

مروری بر نانوفتوکاتالیست‌های حساس به نور خورشید در فرایند تصفیه آب و پساب

طاهره روحانی بسطامی^{۱*}، مریم شاهبدایی^۲، رضا راشدی^۲، عباس دچال^۳، سید محمد مهدی مرتضوی^۳

۱-دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان

۲-گروه تحقیق و توسعه پتروشیمی جم، عسلویه

۳-پژوهشکده مهندسی پلیمریاسیون، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

چکیده

با توجه به چالش‌های موجود در بحث کمبود آب، ضرورت تصفیه آب و حذف آلاینده‌های موجود در آن امری ضروری به شمار می‌آید. از مهم‌ترین روش‌ها برای تجزیه آلاینده‌های آلی موجود در آب استفاده از مواد نانوفتوکاتالیست به‌ویژه نانوفتوکاتالیست‌های حساس به نور خورشید می‌باشد. به علت پایداری، هزینه نسبتاً مناسب و قابلیت استفاده مجدد، نانوفتوکاتالیست‌های حساس به نور خورشید برای تجزیه آلاینده‌ها بسیار موردتوجه قرار گرفته‌اند. در این گزارش انواع مختلفی از مواد نانوفتوکاتالیست جهت تجزیه آلاینده‌های آلی، مزایا و معایب آن‌ها موردبررسی قرار گرفته است. همچنین روش‌های اصلاح جهت بهبود فعالیت و پایداری خاصیت فتوکاتالیستی، از جمله روش‌های مختلف مانند الکتروریسندگی، جفت کردن با نانوفتوکاتالیست دیگر، نهش روی نانوتیوب، دوپ کردن و... اشاره شده است.

واژه‌های کلیدی: تخریب آلاینده‌ها، دوپ کردن، فتواکسیداسیون، نانوفتوکاتالیست‌های حساس به نور خورشید

ایمیل نویسنده مسئول: t.rohani@qiet.ac.ir

۱-مقدمه

امروزه، کمبود آب یک مشکل اساسی تلقی می‌شود از همین رو دانشمندان به دنبال راه‌های متفاوت برای تصفیه آب‌های آلوده می‌باشند. پساب خروجی بسیاری از کارخانه‌ها حاوی مقادیر بالایی از ترکیبات تجزیه ناپذیر و سمی همچون سیانیدها و ترکیبات آروماتیک است. به طوری‌که سیستم‌های متعارف تصفیه مانند روش‌های رسوب دهی، فیلتراسیون، گندزدایی و... قادر به حذف این نوع آلاینده‌ها نیستند و برای حذف آن‌ها از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مانند ترکیب ماورای بنفش و افزودن آب اکسیژنه، فنتون، تجزیه فتوکاتالیستی و... استفاده می‌شود[۱]. روش اکسیداسیون پیشرفته یک روش شیمیایی و غیرانتخابی است، و از طریق اکسیژن، ازن و... باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسید و پراکسید می‌شوند که در اثر واکنش با آلاینده‌های آلی منجر به تجزیه و تخریب آن‌ها می‌شوند.

از مهم‌ترین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به استفاده از مواد فتوکاتالیست مانند تیتانیم دی‌اکسید، اکسید تنگست و... اشاره کرد، که به دلیل پایداری شیمیایی، ارزان و غیرسمی بودن از طریق نور خورشید یا یک منبع نور مصنوعی منجر به حذف آلودگی‌ها می‌شوند[۲،۳]. اولین بار فوجی شیمبا^۱ و هوندا^۲ در سال ۱۹۷۲ از فتوکاتالیست TiO_2 برای تصفیه آب استفاده کردند[۴].

همچنین کیوی^۲ و موریسون^۳ با استفاده از دوپ کردن فتوکاتالیست باعث بهبود خاصیت فتوکاتالیستی شدند[۵].

۲-خاصیت فتوکاتالیستی:

مواد نیمه‌هادی مانند CdS و ZnO ، Fe_2O_3 ، TiO_2 ، WO_3 که به ترتیب دارای گاف انرژی ۲/۷، ۳/۲، ۲/۲، ۳/۷، ۲/۴ الکترون ولت هستند[۶]، به دلیل داشتن یک باند ظرفیت پر و یک باند هدایت خالی با جذب انرژی فوتون برابر یا بیشتر از گاف انرژی خود می‌توانند باعث برانگیخته شدن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت شوند، این عمل باعث ایجاد الکترون و حفره می‌شود. الکترون و حفره ایجادشده در اثر واکنش با اکسیژن و آب به ترتیب باعث اکسیداسیون و احیاء آن‌ها می‌شوند (شکل ۱). واکنش رادیکال‌های پراکسید و هیدروکسید ایجاد شده با ترکیبات آلی منجر به تجزیه آن‌ها به موادی مانند دی‌اکسیدکربن، آب و آنیون‌های معدنی بی‌ضرر می‌شود[۵،۶،۷]. مواد فتوکاتالیست دارای گاف انرژی زیاد به انرژی بیشتری برای برانگیخته شدن الکترون احتیاج دارند، به همین دلیل از نور فرابنفش (UV) جهت تأمین این انرژی استفاده می‌شود. در مقابل مواد فتوکاتالیست دارای گاف انرژی کم، قابلیت انجام فعالیت فتوکاتالیستی در نور خورشید را دارند. مواد فتوکاتالیست باید دارای ویژگی‌هایی مانند گاف انرژی مناسب، پایداری در برابر خوردگی نوری، غیر سمی و ارزان باشند[۸].

³Kiwi
⁴Morrison

¹Fujishima
²Honda

جذب می‌کند که تنها بخش کوچکی از نور خورشید را شامل می‌شود [۱۳]، به همین دلیل از طریق روش‌هایی مانند دوپ کردن با فلزات، مواد غیرفلزی و جفت کردن با فتوکاتالیست‌های دیگر باعث کاهش گاف انرژی می‌شوند و بنابراین می‌توان از نور خورشید برای تصفیه پساب‌ها استفاده کرد [۱۴].

از معایب این روش عدم پایداری فتوکاتالیست TiO_2 است و برای رفع این مشکل و همچنین مشکل کوچک بودن اندازه ذرات TiO_2 در هنگام تصفیه آب، از روش نهش TiO_2 روی سطح گرافن، نانوتیوپ و ... استفاده می‌کنند، و با افزایش مساحت سطح و رسانایی الکتریکی باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیستی، سرعت انتقال الکترون و کاهش ترکیب مجدد الکترون-حفره می‌شوند [۱۵].

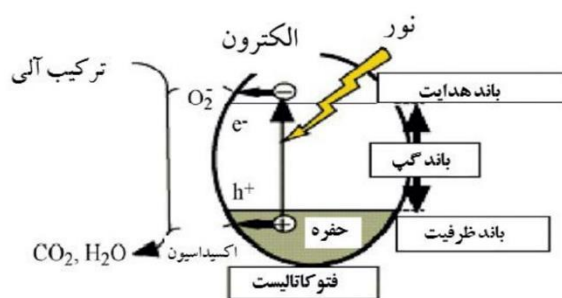
یکی از روش‌هایی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش بارگذاری نانوذرات رسانای نقره در کامپوزیت $TiO_2/MWCNT$ برای افزایش پایداری و فعالیت فتوکاتالیستی در برابر نور مرئی است. مشارکت بین نانوذرات نقره و نانوتیوپ، باعث افزایش راندمان جدایی بار در فصل مشترک Ag/TiO_2 می‌شود، که این عمل باعث تشکیل یک سد شاتکی^۴ بین TiO_2 و Ag شده و نانوتیوپ به عنوان یک مخزن ذخیره الکترون عمل می‌کند [۱۶].

۳-۱-۲- اکسید روی

اکسید روی دارای گاف انرژی $3/7$ الکترون ولت و نیمه‌هادی نوع n است، دارای ساختار بلوری شش‌گوشه‌ای^۵ و دارای خواصی مانند گاف انرژی مستقیم، توانایی اکسیداسیون قوی، پایداری الکتروشیمیایی و گرمایی، قابلیت جذب میزان زیاد نور در مقیاس بزرگ و ... می‌باشد.

فتوکاتالیست‌های ZnO به دلیل زیاد بودن گاف انرژی و مشکل خوردگی نوری، برای تجزیه آلاینده‌ها کمتر استفاده می‌شوند. برای رفع این معایب و استفاده از ZnO برای حذف آلودگی‌ها آن‌ها را با موادی آنیونی مانند کربن، نیتروژن، گوگرد و ... دوپ می‌کنند و باعث افزایش پتانسیل نوار ظرفیت ZnO و در نتیجه موجب کاهش گاف انرژی می‌شوند، از راه‌های دیگر برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی می‌توان به اتصال با مواد فتوکاتالیست دیگر مانند CdO/ZnO ، CeO_2/ZnO و یا از طریق دوپ کردن با مواد آنیونی یا فلزات کمیاب مانند گادولینیم^۶، لانتانیم^۷ و ... اشاره کرد [۱۷].

از سایر روش‌ها برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی و مشکل پخش نانوذرات، تولید نانو الیاف ZnO از طریق روش الکتروپیسندگی است که باعث افزایش مساحت سطح، انعطاف‌پذیری و جذب بالاتر می‌گردد [۱۸].



شکل ۱. دیاگرام نحوه تشکیل حفره و الکترون در اثر تابش نور به سطح نیمه هادی [۹].

۳-مروری بر انواع نانوفتوکاتالیست‌ها

امروزه توسعه نانوفتوکاتالیست‌های حساس به نور مرئی و خورشید مانند Fe_2O_3 ، TiO_2 ، WO_3 و ... به علت اهمیت کاربرد آن‌ها در تصفیه آلاینده‌ها و استفاده از نور خورشید برای تجزیه آلاینده‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوفتوکاتالیست‌های حساس به نور مرئی به دودسته تقسیم می‌شوند:

۳-۱- نانوفتوکاتالیست‌های دارای گاف انرژی بیشتر از $3/1$ الکترون ولت

از آنجایی که این مواد دارای گاف انرژی بیشتر از $3/1$ الکترون ولت هستند [۷]، برای برانگیخته شدن الکترون به نور فرابنفش احتیاج دارند. با توجه به محدود بودن نور فرابنفش و هزینه زیاد آن، می‌توان با استفاده از روش‌هایی مانند دوپ کردن با موادی مانند کربن، نیتروژن و یا جفت کردن با نانو فتوکاتالیست دیگر و ... گاف انرژی این دسته از نانوفتوکاتالیست‌ها را کاهش داد. به این ترتیب می‌توان از نور ارزان قیمت خورشید و یا نور مرئی برای تجزیه آلاینده‌ها استفاده نمود، موادی مانند $SrTiO_3$ ، ZnO ، TiO_2 و ... در این دسته قرار دارند [۱۰].

۳-۱-۱- تیتانیم دی‌اکسید

تیتانیم دی‌اکسید دارای گاف انرژی $3/2$ الکترون ولت و دارای سه نوع ساختار روتایل^۱، آاناتاز^۲ و بروکیت^۳ هست. نوع روتایل دارای گاف انرژی کمتر نسبت به نوع آاناتاز هست [۱۱]، اما نوع آاناتاز دارای مساحت سطح بیشتر نسبت به نوع روتایل بوده و برای فعالیت‌های فتوکاتالیستی بیشتر از نوع آاناتاز یا مخلوط این دو استفاده می‌شود [۱۲].

از مزایای تیتانیم دی‌اکسید به عنوان فتوکاتالیست می‌توان به پایداری شیمیایی، ارزان، غیر سمی و رسانایی الکتریکی خوب اشاره کرد. اما به علت داشتن گاف انرژی زیاد، بیشتر نور UV را

⁴Schottky

⁵Wurtzite

⁶Gadolinium

⁷lanthanum

¹rutile

²anatase

³brookite

۳-۲-۲- اکسید آهن

آهن دارای هشت نوع اکسید شامل هماتیت^۱، مگنتیت^۲، ماگهمایت^۳، گوئیت^۴ و ... می‌باشد. در میان اکسیدهای آهن، هماتیت دارای بهترین فعالیت فتوکاتالیستی است. با این حال، مگنتیت و ماگهمایت دارای خاصیت مغناطیسی بیشتری نسبت به نوع هماتیت هستند [۲۴]، فتوکاتالیست هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) یک نیمه هادی نوع P است و دارای مزایایی مانند باریک بودن گاف انرژی، قیمت مناسب، پایداری و قابلیت استفاده مجدد هست. از معایب آن می‌توان به فعالیت کم فتوکاتالیستی و خوردگی نوری اشاره کرد [۲۵]. برای بهبود آن، یک لایه فتوکاتالیستی مانند TiO_2 ، WO_3 و ... از طریق روش رشد متوسط دانه‌ای و مرحله به مرحله روی سطح اکسید آهن قرار می‌دهند. معمولاً در بین اکسید آهن و نیمه‌هادی، موادی مثل SiO_2 و کربن قرار می‌دهند، کربن از خوردگی نوری اکسید آهن جلوگیری می‌کند و به علت خواص مغناطیسی خوب باعث افزایش انتقالات الکترون می‌شود [۶].

فریت‌ها (MFe_2O_4) دسته دیگری از ترکیبات مغناطیسی هستند که به علت خواص شیمیایی، حرارتی و گاف انرژی مناسب برای تجزیه آلاینده‌های آلی موجود در آب استفاده می‌شوند.

خواص فریت‌ها به شدت وابسته به اندازه، طبیعت، و مقدار فلز گنجانده شده در ساختار آن است، و دارای ساختار بلوری اسپینل^۵ هستند. که موجب افزایش بازده فتوکاتالیستی به علت وجود مراکز بلوری خارجی در دسترس می‌باشد. و دارای هر دو قابلیت اکسیداسیون و احیاء برای تجزیه آلاینده‌ها می‌باشد [۲۶].

۳-۲-۳- اکسید مولیبدن

اکسید مولیبدن دارای سه نوع فاز بلوری می‌باشد که فاز بلوری ارتورومبیک^۶ ($\alpha\text{-MoO}_3$) به علت توانایی در ذخیره الکترون، خواص فیزیکی، پایداری شیمیایی خوب و بی‌ضرر بودن از نظر محیط زیستی به عنوان فتوکاتالیست برای تجزیه آلودگی‌ها استفاده می‌شود. همچنین به علت پایداری و دوام خوب، قابلیت استفاده مجدد برای حذف آلودگی‌ها را دارد و میزان فعالیت آن کاهش قابل توجهی پیدا نمی‌کند. افزون بر آن، $\alpha\text{-MoO}_3$ به علت ساختار بلوری لایه‌ای موجب کاهش واکنش‌های ترکیب مجدد الکترون-حفره از طریق انتقالات الکترون به لایه‌ها می‌شود.

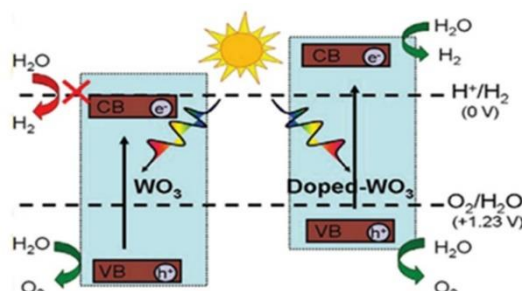
یکی از معایب MoO_3 بالا بودن سرعت ترکیب مجدد الکترون-حفره است و برای رفع این مشکل و افزایش فعالیت، آن را با نانو

۳-۲-۴- مواد نانوفتوکاتالیست دارای گاف انرژی کمتر از ۳/۱ الکترون ولت

این دسته از مواد دارای گاف انرژی در محدوده ۱/۷ تا ۳/۱ الکترون ولت می‌باشند [۷] و به علت کم بودن گاف انرژی از نور مرئی و یا نور خورشید برای تجزیه آلاینده‌ها استفاده می‌شود. موادی مانند اکسید تنگستن، اکسید آهن ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، اکسید مولیبدن و ... در این دسته قرار دارند. برای افزایش فعالیت مواد نانو فتوکاتالیست را روی گرافن، کربن نیتريد و ... نهش می‌دهند [۱۰].

۳-۲-۱- اکسید تنگستن

اکسید تنگستن به عنوان یک فتوکاتالیست حساس به نور مرئی، در ناحیه ۴۸۰ نانومتر نور را جذب می‌کند و به علت گاف انرژی ۲/۷ الکترون ولت دارای ضریب و میزان جذب بالاتری نسبت به تیتانیم دی‌اکسید تحت فوتون‌های نور مرئی است. از مزایای دیگر آن می‌توان به ساده بودن تهیه، اصلاح و نهش بر روی بستر، غیر سمی و پایداری در شرایط اسیدی و بازی در محیط آبی اشاره کرد [۱۹]. پتانسیل نوار هدایت اکسید تنگستن ۰/۵ الکترون ولت هست، به همین دلیل احیاء H_2O به H_2 انجام نمی‌شود و اکسید O_2 هم به آهستگی انجام می‌شود [۲۰]، همچنین دارای مساحت سطح کمتری نسبت به تیتانیم دی‌اکسید می‌باشد. به منظور رفع این معایب و استفاده از تنگستن اکسید برای حذف آلودگی‌های آب، از دوپ کردن تنگستن اکسید با عناصری مانند Mo یا Cr برای کاهش گاف انرژی، نرخ ترکیب مجدد و انتقال باند ظرفیت به پتانسیل پایین‌تر استفاده می‌شود (شکل ۲) [۲۱] و برای افزایش مساحت سطح، اکسید تنگستن را بر روی کربن نیتريد و نانوتیوب نهش می‌دهند [۲۲].



شکل ۲. دیگرام تأثیر دوپ کردن بر پتانسیل نوار ظرفیت [۲۱].

علاوه بر کاهش گاف انرژی تنگستن اکسید برای تصفیه آب، از افزایش انرژی باند ظرفیت و رساندن به پتانسیل اکسیداسیون آب نیز می‌توان استفاده کرد. فازهای بلوری رهموهدرال، مکعبی و تراگونال دارای باند ظرفیت نزدیک به پتانسیل اکسیداسیون آب می‌باشند بنابراین از آن‌ها استفاده می‌شود [۲۳].

¹ hematite
² magnetite
³ maghemite
⁴ Goethite
⁵ spinel
⁶ orthorhombic

Photochem. Rev. (15) 1–20, 2012.

2. S, Malato; MI, Maldonado; P, Fernández-Ibáñez; I, Oller; I, Polo; R, Sánchez-Moreno; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (1):15–23, 2016.

3. H, Sun; Y, Bai; Y, Cheng; W, Jin; N, Xu; Preparation and Characterization of Visible-Light-Driven Carbon - Sulfur-Codoped TiO_2 Photocatalysts. *Industrial & engineering chemistry research* 14 (45) 4971–4976, 2006.

4. HP, Maruska; AK, Ghosh; Photocatalytic Decomposition of Water at Semiconductor Electrodes. *Solar Energy* 20 (6) 443–458, 1978.

5. KE, Karakitsou; XE, Verykios; Effects of altermal cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage. *J Phys Chem* 97(6) 1184–1189, 1993.

6. W, Wu; C, Jiang; VAL, Roy; Recent Progress in Magnetic Iron Oxide Semiconductor Composite Nanomaterials as Promising Photocatalysts. *Nanoscale*. 7 (1) 38–58, 2014.

7. A, Islam; MJ, Haither; I, Khan; M, Islam; Optical and Structural Characterization of TiO_2 Nanoparticles. *J Electr Electron Eng* 3 (2) 18–24, 2012

8. D, Chen; F, Huang; G, Ren; D, Li; M, Zheng; Z, Lin; ZnS nano-architectures : photocatalysis . deactivation and regeneration 2 (10) 2062–2064, 2010.

9. RM, Mohamed; DL, Mckinney; WM, Sigmund; Enhanced nanocatalysts. *Materials Science and Engineering R* 73 (1) 1–13, 2012.

10. E, Casbeer; VK, Sharma; X, Li; Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light A . review Sep Purif Technol 87 (5) 1–14, 2012.

11. S, Banerjee; SC, Pillai; P, Falaras; KE, O'shea; JA, Byrne; DD, Dionysiou; New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *J Phys Chem Lett* 5 (15) 2543–2554, 2014.

12. R, Fagan; DE, McCormack; DD, Dionysiou; SC, Pillai; A review of solar and visible light active TiO_2 photocatalysis for treating bacteria , cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (1) 2–14, (2015).

13. W, Niu; G, Wang; Preparation of WO_3 - TiO_2 Photoanode and Its Performance of Photocatalytic Hydrogen

ساختارهایی از قبیل تیتانیم دی اکسید ترکیب می کنند [۲۷]. در روشی دیگر بارگذاری نانوذرات نقره در نانو ساختار تسمه ای شکل MoO_3 ، به علت صفحه ای بودن MoO_3 و افزایش سطح آن، افزایش جذب و کمک به انتقال الکترون نیز گزارش شده است. از طرفی وجود نانوذرات نقره نیز باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی MoO_3 می گردد [۲۸]. از راه های دیگر برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی MoO_3 نهش آن روی کربن تیتريد $\text{g-C}_3\text{N}_4$ یا نانوتیوب است [۲۹].

۴-۲-۴- اکسید منگنز

فتوکاتالیست های اکسید منگنز دارای مزایایی مانند خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی، گپ انرژی و قیمت مناسب هستند و برای تصفیه آلاینده های آلی استفاده می شوند. به علت داشتن اوربیتال d نیمه پر در هنگام تابش فوتون و انتقال الکترونی بین لایه های ظرفیت و هدایت، الزامی به دوپ کردن MnO_2 با مواد فتوکاتالیست دیگر نیست [۳۰].

از معایب فتوکاتالیست MnO_2 می توان به از بین رفتن پخش نانوذرات MnO_2 در هنگام انجام واکنش فتوکاتالیستی و عدم بازایی برای استفاده مجدد اشاره کرد، به همین علت نانوذرات MnO_2 را از طریق روش فراصوت روی نانوذرات Fe_3O_4 می نشانند و علاوه بر پایداری در محیط آبی و شرایط اسیدی، قابلیت استفاده مجدد برای حذف آلاینده های آلی را پیدا می کند [۳۱].

در فتوکاتالیست های MnO_2 شکل نانوذرات به علت ساختار بلوری و میزان جذب انرژی در فعالیت فتوکاتالیستی تأثیر دارند. به همین جهت فتوکاتالیست های دارای شکل نانو سیمی دارای فعالیت بالاتری نسبت به ذراتی با مساحت سطح بیشتر مانند نانوتیوب ها می باشند [۳۲].

۴. نتیجه گیری

با در نظر داشتن چالش های کمبود آب، ضرورت فراوانی برای توسعه مواد فتوکاتالیستی برای تجزیه آلاینده های آلی موجود در پساب های صنعتی وجود دارد. بنابراین گزارش های بسیاری نیز به منظور حذف این آلاینده ها ارائه گردیده که با استفاده از روش هایی از قبیل دوپ کردن، جفت کردن با مواد فتوکاتالیستی دیگر، نشانند ماده فتوکاتالیست روی گرافن و نانوتیوب موفق به انجام این مهم شده اند. علاوه بر موارد ذکر شده، امروزه استفاده از الکتروسیسندگی برای تولید الیاف از مواد فتوکاتالیست به منظور بهبود فعالیت و پایداری مواد فتوکاتالیستی در شرایط اسیدی، بازی و ... نیز توجه بسیاری از محققین را در این عرصه به خود جلب نموده است

۵. منابع

1. H, Park; Y, Park; W, Kim; W, Choi; Surface modification of TiO_2 photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochem. Photobiol C*



- Tungsten Trioxide for Water Oxidation : A First-Principles Study. *Journal of Physical Chemistry C* 118 (12) 6019-6028, 2014.
24. M, Yamaura; RL, Camilo; LC, Sampaio; MA, Macêdo; M, Nakamura; HE, Toma; Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 279 (2) 210-217, (2004).
25. S, Laurent; D, Forge; M, Port; A, Roch; C, Robic; L, V Elst; RN, Muller; Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem Rev* 108 (6) 2064-2110, 2008.
26. E, Casbeer; V K, Sharma; X, Li; Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light : A review. *Separation and Purification Technology* 87 (1) 1-14, 2012.
27. Q, Liu; J, Hu; Y, Liang; ZC, Guan; H, Zhang; HP, Wang; RG, Du; Preparation of MoO₃/TiO₂ Composite Films and Their Application in Photoelectrochemical Anticorrosion. *J Electrochem Soc* 163 (9) 539-544, 2016.
28. H, Sinaim; A, Phuruangrat; S, Thongtem; T, Thongtem; Synthesis and characterization of heteronanostructured Ag nanoparticles/MoO₃ nanobelts composites. *Mater Chem Phys* 132 (2-3) 358-363, 2012.
29. L, Huang; H, Xu; R, Zhang; X, Cheng; J, Xia; Y, Xu; H, Li; Synthesis and characterization of g-C₃N₄/MoO₃ photocatalyst with improved visible-light photoactivity. *Appl Surf Sci* 283 (1) 25-32, 2013.
30. A, Baral; DP, Das; M, Minakshi; MK, Ghosh; DK, Padhi; Probing Environmental Remediation of RhB Organic Dye Using α -MnO₂ under Visible- Light Irradiation: Structural, Photocatalytic and Mineralization Studies. *ChemistrySelect* 1 (14) 4277-4285, 2016.
31. Z, Zhang; W, Wang; Solution combustion synthesis of CaFe₂O₄ nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst. *Mater Lett* 133 (1) 212-215, 2014.
32. K, Selvakumar; SM, Senthil Kumar; R, Thangamuthu; G, Kruthika; P, Murugan; Development of shape-engineered α -MnO₂ materials as bi-functional catalysts for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Int J Hydrogen Energy* 39 (36) 21024-21036, 2014.
- Production by Water Splitting. *International Journal Of Electrochemical Science* 10 (10) 8513-8521, 2015.
14. H, Sun; S, Wang; HM, Ang; MO, Tadé; Q, Li; Halogen element modified titanium dioxide for visible light photocatalysis. *chemical Engineering journal* 162 (2) 437-447, 2010.
15. SP, Adhikari; GP, Awasthi; HJ, Kim; C, Park; CS, Kim; Electrospinning directly synthesized porous TiO₂ nanofibers modified by graphitic carbon nitride sheets for enhanced photocatalytic degradation activity under solar light irradiation. *langmuir* 32 (24) 6163-6175, (2016).
16. D, Chaudhary; N, Khare; VD, Vankar; Ag Nanoparticles loaded TiO₂/MWCNT ternary Nanocomposite: A Visible-Light- Driven Photocatalyst with enhanced Photocatalytic Performance and Stability. *Ceramics International* 42 (14) 15861-15867, 2016.
17. KM, Lee; CW, Lai; KS, Ngai; JC, Juan; Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Elsevier Ltd.*, 88 (1) 428-448, 2016.
18. Q, Gopal; M, Park; H, Kim; S, Lee; S, Park; Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes : A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (1) 26-35, 2014.
19. K, Sayama; C, Tio; V, Tio; Visible-Light-Responsive Photocatalysts and Photoelectrodes Using WO₃ Semiconductors for Degradation of Organics and Water Splitting in Nanostructured Photocatalysts. *Springer International Publishing* 429-442, 2016.
20. K, Sayama; H, Hayashi; T, Arai; M, Yanagida; T, Gunji; H, Sugihara; Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxotungstic acid for the degradation of various organic compounds. *Appl Catal B Environ* 94 (1-2) 150-157, 2010.
21. F, Wang; C, Di Valentin; G, Pacchioni; Doping of WO₃ for Photocatalytic Water Splitting : Hints from Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry C* 116(16) 8901-8909, 2012.
22. L, Huang; H, Xu; Y, Li; H, Li; X, Cheng; J, Xia; Y, Xu; G, Cai; Visible-light-induced WO₃/g-C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity., *Dalton Trans* 42 (24) 8606-16, 2013.
23. Y, Ping; G, Galli; Optimizing the Band Edges of