

بررسی روشهای سنتز نانوفوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم بر پایه سیلیکا بفرم آئروژل و میزان

کارایی آن در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی

ندا شیرزاد، نرجس کرامتی*

۱- دانشکده نانوفناوری، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

همزمان با افزایش جمعیت جهان و سرعت صنعتی سازی، دفع پسابهای صنعتی خطراتی را بر محیط زیست تحمیل می کند که در حال تبدیل شدن به بزرگترین نگرانی برای توسعه پایدار جامعه انسانی است. تصفیه پساب، هدف ضروری برای حفظ اکوسیستم جهانی و بهبود کیفیت محیط زیست است. روشهای متعددی برای حذف آلاینده ها از پسابها بکار گرفته شده است. در میان آنها، فرایند تخریب فوتوکاتالیستی به عنوان یکی از روشهای متداول تصفیه این امکان را فراهم می آورد که طیف وسیعی از آلودگی های آلی را طی واکنش های سریع و در شرایط ملایم به آب و دی اکسید کربن تبدیل کند. از میان فوتوکاتالیست ها، دی اکسید تیتانیوم بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که عمدتاً واکنش ها در سطح فوتوکاتالیست رخ می دهند، یک فوتوکاتالیست خوب لازم است دارای مساحت سطح بالای در دسترس برای جذب و تخریب آلاینده ها باشد. با این حال، ظرفیت جذب ضعیف ناشی از مساحت سطح پائین تیتانیای تجاری، همچنین شکل گیری سریع کلوخه ها در سوسپانسیون ها بازدهی فوتوکاتالیست را محدود می کند. یکی از روش های کارآمد به منظور افزایش مساحت سطح ویژه و ظرفیت جذب، توزیع گونه های تیتانیوم بر روی سطح یک پایه متخلخل مانند آئروژل سیلیکا است. آئروژل سیلیکا علاوه بر این که یک پایه قوی و پایدار با مساحت سطح بالا است، رشد دانه ها و همچنین تغییر شکل فازی از آناتاز به روتیل طی فرایند کلسینه شدن را مهار و محدود کرده و بنابراین سبب افزایش قدرت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم می گردد.

واژه های کلیدی: نانو فوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم، سیلیکا، آئروژل، سل-ژل

narjeskeramati@semnan.ac.ir ایمیل نویسنده مسئول

۱-مقدمه

آب یکی از مهمترین منابع طبیعی برای حفظ حیات بر روی کره زمین است. طی روند سریع صنعتی سازی و افزایش جمعیت جهانی، تقاضا برای آب سالم و در دسترس در حال افزایش است. فرایندهای شیمیایی صنایعی همچون نفت و پتروشیمی، دارو، رنگ، نساجی و کاغذ که مصرف مقدار زیادی از آب شیرین را بخود اختصاص داده اند، سبب ورود مقدار زیادی پساب شامل آلاینده های سمی و نوظهور به منابع آب شده است که تهدیدی جدی برای بهداشت عمومی و سلامت انسانی بشمار می رود. روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متعددی مانند حذف فیزیکی، روش های تصفیه زیستی، فرایند تخریب کاتالیستی و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد استفاده قرار گرفته است [۱-۵]. در روش های فیزیکی، آلاینده تجزیه و تخریب نمی شود، بلکه از فازی به فازی دیگر منتقل می شود. لذا فاز ثانویه تولید شده خود منبعی از آلودگی است که باید به روشی نابود گردد. روش های تصفیه زیستی نیز کند بوده و نیازمند کنترل پارامترهایی چون pH و دما در طول فرایند می باشند و همچنین مسایل مربوط به لجن فعال از جمله حجیم شدن را دارا هستند. فرایند تخریب کاتالیستی به طور معمول تحت شرایط دشوار مانند

دمای بالا انجام می گیرد (در برخی موارد تا حد 900°C). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، که قابل اجرا در شرایط دما و فشار محیط است، به عنوان تکنیکی ایده آل برای بازسازی محیط زیست شناخته می شود. از میان تکنیک های گسترده اکسیداسیون پیشرفته، فرایند تخریب فوتوکاتالیستی ناهمگن، به عنوان یکی از روش های متداول تصفیه این امکان را فراهم می آورد که طیف وسیعی از آلودگی های آلی طی واکنش های سریع و در شرایط ملایم به آب و دی اکسید کربن تبدیل شود. در این فرایند، مولکول های آلاینده توسط واکنش با گونه های اکسند قوی از جمله رادیکال هیدروکسیل که می تواند طی فرایند جذب فوتون ها توسط فوتوکاتالیست تولید شود، تخریب می شوند. از میان فوتوکاتالیست ها، دی اکسید تیتانیوم به دلیل دارا بودن مزیت هایی از جمله پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، سهولت سنتز، سازگاری با محیط زیست و ارزان قیمت بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. از آن جایی که در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی، ابتدا آلاینده بر سطح کاتالیست جذب شده و بعد تخریب می شود، لذا افزایش سطح فوتوکاتالیست روشی برای افزایش راندمان تخریب فرایند خواهد بود. برای افزایش مساحت سطح دی اکسید تیتانیوم، می توان از توزیع گونه های آن بر روی سطح یک پایه متخلخل استفاده کرد. این

آلکوزل دارای گروه‌های OH یعنی (Si-OH, Ti-OH) است، حین خشک شدن در شرایط محیطی، شرایط برای انجام واکنش‌های تراکمی یعنی Si-O-Si, Ti-O-Ti یا Ti-O-Si فراهم می‌شود که سبب یک انقباض جزئی در آلکوزل و در نتیجه کاهش تخلخل محصول نهایی خواهد شد. با توجه به این مسئله، به منظور فراهم آوردن شرایط خشک شدن آلکوزل در شرایط محیطی بدون انقباض در ساختار آلکوزل، قبل از خشک شدن ژل خیس، یک مرحله اصلاح سطح از طریق جایگزینی پروتون (H^+) با یک گروه سیلیل به عنوان مثال تری متیل سیلیل صورت می‌گیرد که در اثر آن سطح خاصیت آبریزی پیدا کرده و از فرو ریختن ساختار متخلخل آلکوزل در اثر کشش سطحی آب ممانعت بعمل می‌آید. روش‌های آماده سازی مختلفی برای سنتز نانو کامپوزیت تیتانیا/سیلیکا که اساسا تفاوت آنها در مراحل هیدرولیز پیش ماده‌های سیلیکا و تیتانیا و خشک کردن آلکوزل است بکار رفته است.

۲-۱- اختلاط سل‌های تیتانیا و سیلیکا

در این روش، به طور جداگانه حجم مشخصی از سل‌های سیلیکا و تیتانیا تهیه شده و در مرحله بعد پس از اختلاط، از طریق تنظیم pH محیط واکنش، ژل تشکیل می‌گردد. نمونه ای از دانه‌های کامپوزیت آئروژل سیلیکا-تیتانیا با حداقل مساحت سطح $482.70 \text{ m}^2/\text{g}$ به کمک خشک کردن در شرایط فوق بحرانی دما بالا و بدون انجام فرایند حرارتی تهیه شدند [۱۰]. الگوهای XRD نشان دهنده وجود هر دو فاز بلوری و آمورف در نمونه بوده و ظاهر شدن پیک در عدد موجی 956 cm^{-1} در طیف FTIR نمایانگر وجود پیوند Si-O-Ti برای تشکیل کامپوزیت سیلیکا-تیتانیا بوده است. در مرحله خشک کردن ژل خیس می‌توان از طریق اصلاح سطح، از فرایند خشک کردن در فشار محیط نیز استفاده کرد. تعویض حلال و اصلاح سطح می‌تواند با استفاده از مخلوط تری متیل کلروسیلان و هگزان و یا افزودن اتانول به این مخلوط انجام شود و در ادامه به منظور استحکام ساختار آئروژل چند مرحله خشک کردن در آون و در انتها فرایند تکلیس صورت می‌گیرد [۱۱ و ۱۲]. نمونه‌های به دست آمده از این روش به طور معمول دارای پیوندهای Si-O-Ti می‌باشند اما به دلیل عدم وجود فشار بالا طی فرایند خشک شدن، الگوهای XRD بیان کننده ساختار آمورف یا ظاهر شدن پیک شاخص آاناتاز در این نمونه‌ها پس از انجام فرایند تکلیس در دماهای بالاست.

۲-۲- اختلاط پیش ماده تیتانیا به طور جزئی هیدرولیز شده با آلکوزل سیلیکا

گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانو ذرات ژل خیس سیلیکا امکان اصلاح آن به وسیله رسوب شیمیایی محلول پیش ماده‌های آلی دارای گروه‌های هیدروکسیل و آلکوکسی را فراهم میکند [۱۳ و ۱۴]. اساس این فرایند، جذب شیمیایی آلکوکسیدهای تیتانیوم به طور جزئی هیدرولیز شده بر روی

راهکار به دلیل سه مزیت بالقوه شامل تمرکز آلاینده در نزدیکی ذرات TiO_2 ، جذب حدواسط‌های تشکیل شده و کاهش تراکم و کلوخه‌ای شدن ذرات TiO_2 ، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۶]. از بین مواد مختلف به عنوان پایه، سیلیکا به دلیل ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی خاص خود مانند طبیعت سازگار با محیط زیست، پایداری حرارتی بالا و عدم انحطاط ساختار معدنی آن در حضور نور به طور گسترده به عنوان پایه انتخاب شده‌اند [۷]. سیلیکا نسبت به تیتانیای خالص دارای برتری‌هایی از جمله هزینه تولید کمتر، پایداری حرارتی و مکانیکی بالاتر و قابلیت جذب طولانی‌تر برای برخی آلاینده‌ها و مواد واسطه می‌باشد که به ترتیب سبب کاهش چشمگیر هزینه تولید، افزایش دوام و بازده فرایند فوتوکاتالیستی می‌گردد. همچنین علاوه بر سازگاری با محیط زیست، دارای مساحت سطح بسیار بالا بوده و از نظر شیمیایی خنثی می‌باشد. به همین دلیل مواد سیلیسی به طور گسترده به عنوان پایه انتخاب شده‌اند [۸]. آئروژل‌های SiO_2 - TiO_2 تلفیقی از مزیت مساحت سطح بالا و ساختار متخلخل سیلیکا، همچنین خواص نیمه‌هادی دی اکسید تیتانیوم را داراست که می‌تواند ماده مناسبی برای فرایندهای کاتالیستی ناهمگن باشد. دسترسی به روشی ساده و مقرون به صرفه مسلما انعطاف پذیری و امکان افزایش تولید این فوتوکاتالیست را در مقیاس صنعتی فراهم می‌آورد. از این رو در این پژوهش انواع روش‌های سنتز و میزان کارایی آن در فرایندهای تخریب فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش‌های سنتز

روش سنتز آئروژل‌ها تقریباً بین تمامی انواع آنها مشترک است. و به طور معمول توسط فرایند سل-ژل متشکل از مراحل هیدرولیز، تراکم، پیر سازی و یک تکنولوژی خشک کردن مناسب که شبکه سه بعدی و بسیار متخلخل آن حفظ گردد، تهیه می‌شود [۹]. دو روش خشک کردن برای سنتز آئروژل بکار می‌رود، خشک کردن در شرایط فوق بحرانی (دما بالا و دما پائین) و خشک کردن در فشار محیط به کمک اصلاح سطح آلکوزل. در روش فوق بحرانی دما بالا، حلال مورد استفاده اتانول یا متانول به ترتیب با دمای بحرانی برابر با 241°C و 239.5°C و فشار بحرانی 60.567 atm و 79.78 atm است. در روش فوق بحرانی دما پائین، حلال قابل اشتعال و انفجار توسط حلال غیر قابل اشتعال و ایمن‌تر یعنی کربن دی اکسید با دما و فشار بحرانی 31.13°C و 72.786 atm از طریق غوطه ور سازی ژل درون مایع کربن دی اکسید جایگزین می‌شود. روش دوم برای دستیابی به ساختار آئروژل، استفاده از فرایند خشک کردن در فشار محیط به کمک اصلاح سطح می‌باشد که از نظر فنی ساده و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و به منظور سنتز آئروژل برای مقیاس‌های بزرگتر توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. از آنجا که سطح

بدست آمد که موجب جذب فوتون‌هایی با طول موج کوتاه‌تر نسبت به نمونه سوم شد. با وجود اینکه در فوتوکاتالیست سوم به دلیل هیدرولیز ناقص سیلیکا، به مساحت سطح پائین‌تری نسبت به نمونه‌های دیگر رسیدند و میزان بلورینگی نسبت به نمونه‌های دیگر کمتر بوده است اما سرعت بالاتر هیدرولیز پیش ماده تیتانیا نسبت به سیلیکا و بنابراین تشکیل ذرات مجزا از تیتانیا در سطح نانو کامپوزیت و در دسترس بودن این ذرات در سطح، موجب افزایش بازده تخریب نمونه سوم نسبت به نمونه‌های دیگر شد. به کمک نمونه سوم پس از ۱ ساعت تابش نور UV به بالاترین درصد تخریب برابر با ۵۴٪ دست یافتند که ۲۳٪ بیشتر از میزان تخریب با تیتانیای تجاری است.

۴-۲- افزودن آثروژل سیلیکا به سل تیتانیا

در این روش ابتدا آثروژل سیلیکا جداگانه با استفاده از فرایند سل-ژل و یک روش خشک کردن مناسب تهیه می‌گردد. به منظور سنتز نانو کامپوزیت تیتانیا/سیلیکا، مقادیر مشخصی از آثروژل سیلیکا به محلول پیش ماده تیتانیا افزوده می‌شود. پس از انجام مرحله هیدرولیز و تشکیل ژل تیتانیا و پس از آن سپری شدن مرحله پیر سازی، ژل به دست آمده در دمای معین خشک و در انتها تحت فرایند تکلیس قرار می‌گیرد. وانگ و همکارانش به کمک این روش و با استفاده از پیش ماده سیلیکا به عنوان اصلاح کننده سطح در مرحله تهیه آثروژل و با مصرف مقدار بهینه ۷٪ وزنی از آثروژل سیلیکا، نانو کامپوزیتی با مساحت سطح ویژه برابر با $265 \text{ m}^2/\text{g}$ سنتز کردند [۱۶]. وجود پیک جذب مربوط به پیوند Ti-O-Si در طیف FTIR نمونه که در دمای 500°C تحت فرایند حرارتی قرار گرفته بود، نشان دهنده اختلاط خوب بین پیش ماده‌ها در سطح اقی با استفاده از این روش و برقراری پیوند شیمیایی بین آنها بوده است. از دیگر مزیت‌های این روش حصول بلورینگی بالای فاز آاناتاز تیتانیا پس از انجام فرایند تکلیس است.

۵-۲- تلفیق روش سل-ژل و هیدروترمال

در این روش ابتدا آثروژل سیلیکا و نانو ذرات تیتانیا به صورت جداگانه سنتز می‌شود. ذرات تیتانیا به همراه مقدار معینی از آثروژل سیلیکا به کمک امواج مافوق صوت در مخلوطی از اتانول و آب دیونیزه طی مدت زمان مشخص توزیع شده و به اتوکلاو منتقل می‌شود. پس از سرد شدن اتوکلاو، محصولات نهایی جمع‌آوری شده و چندین مرحله با آب دیونیزه و اتانول شست و شو داده می‌شود. نمونه‌ای از کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ به کمک این روش با مساحت سطح ویژه برابر با $94.96 \text{ m}^2/\text{g}$ و ۹۴.۹۶٪ وزنی سنتز شد [۱۷]. آگادو و همکارانش نیز اثر فرایند هیدروترمال را قبل از اصلاح سطح و تعویض حلال آثروژل بر فعالیت فوتوکاتالیستی آن مورد بررسی قرار دادند.

سطح نانو ذرات ژل خیس سیلیکا و پس از آن، انجام فرایندهای هیدرولیز و تراکم برای دستیابی به پوشش تیتانیا بر سطح سیلیکا است. با افزایش سیکل‌های رسوبی و دمای تکلیس تا مقدار بهینه، شدت پیک‌های متناظر با فاز آاناتاز و بنابراین میزان بلورینگی نمونه افزایش می‌یابد. نمونه‌ای از کامپوزیت آثروژل سیلیکا-تیتانیا توسط ژو و همکارانش از طریق انجام ۱۵ سیکل رسوبی و با استفاده از شرایط فوق بحرانی دما بالا برای خشک کردن و پس از آن انجام فرایند حرارتی در دمای 600°C با مساحت سطحی برابر با m^2/g و ۴۲۵ و اندازه ذراتی برابر ۵-۱۴ nm سنتز شد. به کمک این روش می‌توان به توزیع همگنی از تیتانیا در کامپوزیت رسید. بعلاوه از طریق تنظیم سیکل‌های رسوبی می‌توان اندازه ذرات تیتانیا را نیز تحت کنترل داشت [۲۰].

۳-۲- اختلاط پیش ماده سیلیکا قبل و یا پس از انجام هیدرولیز با پیش ماده تیتانیا

بروزیک و همکارانش به منظور بررسی تاثیر روش سنتز بر خواص فیزیکی-شیمیایی، آثروژل سیلیکا-تیتانیا را با استفاده از پیش ماده‌های تترا ایزوپروپیل اورتو تیتانات و تترا اتیل اورتو سیلیکات به چهار روش مختلف سنتز کردند که تنها در سه روش اجازه هیدرولیز کامل به پیش ماده سیلیکا قبل از افزودن پیش ماده تیتانیا داده می‌شود [۱۵]. روش اول بر مبنای افزودن پیش ماده تیتانیا (i) و در روش دوم بر مبنای افزودن تیتانیای اصلاح شده به کمک استیل استون به منظور کاهش سرعت هیدرولیز آن (ii) به سل سیلیکا است. در روش سوم هر دو پیش ماده تیتانیا بدون انجام اصلاح به طور همزمان هیدرولیز شده و تشکیل ژل دادند. اشباع آلکوژل سیلیکا توسط محلول پیش ماده تیتانیای اصلاح شده و انجام مرحله پیر سازی در آن اساس روش آماده سازی چهارم بوده است. در پایان فرایند سنتز، نمونه‌ها پس از خشک شدن در شرایط فوق بحرانی دما بالا به مدت ۴ ساعت در دمای 500°C تحت فرایند حرارتی قرار گرفتند. تمام نمونه‌های سنتز شده دارای فاز آاناتاز بوده‌اند. بر اساس نتایج تست تخریب سالیسیلیک اسید و الگوهای XRD به این نتیجه رسیدند که به کمک دو روش سنتز آخر یعنی هیدرولیز همزمان پیش ماده‌ها و اشباع آلکوژل توسط پیش ماده تیتانیا می‌توان به فوتوکاتالیست‌هایی با درصد تخریب بالاتر دست یافت. چرا که علیرغم وجود درصد فاز آاناتاز بالاتر در دو نمونه اول نسبت به نمونه‌های سوم و چهارم، به دلیل توزیع بسیار همگن تیتانیا در نانو کامپوزیت، بلورهای آاناتاز در ساختار آمورف سیلیکا به دام افتاده و نمی‌توانند در سطح آثروژل در دسترس واکنش دهنده‌ها قرار گیرند. در نمونه چهارم به دلیل در دسترس بودن ساختارهای بلوری تیتانیا در سطح آثروژل، به بازده بالاتری نسبت به دو نمونه ابتدایی رسیدند. در عین حال به دلیل توزیع بالای تیتانیا، اندازه بلورهای آاناتاز کوچکتر از نمونه سوم

تیتانیا قبل از فرایند اصلاح سطح انجام می‌گیرد بهره برده‌اند. در عین حال سلولز طی فرایند تبلور سولوترمال تحت شرایط اسیدی هیدرولیز شده و فضایی را برای رسوب نانو ذرات تیتانیا در شبکه سیلیکا فراهم می‌آورد. بنابراین استفاده از سلولز به عنوان قالب می‌تواند همزمان مزیت‌های قالب نرم و سخت را در برگیرد. روند سنتز به این صورت است که در مرحله اول، ژل کامپوزیت سلولز باکتریایی/سیلیکا از طریق اختلاط سیلیکا اسیدی که از شست و شو و تعویض یونی با رزین بدست می‌آید و سلولز آماده سازی شده و در ادامه پشت سر گذاشتن مرحله پیر سازی حاصل می‌شود. در مرحله بعد ژل کامپوزیت $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ که از غوطه‌ور سازی ژل سنتز شده در محلول پیش ماده تیتانیا به مدت زمان معین تهیه شده است، به همراه مقدار مناسبی از الکل به اتوکلاو منتقل می‌شود تا فرایند تبلور سولوترمال انجام گیرد. پس از این مرحله، به ترتیب اصلاح سطح/تعویض حلال و خشک شدن در دماهای مختلف به مدت زمان معین صورت می‌گیرد. بر اساس آنالیزهای صورت گرفته مشخص شد که نمونه‌های سنتز شده به این روش دارای بلورینگی و مساحت سطح بالا در محدوده $512\text{m}^2/\text{g}$ - ۲۹۴ بوده، همچنین توانایی بالایی در تخریب رودامین B به عنوان آلاینده نمونه نشان داده است [۱۹]. در جدول ۱ نمونه‌هایی از کاربرد نانو فوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم بر پایه سیلیکا آئروژل در تخریب آلاینده‌های مختلف آورده شده است.

در این پژوهش نمونه‌های مخلوط تیتانیا/سیلیکا آئروژل و تیتانیا قرار گرفته بر روی پایه آئروژل با و بدون انجام فرایند هیدروترمال و با استفاده از فرایند خشک شدن تحت فشار محیط سنتز شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. در نمونه‌هایی که بدون انجام فرایند هیدروترمال سنتز شدند، تیتانیای قرار گرفته بر روی پایه آئروژل به دلیل دسترسی بالا در سطح فوتوکاتالیست توسط آلاینده‌ها عملکرد بهتری در تخریب سیانید نسبت به مخلوط تیتانیا/سیلیکا آئروژل نشان داد. بعلاوه انجام فرایند هیدروترمال به واسطه افزایش درصد بلورینگی و کاهش اندازه ذرات تیتانیا در محدوده ۱۵-۱۲ نانومتر موجب بهبود عملکرد نانو فوتوکاتالیست در تخریب سیانید شده است. به گونه‌ای که توسط نمونه تیتانیا قرار گرفته بر روی پایه آئروژل توانستند پس از ۴ ساعت به تخریب کامل سیانید دست یابند [۱۸].

۲-۴- تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال در حضور سلولز باکتریایی به عنوان قالب

سلولز باکتریایی یک نمونه از ژل پلیمر زیستی با ساختار شبکه سه بعدی است که توسط میکروالیاف شکل می‌گیرد. اخیراً شی و همکارانش آئروژل کامپوزیت سیلیکا-تیتانیا دارای مساحت سطح بالا و در عین حال بلورینگی بالا را با استفاده از فرایند جدید خشک کردن در فشار محیط سنتز کردند. در این روش با هدف افزایش حجم حفرات آئروژل از سلولزهای باکتریایی به عنوان قالب در فرایند سولوترمال که با هدف افزایش بلورینگی

جدول ۱: نمونه‌هایی از کاربرد نانو فوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم بر پایه سیلیکا آئروژل در تخریب آلاینده‌ها

منابع	روش سنتز	خشک کردن	پیش ماده	آلاینده	درصد تخریب	مزایا	معایب
[۱۰]	اختلاط سل‌های تیتانیا و سیلیکا	شرایط فوق بحرانی دما بالا	تترا بوتیل تیتانات تترا اتیل اورتو سیلیکات	رودامین B	$< 90\%$	مساحت سطح بالا، وجود فاز آاناتاز، برقراری پیوند شیمیایی بین Si و Ti	نیاز به تجهیزات خاص و دما و فشار بالا، هزینه عملیاتی بالا
[۱۱]		خشک کردن در فشار محیط	سدیم سیلیکات تیتانیوم اکسی کلراید	متیلن بلو	$< 95\%$	مساحت سطح بالا، عدم نیاز به تجهیزات خاص فرایندی ایمن، برقراری پیوند شیمیایی بین Si و Ti	ساختار آمورف نانو کامپوزیت
[۱۲]			تیتانیوم تترا کلراید سدیم سیلیکات	متیل اورانژ	۸۴.۹%	مساحت سطح بالا، عدم نیاز به تجهیزات خاص فرایندی ایمن، برقراری پیوند شیمیایی بین Si و Ti	آمورف بودن بخش اعظم نمونه
[۲۰]	اختلاط پیش ماده تیتانیا به طور جزئی هیدرولیز	شرایط فوق بحرانی دما بالا	تترا اتوکسی سیلان تیتانیوم-ان-	متیلن بلو	۹۳%	در دسترس بودن فاز آاناتاز، تیتانیا توسط آلاینده، مساحت سطح بالا	نیاز به تجهیزات خاص و دما و فشار بالا، هزینه عملیاتی بالا

	شده با آلکوزل سیلیکا		یوتوکساید		
[۱۵]	اختلاط پیش ماده تیتانیا با سل سیلیکا	شرایط فوق بحرانی دما بالا	تترا ایزوپروپیل اورتو تیتانات تترا اتیل اورتو سیلیکات	سالیسیلیک اسید	در دسترس نبودن TiO_2 در سطح آثروژل
	اختلاط پیش ماده تیتانیا با سل سیلیکا				مساحت سطح و بلورینگی بالاتر نسبت به نمونه ۳
	اختلاط پیش ماده های تیتانیا و سیلیکا				در دسترس نبودن TiO_2 در سطح آثروژل
	افزودن پیش ماده تیتانیا به آلکوزل سیلیکا				در دسترس بودن تیتانیا در سطح آثروژل، اندازه ذرات بزرگتر TiO_2 نسبت به نمونه ۴
[۱۶]	افزودن آثروژل سیلیکا به سل تیتانیا	خشک کردن در فشار محیط	تترا-ان- بوتیل تیتانات تترا اتیل اورتو سیلیکات	۲ ثانیه- بوتیل-۴،۶ دی نیتروفنول	مساحت سطح نسبتا پائین
	تلفیق روش سل-ژل و هیدروترمال				برقراری پیوند شیمیایی بین Si و Ti، درصد بلورینگی بالای فاز آاناتاز
	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال				درصد بلورینگی بالای فاز آاناتاز، پیش ماده ی ارزان سیلیکا
	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال				نیاز به تجهیزات خاص
[۱۷]	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال	خشک کردن در فشار محیط	سایسیلیک اسید	تترا ایزوپروپیل اورتو تیتانات تترا اتیل اورتو سیلیکات	در دسترس نبودن TiO_2 در سطح آثروژل
	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال				افزایش تخریب نسبت به TiO_2 تجاری
	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال				در دسترس بودن تیتانیا در سطح آثروژل، اندازه ذرات بزرگتر TiO_2 نسبت به نمونه ۴
	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال				در دسترس نبودن TiO_2 در سطح آثروژل
[۱۹]	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال	خشک کردن در فشار محیط	روامین B	سایسیلیک اسید	در دسترس نبودن TiO_2 در سطح آثروژل
	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال				افزایش تخریب نسبت به TiO_2 تجاری
	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال				در دسترس بودن تیتانیا در سطح آثروژل، اندازه ذرات بزرگتر TiO_2 نسبت به نمونه ۴
	تلفیق روش سل-ژل و سولوترمال				در دسترس نبودن TiO_2 در سطح آثروژل

۳- نتیجه گیری

علاوه بر بلورینگی و مساحت سطح بالا، اندازه بهینه بلورهای فاز آاناتاز تیتانیا و در دسترس بودن آنها در سطح آثروژل از عوامل موثر بر بازده فرایندهای تخریب فوتوکاتالیستی است. تلفیق فرایند سل-ژل و خشک کردن در فشار محیط به کمک اصلاح سطح از نظر فنی ساده و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می باشد، در عین حال نانو کامپوزیت هایی که به روش اختلاط سل های تیتانیا و سیلیکا و با استفاده از فرایند خشک کردن در فشار محیط سنتز می شوند به طور معمول دارای پیوندهای Si-O-Ti

می باشند، اما به دلیل عدم وجود فشار بالا طی فرایند خشک شدن، الگوهای XRD نشان دهنده ساختار آمورف تیتانیا و یا پیک شاخص آاناتاز در این نمونه ها پس از انجام فرایند تکلیس در دماهای بالا است. با وجود اینکه در حضور ساختار آمورف تیتانیا و یا با بلورینگی کم در شبکه نانو کامپوزیت می توان آلاینده ها را با بازده قابل قبول تخریب کرد و در برخی منابع خاصیت آبرگریزی را مقدم بر بلورینگی دانسته اند، اما قطعا حضور فاز بلوری تیتانیا می تواند از طریق افزایش بازده فوتونی و بنابراین کاهش بازترکیبی الکترون-حفره موجب کاهش مدت زمان تخریب



8. Y, Hendrix; A, Lazaro; Q, Yu; J, Brouwers; Titania-Silica Composites: A Review on the Photocatalytic Activity and Synthesis Methods. *World Journal of Nano Science and Engineering* 5 (4):161-177, 2015.
9. H, Maleki; Recent Advances in Aerogels for Environmental Remediation Applications. *Chemical Engineering Journal* 300 (15):98–118, 2016.
10. Y, Yu; M, Zhu; W, Liang; S, Rhodes; J, Fang; Synthesis of Silica-Titania Composite Aerogel Beads for the Removal of Rhodamine B in Water. *RSC Advances* 5 (89):72437-72443, 2015.
11. YN, Kim; GN, Shao; SJ, Jeon; SM, Imran; PB, Sarawade; HT, Kim; Sol-gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO_2 - SiO_2 aerogels and their photocatalytic property under UV irradiation. *Chemical Engineering Journal* 231: 502–511, 2013.
12. H, Xu; P, Zhu; L, Wang; Z, Jiang; Sh, Zhao; Structural Characteristics and Photocatalytic Activity of Ambient Pressure Dried SiO_2/TiO_2 Aerogel Composites by One-step Solvent Exchange/Surface Modification. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 31 (1):80–86, 2016.
13. D, Sanli; C, Erkey; Monolithic Composites of Silica Aerogels by Reactive Supercritical Deposition of Hydroxy-Terminated Poly(Dimethylsiloxane). *ACS. Appl. Mater* 5 (22):11708-11717, 2013.
14. L, Franzel; C, Wingfield; MF, Bertino; S, Mahadik-Khanolkarb; N, Leventis; Regioselective Cross-Linking of Silica Aerogels with Magnesium Silicate Ceramics. *J. Mater. Chem. A* 1 (19): 6021-6029, 2013.
15. K, Brodzik; J, Walendziewski; M, Stolarski; L, Van Ginneken; K, Elst; V, Meynen; The influence of preparation method on the physicochemical properties of titania-silica aerogels: Part two. *J Porous Mater* 15 (5):541–549, 2008.
16. H, Long Wang; W, Zhen Liang; W, Feng Jiang; Solar photocatalytic degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using TiO_2/SiO_2 aerogel composite photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics* 130 (3): 1372– 1379, 2011.

و افزایش درصد تخریب آلاینده‌ها گردد. انجام فرایند هیدروترمال و یا سولوترمال می‌تواند از طریق افزایش بلورینگی نانو کامپوزیت تیتانیا/سیلیکا آئروژل و بنابراین کاهش نواقص ساختار آن سبب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی و افزایش بازده تخریب گردد. بعلاوه سنتز فوتوکاتالیست تیتانیا بر روی پایه متخلخل مانند آئروژل سیلیکا از طریق ورود آلکوژل و یا آئروژل سیلیکا به محیط واکنش پیش ماده تیتانیا، علاوه بر اینکه توزیع همگنی از تیتانیا بر روی سطح فراهم می‌آورد، موجب شکل‌گیری بلورهای فاز آاناتاز تیتانیا در دماهای پایین‌تر طی فرایند حرارتی خواهد شد.

۴- منابع

1. G, Odukkathil; N, Vasudevan; Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 12 (4):421-444, 2013.
2. JM, Prodanovic; VM, Vasic; Application of membrane processes for distillery wastewater purification: a review. *Desalination and Water Treatment* 51 (16-18):3325–3334, 2013.
3. F, Saadati; N. Keramati; M, Mehdipour Ghazi; Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46 (8): 757-782, 2016.
4. N, Keramati; N, Fallah; B, Nasernejad; Application of response surface methodology for optimization of operational variables in photodegradation of aqueous styrene under visible light. *Desalination and Water Treatment* 19239-19247, 2015.
5. N, Keramati; N, Fallah; B, Nasernejad; Photocatalytic degradation of styrene in aqueous solution: Central composite design optimization. *Journal of Dispersion Science and Technology* 35: 1543-1550, 2014.
6. J, Chen; L, Eberlein; CH, Langford; Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO_2 supported on a zeolite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148: 183, 2002.
7. AC, Pierre; GM, Pajonk; Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem. Rev* 102 (11):4243–4266, 2002.

by Chemical Liquid Deposition of Titania onto Nanoporous Silica Scaffolds. ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (9):5400–5409, 2015.

17. ZD, Li; HL, Wang; XN, Wei; XY, Liu; YF, Yang; WF, Jiang; Preparation and photocatalytic performance of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core-shell microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash. Journal of Alloys and Compounds 659:240–247, 2016.
18. J, Aguado; R.V, Grieken; Mari'a-Jose' Lo'pez-Mun'oz; J, Maruga'n; A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO_2 and mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts. Applied Catalysis A: General, 312: 202–212, 2006.
19. F, Shi; T, Yu; S-C, Hu; J-X, Liu; L, Yu; S-H, Liu; Synthesis of highly porous $\text{SiO}_2-(\text{WO}_3)_x-\text{TiO}_2$ composite aerogels using bacterial cellulose as template with solvothermal assisted crystallization. Chemical Engineering Journal 292:105–112, 2016.
20. G, Zu; J, Shen; W, Wang; L, Zou; Y, Lian; Z, Zhang; Silica-Titania Composite Aerogel Photocatalysts