونده مطرح شد. اکسید تیتانیم با داشتن خواص اپتیکی، مکانیکی و الکتریکی ویژه موضوع تحقیقات زیادی قرار گرفته است. خاصیت فتوکاتالیستی این ماده در رفع آلودگیهای آبی [۱]، از بین بردن باکتریها و جداکردن فلزات از جریان فاضلابها بکار می رود. اهمیت آن در کم هزینه بودن، عدم نیاز به انرژی، بازدهی بالا و عدم ایجاد آلودگی است [۲]. ریزساختار به عنوان عامل مهمی در تغییر پارامترهای کاربردی اکسید تیتانیم مطرح است و انواع ساختارهای نانو پودر، لوله، میله، سیم و متخلخل اکسید تیتانیم توسط روشهای مختلف سل ژل، هیدروترمال، اکسیداسیون آندی الکتروشیمیایی، رسوب گیری از انواع فازها تهیه می شود [۳].

بین رشته ای بودن موضوع حاضر بین محققین شیمی، فیزیک، سرامیک، نانو، سطح، نفت، محیط زیست، بیو و عمران، روند تحقیقاتی شتابنده توسعه علم بویژه درموضوع حاضر طی چند ساله اخیر، حجم بالایی از داده های علمی را به خود اختصاص داده است بطوریکه بیش از صدها مقاله فقط در سالهای ۲۰۰۷ و ۲۰۰۸ در ژورنالهای بین المللی چاپ رسیده است. این امر هم اهمیت موضوع و هم رقابت تنگاتنگ در این زمینه را نشان می دهد. چینیان با بیش از ۷۰٪ مقالات چاپ شده پیشتازان این چالش اند.

بیش از ۵ سال است که تولید تجاری فتوکاتالیست ها در اروپا، امریکا، ژاپن و کره انجام می شود. بخصوص در ژاپن از این پدیده در صنایع مختلف استفاده می شود. آمار بازار تجارت ژاپن نشان می دهد، پس از ظهور اولین یافته ها مربوط به خاصیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  در سال ۱۹۷۰، در سال ۱۹۹۰ فتوکاتالیستها جنبه یک کالای تجاری را به خود گرفتند. از فروش آزمایشی این محصول ۲/۰ میلیارد یورو در سال ۱۹۹۷، ۲/۱ میلیارد یورو در سال ۱۹۹۸، ۴ میلیارد یورو در سال ۱۹۹۹ و بالغ بر ۱۰۰ میلیارد یورو در سال ۲۰۰۱ حاصل شد. این آمار نمایانگر رشد چشمگیر تقاضای این محصول در بازار جهانی است. پیش بینی می شود که تا سالهای آینده در ژاپن این رقم بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلیارد یورو افزایش یابد [۳]. در ادامه با اکسید تیتانیم و خواص فتوکاتالیستی مواد و اهمیت آن بیشتر آشنا می شوید.



## اکسید تیتانیوم

عنصر تیتانیوم با عدد اتمی ۲۲ دارای آرایش الکترونی  $[Ar]3d^2 4s^2$  است. بسیاری از ترکیبات فلزات واسطه و از جمله تیتانیوم به دلیل الکترونیهای جفت نشده رنگین و پارامغناطیس هستند. همچنین به دلیل اینکه اوربیتالهای درونی  $d$  از نظر انرژی به اوربیتال  $s$  بیرونی نزدیک هستند، می توانند هم با الکترونیهای  $s$  و هم با الکترونیهای  $d$  در تشکیل ترکیب شرکت کنند. اکثر فلزات واسطه از خود چندین حالت اکسایش نشان می دهند، که اعداد اکسایش بالاتر برای هر عنصر غالباً در ترکیب این عنصر با عناصر الکترونگاتیو تر، اکسیژن و کلر دیده می شود. به هر حال عنصر  $Ti$  هم می تواند دارای عدد اکسایش  $+2$ ،  $+3$ ،  $+4$  باشد که البته عدد اکسایش  $+2$  کمتر متداول است. همچنین شعاعهای اتمی و یونی فلزات واسطه به طور کلی از شعاعهای اتمی و یونی عناصر اصلی همان دوره کوچکتر است، که این امر هم به دلیل این است که الکترونها به پوسته فرعی درونی  $d$  اضافه می شوند و بار موثر هسته نسبت به پوسته بیرونی بیشتر است. این امر موجب می شود تا یونهای عناصر واسطه چگالی نسبتاً بالایی داشته باشند و تمایل فراوانی در جهت تشکیل کمپلکس ها داشته باشد. آناز و روتایل دو ساختار اصلی اکسید تیتانیوم می باشند که دارای انرژی باند ممنوعه نزدیک به هم بوده و معمولاً پودرهای تجاری این اکسید شامل هر دو ساختار می باشند از موارد استفاده عمومی از این اکسید می توان به انواع رنگدانه های نقاشی، کرمهای آرایشی، مصالح ساختمانی، قطعات خودرو، وسایل پزشکی، میدلهای انرژی خورشیدی، از بین برنده های آلودگیهای محیطی و انواع فتوکاتالیستها اشاره کرد. این اکسید با خواص الکتریکی و اپتیکی منحصر به فردی که دارد، کاربرد گسترده ای به عنوان فیلم های هادی شفاف، لیزرهای ماورا بنفش، راهنمای امواج، پیلهای خورشیدی، فتوکاتالیستها، وریستورها یافته است.

مهمترین خصوصیت آن خاصیت فتوکاتالیزوری است، که به دلیل داشتن برخی از برتری ها، از جمله فعالیت بالا، قیمت پایین، و تحمل آن در مقابل فرسایش شیمیایی و نوری نسبت به سایر مواد کاربرد فراوانی دارد. اما یکی از مشکلات آن، فعالیت کم آن می باشد. به منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیزور و رفع این مشکل، تلاشهای فراوانی برای تغییر در  $TiO_2$  توسط افزایش فلزات واسطه مانند  $3+Fe$ ،  $2+La$ ،  $6+Mo$  و ... در دو دهه گذشته انجام شده است. مشکل دیگر  $TiO_2$  به عنوان فتوکاتالیزور این است که برای فعالیت فتوکاتالیزوری آن نیاز به نور ماورابنفش می باشد. برای رفع این مشکل هم دانشمندان اخیراً با کمک روشهای فراوری پلاسما نوعی از فتوکاتالیست  $TiO_2$  را توسعه داده اند که هم به نور مرئی و هم به نور ماورابنفش حساس است [۲].

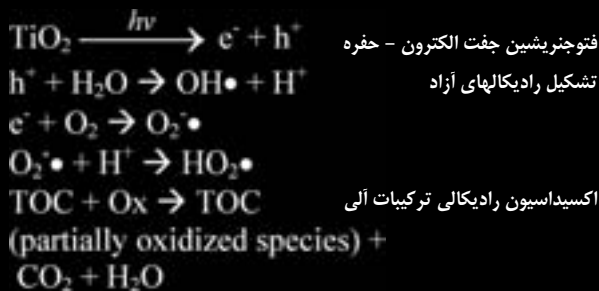
## خواص فتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم

طی ۱۵ سال اخیر تحقیقات زیادی بر روی دسته خاصی از واکنشهای اکسیداسیون به نام "فرایند اکسیداسیون پیشرفته" (AOP) انجام گرفته است [۳]. هدف اصلی این تحقیقات روشهای تولید هیدرواکسید با پتانسیل اکسایش حدود ۲/۸ الکترون ولت است که نسبت به اکسیژن، آب اکسیژنه و سایر اکسند ه های موجود از پتانسیل بالاتری برخوردارند. انواع روشهای اکسیداسیون پیشرفته در شکل ۱ نشان داده شده است.

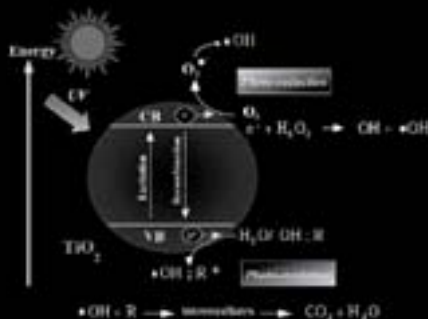


شکل ۱. روشهای اکسیداسیون پیشرفته [۴]

آلودگیهای آلیکالینی، الکلی، الکنی، اسیدهای کربوکسیلی، فنولی، الکلها و الکنهای هالوژنی، سورفکتانتها، رنگها، آفت کشها و انواع هیدروکربنهای آروماتیک با این روش تصفیه می شوند. فتوکاتالیستهای نانومتری از ذرات  $TiO_2$  با اندازه دانه  $20\text{ nm}$  ساخته می شود. پس از جذب  $UV$  اشعه خورشیدی توسط این ذرات، الکترونیهای آنها توسط انرژی  $UV$  به تحرک در آمده و از مدار خود خارج می شوند، که نتیجه آن بر جای گذاشتن حفراتی است که قابلیت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند. در عین حال الکترون ها که خاصیت احیایی قوی دارند، پس از تماس با  $H_2O$  و  $O_2$  هوا مطابق واکنش زیر رادیکالهای آزاد اکسیژنی و هیدروکسیدی ایجاد می کنند. این رادیکالهای آزاد خاصیت اکسیدکنندگی بالایی داشته و قادر خواهند بود که مواد آلاینده، دود و باکتریهای مضر را به مواد بی ضرری مانند  $H_2O$  و  $CO_2$  تجزیه کنند. در نتیجه، رادیکال های تشکیل شده در نقش یک اکسید کننده قوی با ترکیبات آلی واکنش می دهند [۲-۵].



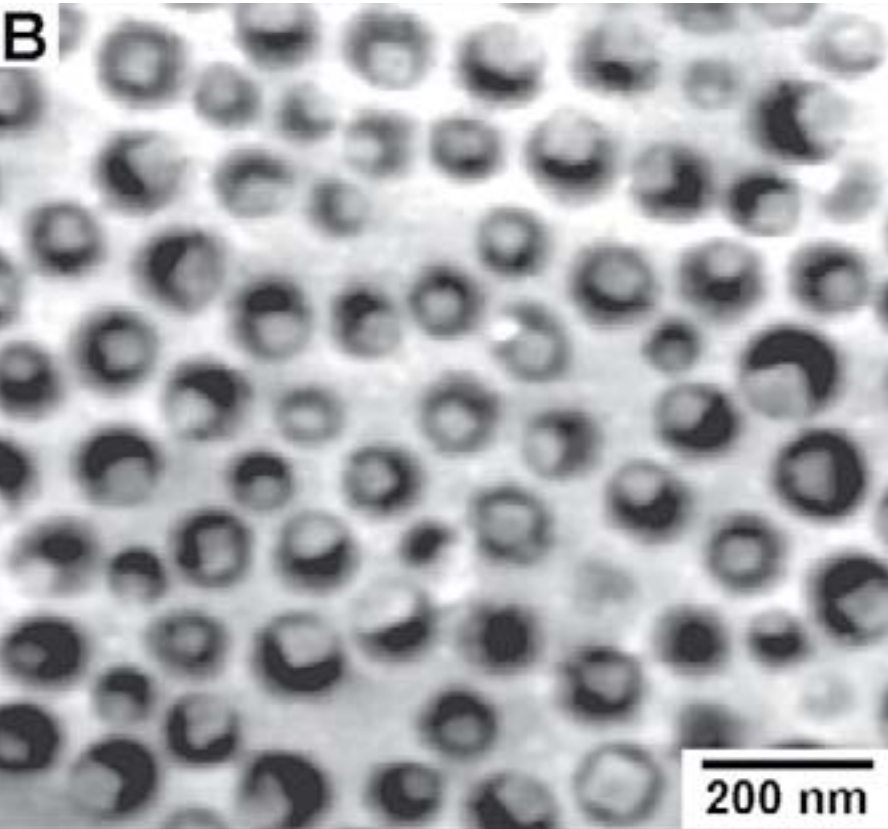
شکل ۲ شماتیکی از واکنش فتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم به عنوان یک نیمه هادی متعارف در واکنشهای تصفیه آلاینده ها را نشان می دهد. سینتیک واکنش ها و پایداری الکترون حفره شکل گرفته در میزان بازدهی فتوکاتالیست اهمیت زیادی دارد. با توجه به اینکه مدت زمان تشکیل این جفت حدود چند فوتونانیه طول می کشد، افزایش زمان پایداری این الکترون - حفره با کاهش اندازه دانه و تغییر نسبت سطح به حجم در مورد نانو پودرها به خوبی تامین می شود، در این راستا واکنش های ترکیب مجدد سطحی و حجمی و اثر بازدارندگی کوانتومی و سینتیک این واکنش ها مطرح می گردد که کارهای فراوانی در زمینه یافتن اندازه دانه و سطح مخصوص بهینه و استفاده از روشهای شیمیایی مختلف من جمله، سل ژل و هیدروترمال و بهینه سازی پارامترهای فرایند صورت گرفته است. انرژی مورد نیاز واکنش فتوکاتالیستی در محدوده ماورا، بنفش بوده این محدوده دارای انرژی بالایی بوده اما کسر کوچکی از طیف تابشی نور خورشید را شامل می شود، برای جابجا کردن این طیف به سمت نور مرئی و افزایش راندمان انواع یونهای فلزات واسطه و حاکی نادر مثل آهن، تنگستن، یوپریم نیز به اکسید تیتانیوم افزوده می شود. روشهای تصحیح کننده دیگری نیز بکار می رود. تغییر پارامترهای سطحی با استفاده از حساس کننده های فتونی، اکسایش و کاهش سطحی، کیلیتی و اسیدی کردن سطحی و استفاده از جریان الکتریکی از جمله این روشها است [۴].



شکل ۲. شماتیکی از واکنش فتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم [۱]

## کاربردهای فتوکاتالیستی $TiO_2$

ارزان بودن، غیر سمی بودن و سازگاری بیولوژیکی اکسید تیتانیوم امکان استفاده از اکسیداسیون فتوکاتالیستی را برای شکستن و از بین بردن بسیاری از آلاینده



عنصر تیتانیوم با عدد اتمی ۲۲ دارای آرایش الکترونی  $[Ar]3d^2 4s^2$  است. بسیاری از ترکیبات فلزات واسطه و از جمله تیتانیوم به دلیل الکترونیهای جفت نشده رنگین و پارامغناطیس هستند. همچنین به دلیل اینکه اوربیتالهای درونی d از نظر انرژی به اوربیتال s بیرونی نزدیک هستند، می توانند هم با الکترونیهای s و هم با الکترونیهای d در تشکیل ترکیب شرکت کنند.

منجر به واکنش اکسید و احیا در سطح  $TiO_2$  می گردد. تحریک فوتو کاتالیستی  $TiO_2$  سبب تولید اوربیتال خالی ای می شود که به سطح  $TiO_2$  مهاجرت می کنند، این اوربیتال ها می توانند با  $H_2O$  یا  $OH$  موجود در آب جذب شده روی سطح (که به عنوان کاتالیزور عمل می کند) به منظور تولید رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل و الکترون آزاد واکنش دهد و با ظرفیت آزاد اکسیژن یون های سوپر اکسید را تولید کنند و در نهایت گونه های بسیار فعال اکسیژن تولید شده می توانند با اکسید کردن ترکیبات آلی میکرو ارگانیسم ها منجر به مرگ آنها شوند.

در روش تصفیه فوتوکاتالیستی آب های آلوده،  $TiO_2$  بصورت پودر به آب اضافه می شود و یا آنکه بر روی یک زمینه پوشش داده شده و آب از روی آن عبور داده می شود. در حالت اول به یک سیستم بازیابی نیاز خواهد بود تا کاتالیست دوباره قابل استفاده شود. تحقیقات نشان می دهد که فوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم نه تنها آلودگی های ذکر شده، بلکه ترکیبات رنگی و بدبو را نیز از بین می برد. تصفیه هوای آلوده، اغلب موثرتر از آبهای آلوده است. زیرا سینتیک فاز گازی این امکان را می دهد که واکنشها سریعتر از فاز مایع رخ دهد. در فرآیند تصفیه هوا،  $TiO_2$  باید بر روی سطحی به صورت معلق قرار گیرد، تا جریان گاز از روی آن عبور کرده و واکنش انجام شود. این سطح معمولاً به صورت ماتریسی با مساحت سطح بالا است که در معرض تابش اشعه UV قرار دارد.

از دیگر کاربردهای اکسید تیتانیوم، استفاده از خاصیت ضدمه آن با تابش UV است. سطح  $TiO_2$  در معرض اشعه UV آبدوست می شود، که این خاصیت از مه گرفتگی به عنوان مثال شیشه و آینه های خودرو و جاده جلوگیری می کند. هنگامیکه هوای مرطوب در تماس با آینه یا شیشه قرار می گیرد، قطرات کوچک آب تشکیل می شود، و مه گرفته می شود، اما در شیشه ها و آینه هایی که با  $TiO_2$  پوشش داده شده اند آب یک لایه پیوسته و مسطح را تشکیل می دهد که به دنبال آن مه گرفتگی وجود نخواهد داشت. علاوه بر این کثیفی روی سطح به آسانی با آب از بین می رود، که این خاصیت خود تمیزشوندگی نامیده می شود. از این خاصیت برای تمیز نگهداشتن ساختمانها استفاده می شود، به این ترتیب که مواد ساختمانی مانند کاشی ها و سنگ های نما را قبل از استفاده با اکسید تیتانیوم و مانند آن پوشش دهی می کنند و به این ترتیب مواد یاد شده تنها با استفاده از آب به راحتی قابل تمیز شدن خواهند بود [۶].

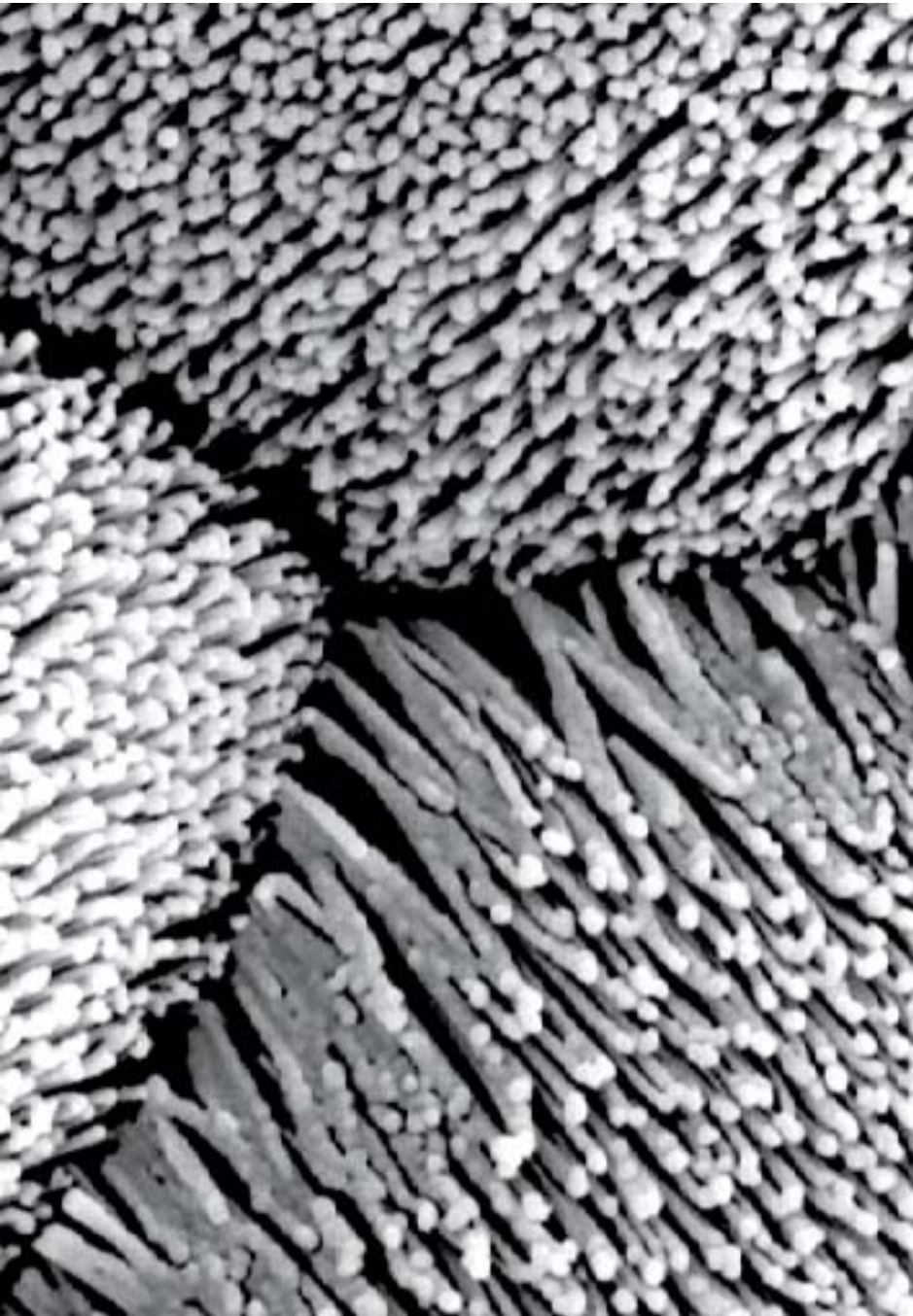
استفاده از نیمه هادی هایی همچون اکسیدهای روی، تیتانیوم، سولفید روی و کادمیم به عنوان فوتوکاتالیست به دو صورت پودری و لایه ای مطرح یافته است. با توجه به اهمیت سطح ویژه بالا استفاده از نانوپودرها و لایه های نازک و آرایه های مرکب این اکسیدها توسعه یافت. مشکل کار استفاده از این مواد تولید صنعتی و ارزان و بازیافت ماده پس از استفاده است. آلفانو و همکارانش در سال ۲۰۰۰ و پارت و همکارانش در سال ۱۹۹۶ دو نوع راکتور فوتوکاتالیستی را بر پایه نوع کاتالیست پودری و فیلمی ارائه کرده اند. نوع پودری محلول در آب دارای مزایای، توزیع یکنواخت کاتالیست در محلول، نسبت بالای سطح کاتالیست به حجم راکتور، انتقال حجم محدود، امکان استفاده از کاتالیست به صورت مداوم با کمترین اتلاف زمانی، کمترین افت فشار

های ارگانیک (آلی) و تبدیل آنها به  $CO_2$  و آب در تصفیه آب آشامیدنی، از بین بردن باکتریها و ویروسها و جدا کردن فلزات از جریان فاضلابها فراهم می کند. در مورد تصفیه آب، تحقیقات نشان داد که هیدروکربنهای آلیفاتیک کلردار با استفاده از این روش کلرزدایی شده و به  $CO_2$  و  $H_2O$  شکسته می شوند. علاوه بر این بسیاری از آروماتیک ها که در برابر واکنشهای اکسیداسیونی معمولی مقاوم هستند به راحتی از بین می روند. مواد شیمیایی دیگری نیز به این روش از آبهای آلوده جدا می شوند. از این ماده در تصفیه ترکیبات آلی موجود در هوا نیز می توان استفاده کرد. همچنین خاصیت از آنتی باکتریالی و خود تمیز شونده این اکسید در انواع کاربردهای پزشکی و خانگی استفاده می شود. جدول ۱ خلاصه ای از کاربردهای فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد.

جدول ۱: کاربردهای مهم فوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم [۲]

خاصیت	طبقه بندی	کاربری
خود تمیز شوندگی	مواد برای کاربردهای خانگی	کاشی های بیرون ساختمان، وسایل حمام و آتیشخانه، اثاثه داخل خانه، سطوح پلاستیکی، سطوح الومینیومی و سنگی ساختمان، پرده و کرکره پنجره
لایب های داخل و خارج ساختمان و سیستم های وابسته	ساختن مات پوشش داخلی لامپ، پوشش روی لامپهای فلورسانت و پوشش روی شیشه	لامپهای نونهای بزرگراهها
مواد مورد استفاده در جادهها	دیواره نونها، دیواره ضد صدای بزرگراهها، علائم و آینه های راهنمایی و راهنمایی	
سایر موارد	پوشش جادهها، البسه بیمارستانی و یونیفرمها، پوشش های اسپری خودرو	
تمیزکننده های هوا	تمیزکننده های هوای اتاق، سیستم های تهویه مطبوع مجهز به فوتوکاتالیست و صافی های داخل خانه	هوای کارخانه ای
پالاینده های هوای بیرونی	بنن بزرگراهها، جاده ها و پیاده روها، دیوار نونها، عایقهای صدایی و دیوار ساختمان	
تصفیه آب	آب آشامیدنی	آب رودخانه ها، آبهای زیرزمینی، دریاچه ها و تانکرهای ذخیره آب
سایر موارد	نانکرهای تغذیه آبیان، فاضلاب و پسماندهای صنعتی	
فعالیت ضد نمومر	درمان سرطان	وسایل شبیه آندوسکوپ
خود استریزه کنندگی	بیمارستان	کاشی پوشش دیواره و کف اتاق جراحی، لاستیکهای سیلیکونی وسایل پزشکی و البسه بیمارستانی
سایر موارد		پوشش اتاق انتظار، غذا خوری ها و مکانهای عمومی

در مورد خاصیت ضد میکروبی اکسید تیتانیوم می توان به نتایج بدست آمده از مطالعه ساز و کار کشندگی باکتری روی فیلم ظریفی از نانو ذرات  $TiO_2$  به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی اشاره کرد. مشاهدات نشان می دهد فرآیند آسیب به دیواره سلول و غشای سلولی به وسیله تراوش یون پتاسیم صورت میگیرد.  $K^+$  از پرتو دهی لایه نازکی از نانو ذرات  $TiO_2$  UVB از بافت درون سلولی به سرعت خارج می شود. بر اساس این تحقیق مرگ سلول از طریق تخریب دیواره اولیه سلول و تجزیه دیوار غشایی سلول ایجاد می شود، آسیب به غشای سلولی منجر به تراوش مواد معدنی، پروتئین ها و مواد ژنتیکی به بیرون و در نتیجه سبب مرگ سلول می شود. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم حاوی ذرات نقره نیز نتایج مشابهی را نشان می دهد. با فعال شدن  $TiO_2$  به وسیله نور (با انرژی نورانی بزرگتر یا مساوی انرژی لازم برای جدا شدن الکترون از آن) اوربیتال خالی تولید می شود که



استفاده از نیمه هادی هایی همچون اکسیدهای روی، تیتانیم، سولفید روی و کادمیم به عنوان فتوکاتالیست به دو صورت پودری و لایه ای مطرح یافته است. با توجه به اهمیت سطح ویژه بالا استفاده از نانوپودرها و لایه های نازک و آرایه های مرکب این اکسیدها توسعه یافت.

در راکتور و سوسپانسیون پایدار است. از مشکلات این راکتور نیاز به مرحله فیلتراسیون بعدی برای جمع کردن پودر و اهمیت میزان جذب و پراش نور تابشی از ذرات است. استفاده از فیلم نازک مزایای کارکرد مداوم و راندمان بالای زودن مواد آلی از محلول با استفاده از خاصیت جذب کنندگی زیرپایه و نیز عدم نیاز به کاتالیست اضافی و مرحله استحصال اکسید از محلول را دارد، اما مشکلات پراش نور و کاهش راندمان، محدودیت انتقال جرم در محلول، غیرفعال و شسته شدن کاتالیست را هم دارد [۶۷].

علاوه بر نوع نیمه هادی و راکتور پارامترهای دیگری نیز در میزان کارایی فتوکاتالیست اثر دارد، من جمله: روش فراوری ماده، شدت و نوع نور تابشی، نوع ماده آلی، مقدار مواد شرکت کننده در واکنش، زمان کارکرد راکتور، دما و دبی محلول و دهها مورد دیگر که در پارامترهای سینتیکی واکنش فتوکاتالیست تاثیر داشته و موضوع مقالات مختلفی قرار گرفته است. مرحوم دکتر دانشور و همکارانش از دانشگاه تبریز نیز طی سالیان اخیر تحقیقات گسترده ای در زمینه بهینه سازی پارامترهای راکتور و مدلسازی مولفه های موثر در آن انجام داده اند که در مقالات متعددی نتایج آنها به چاپ رسیده است [۹۸]. امید است در آینده نزدیک، دستاوردهای این بزرگان جنبه کاربردی و صنعتی یافته و از آن در حفظ محیط زیست کشور استفاده شود.

## نتیجه گیری

فتوکاتالیستهای نیمه هادی با تولید اکسند هادی قوی به انجام برخی واکنشهای شیمیایی کمک می کنند که از آن می توان در تصفیه آلودگیهای زیست محیطی، از بین بردن انواع میکروبهها و انجام برخی واکنشهای شیمیایی استفاده کرد. در این مجال اصول اولیه، کاربردها و مقدمه ای بر فتوکاتالیستها بیان شد. حجم بالای سرمایه گذاری کشورها و پیشرفته و تعداد زیاد مقالات چاپ شده در دهه اخیر اهمیت موضوع را می رساند و لازم است صنعتگران و محققین رشته های مختلف مواد، شیمی، آب و فاضلاب و پزشکی توجه بیشتری به موضوع داشته باشند تا کشور ما نیز بتواند از قابلیت های این علم در آینده نزدیک استفاده کند.

## منابع

- [1] Sandra Patricia Parra Cardona " Coupling of photocatalytic and Biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects" Ph.D. thesis, Lausanne, EPFL, 2001.
- [2] Miléna LAPERTOT "a strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process" Ph.D. thesis, Lausanne, EPFL, 2006.
- [3] Masa Kaneko, Ichiro Okura " Photocatalysis science and Technology", Kodansha Ltd., Tokyo, 2002.
- [4] Hugo de Lasa, Benito Serrano, Miguel Saldaña " Photocatalytic Reaction Engineering", Springer Science-i-Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA, 2005.
- [5] Tom Van Gerven, Guido Mul, Jacob Moulijn, Andrzej Stankiewicz "A review of intensification of photocatalytic processes" Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 781-789.
- [6] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald. A. Tryk " Heterogeneous photocatalysis: Fromwater photolysis to applications in environmental cleanup" International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2664 - 2672.
- [7] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk " Titanium dioxide photocatalysis" Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1-21
- [8] N. Daneshvar, A.R. Khataee 1, A.R. Amani Ghadim1, M.H. Rasoulifard " Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)" Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 566-572.
- [9] N. Daneshvar, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, M. Pourhassan "Biodegradation of dye solution containing Malachite Green:Optimization of effective parameters using Taguchi method", Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 214-219.