مقدمه ای بر کاتالیست های هتروژن

Dr. Vahid Mahmoudi
Assistant Professor,
Department of Chemical Engineering,
University of Gonabad

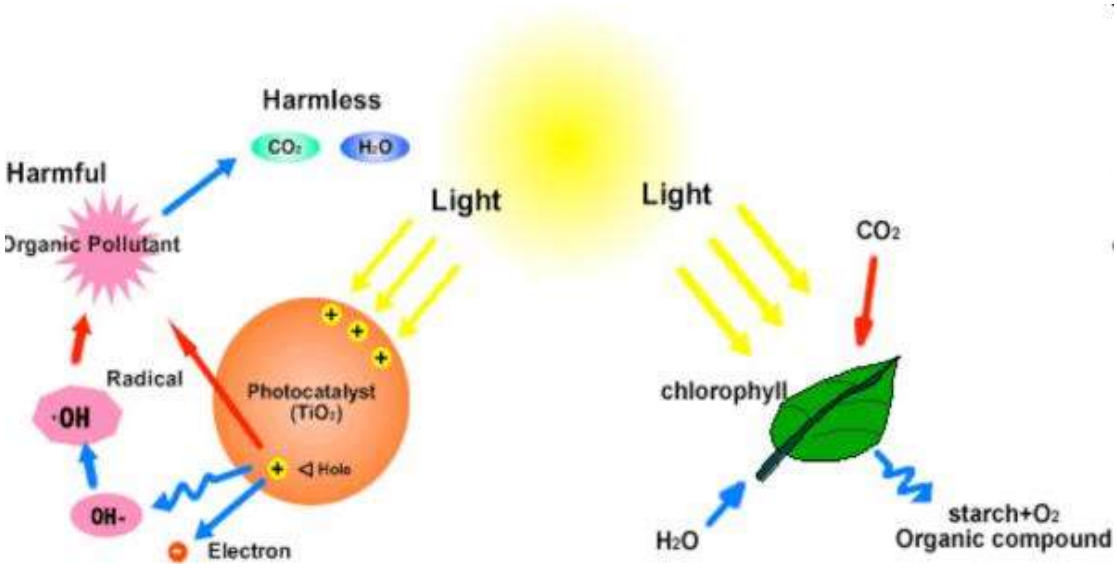
فصل سوم
فرآیندهای فوتوکاتالیستی

فهرست مطالب

- مقدمه
- تاریخچه
- چرا نیمه هادی ها؟
- مکانیسم فرآیند
- TiO_2
- ساختار و ویژگی های TiO_2
- کاربرد فرآیندهای فوتوکاتالیستی
- منبع نور
- راکتور فوتوکاتالیستی
- ترکیبات فعال در نور مرئی

مقدمه

فرآیند فوتوکاتالیستی را می توان یک واکنش ترکیبی کاتالیستی و فوتوشیمی در نظر گرفت. در این فرآیند از نور و یک کاتالیزور استفاده می شود تا بتوان سرعت سینتیکی و تمایل ترمودینامیکی تبدیل های فتوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی آهسته را افزایش داد.



Photocatalysis - simultaneous oxidation and reduction

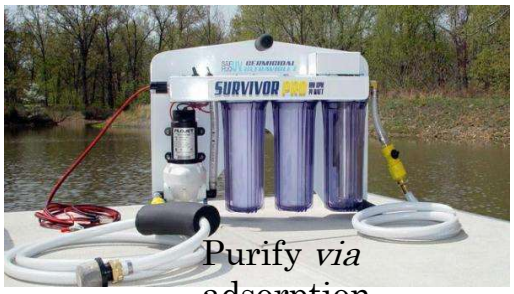
مقدمه

مقدمه

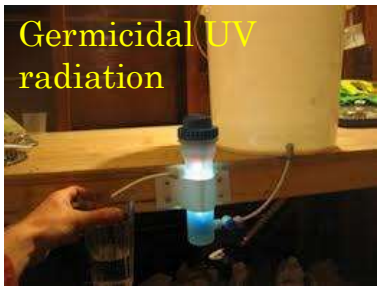
✓ راه حل: کشف فرایند های جدید برای تصفیه آب های آلوده

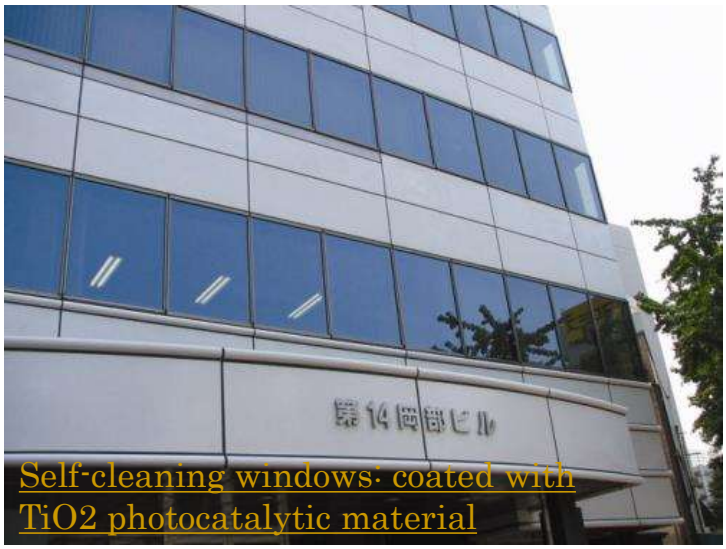
خصوصیات مطلوب فرآیند های تصفیه

- سادگی و اقتصادی بودن فرآیند
- سازگار بودن با محیط زیست
- عدم تولید آلوده کننده های ثانویه



Purify *via* adsorption





TiO_2 is a versatile biocompatible coating material!

تاریخچه

In 1967, Prof. Fujishima of Tokyo University, Japan, accidently discovered the Photocatalysis: evolution of Oxygen by splitting water and by using TiO_2 and water without electricity BUT irradiating light!

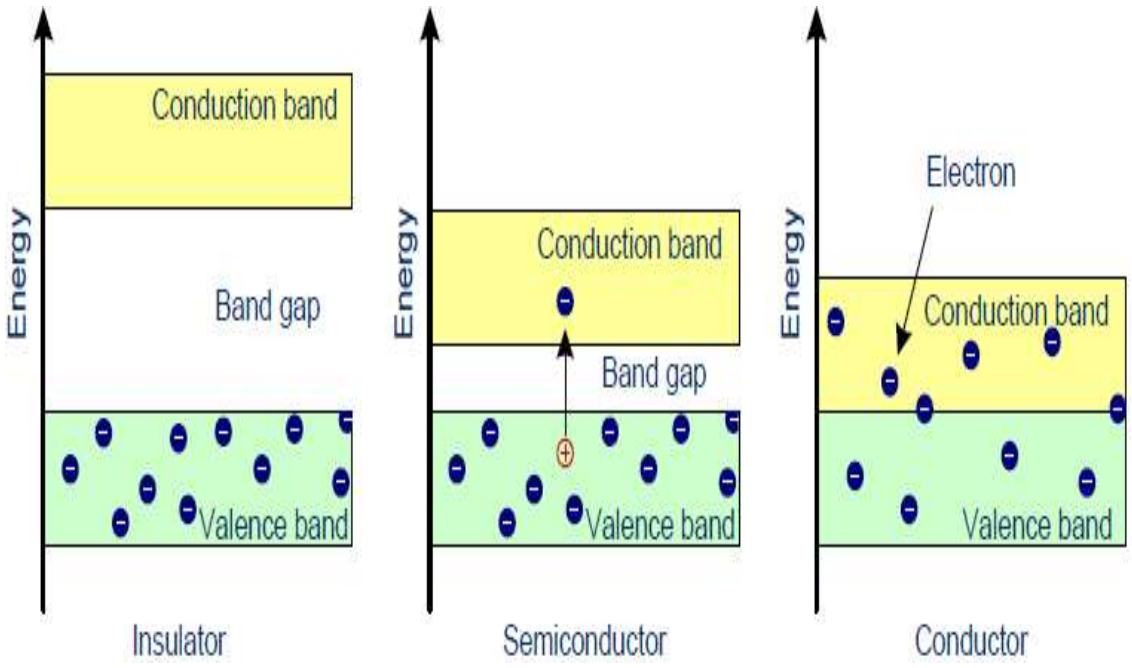
In 1972, the discovery of photocatalysis was published in the British Science journal Nature.

In 1980's, various effects of photocatalysis were discovered and applied to the industrial technology.

In 1992, the technology to apply a thin layer of TiO_2 was developed in Japan.

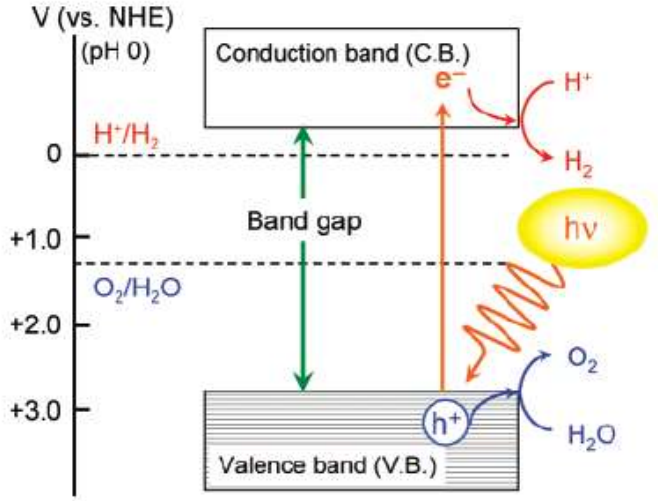
The late 1990s: Pilkington, PPG, SSG patent SELF-CLEANING windows.

چرا نیمه هادی ها؟



چرا نیمه هادی ها؟

گاف انرژی مناسب: باید بالاتر از ۱/۲ eV بوده و به قدری کوچک باشد که تحت نور خورشید بازده مناسبی داشته باشد (گاف انرژی کمتر از ۳ eV).
دارای ساختار کریستالی مشخص: نقص های ساختاری می توانند به عنوان محل های جفت شدن مجدد الکترون و حفره عمل کرده و بازده فوتوکاتالیستی را کاهش دهند.
پایداری فیزیکی و شیمیایی طولانی مدت: این باعث می شود انتقال بار به مدت زیاد در ماده صورت گرفته و کاهش بازده ناشی از خوردگی نوری اتفاق نیفتد.



Domen et al. New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. *J. Phys. Chem. 2007*

چرا نیمه هادی ها؟

d^0 and d^{10} metal oxides

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	An															

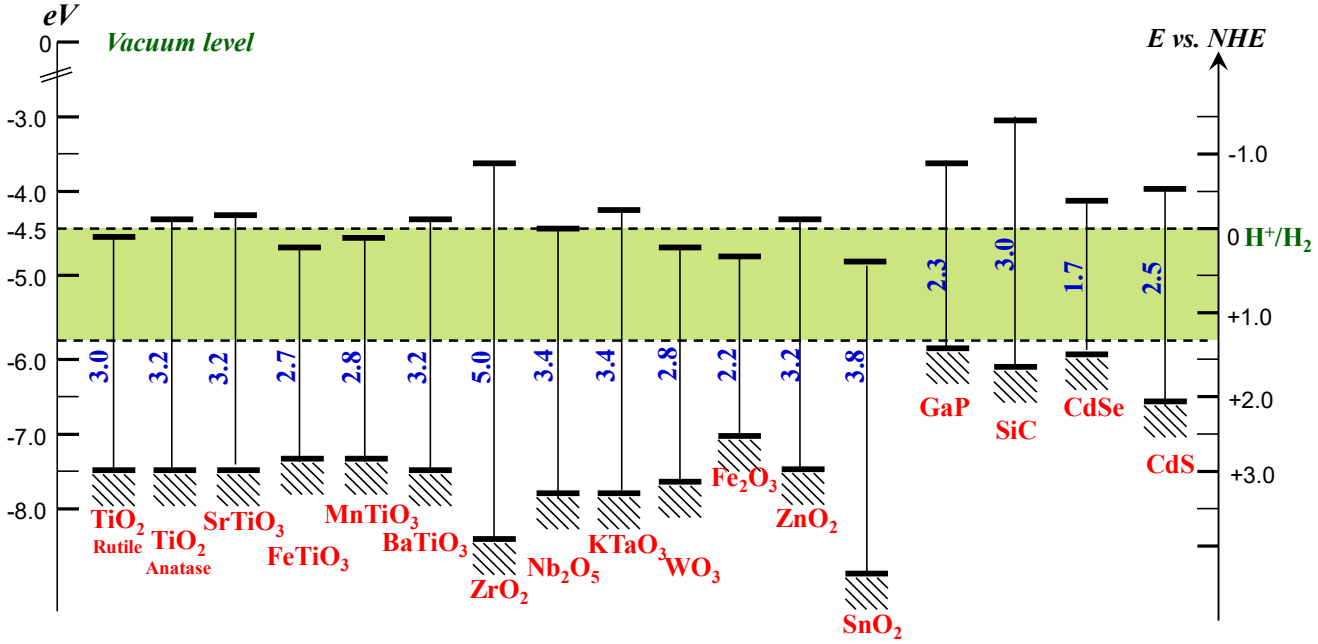
d^0-group d^{10}-group

Domen et al. New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. *J. Phys. Chem. 2007*

d^0
- Ti^{4+}: TiO_2, $SrTiO_3$, $K_2La_2Ti_3O_{10}$
- Zr^{4+}: ZrO_2
- Nb^{5+}: $K_4Nb_6O_{17}$, $Sr_2Nb_2O_7$
- Ta^{5+}: $ATaO_3$(A=Li, Na, K), $BaTa_2O_6$
- W^{6+}: $AMWO_6$ (A=Rb, Cs; M=Nb, Ta)

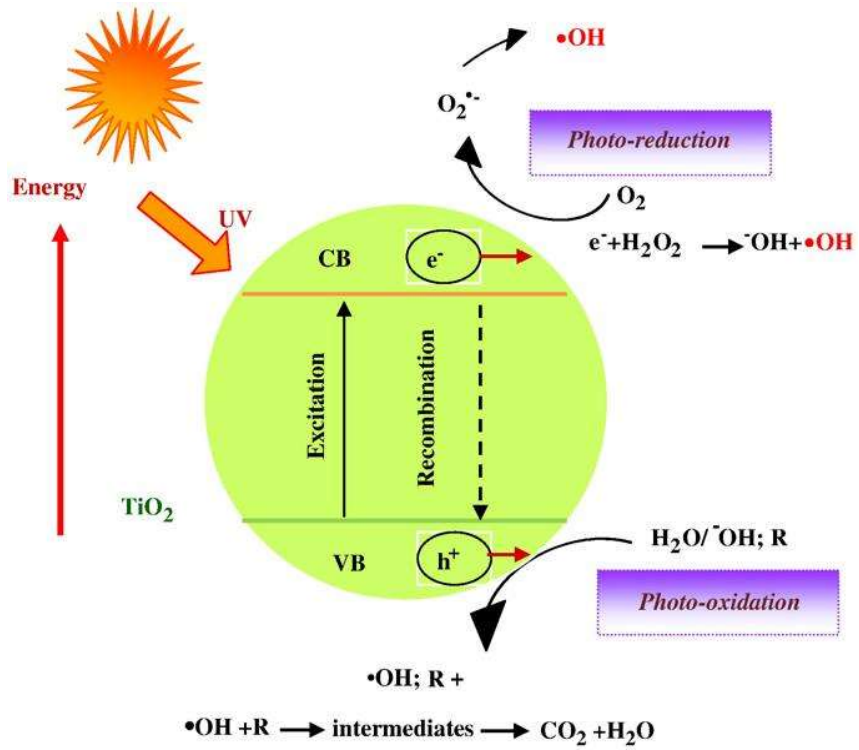
d^{10}
- Ga^{3+}: $ZnGa_2O_4$
- In^{3+}: $AInO_2$ (A=Li, Na)
- Ge^{4+}: Zn_2GeO_4
- Sn^{4+}: Sr_2SnO_4
- Sb^{5+}: $NaSbO_7$

چرا نیمه هادی ها؟



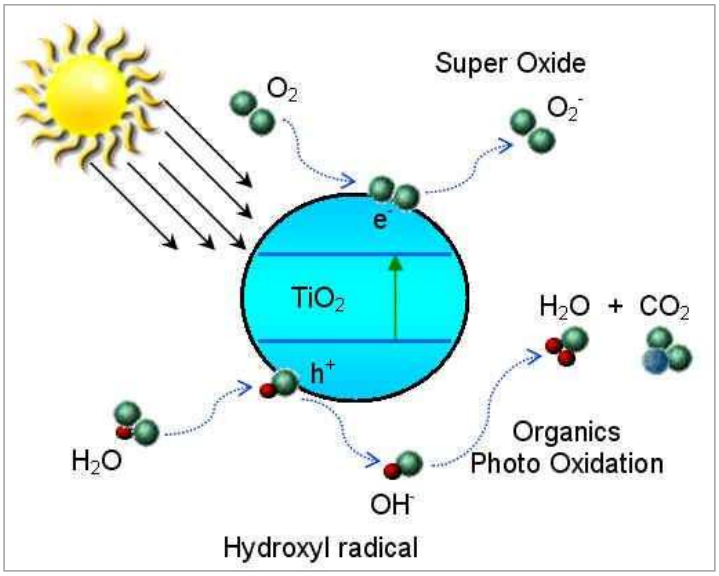
Band Gap Energies and Positions of Various Semiconductors

مکانیسم فرآیند

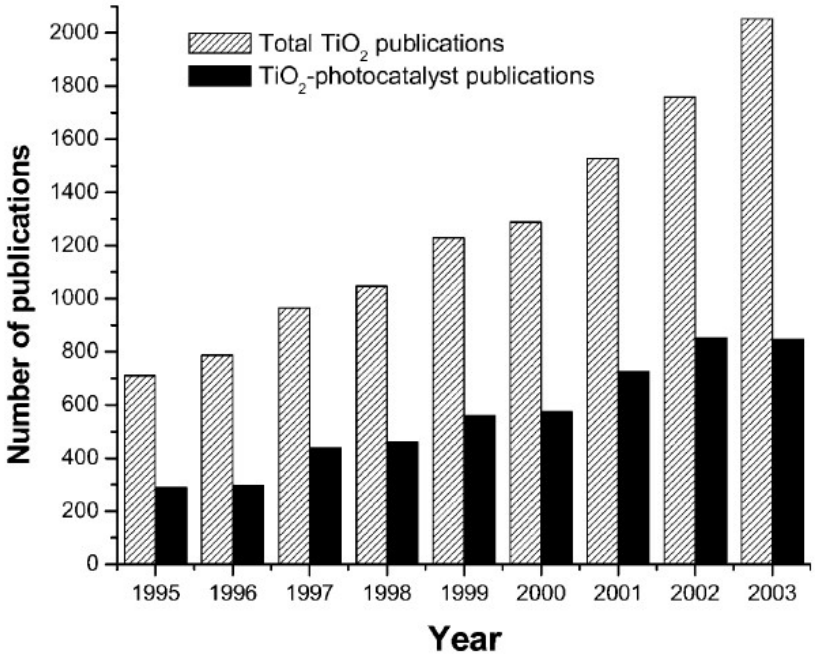


TiO_2

اکسید تیتانیوم (تیتانیا) به شکل گسترده ای به عنوان فوتوکاتالیست تحت اشعه فرابنفش به کار گرفته شده و به عنوان یکی از بهترین فوتوکاتالیست ها از بین اکسیدهای فلزی در نظر گرفته می شود.
مزایا: تیتانیا مقاومت زیادی در برابر عوامل شیمیایی و خوردگی نوری از خود نشان می دهد. هم چنین، دمای پایین عملیاتی، هزینه تولید کم، غیرسمی بودن و مصرف انرژی تقریباً پایین این ماده را تبدیل به یک گزینه عالی برای فرآیندهای فوتوکاتالیستی می کنند.



TiO_2



Number of publications regarding TiO_2/TiO_2-photocatalysis per year (ISI-CD source)

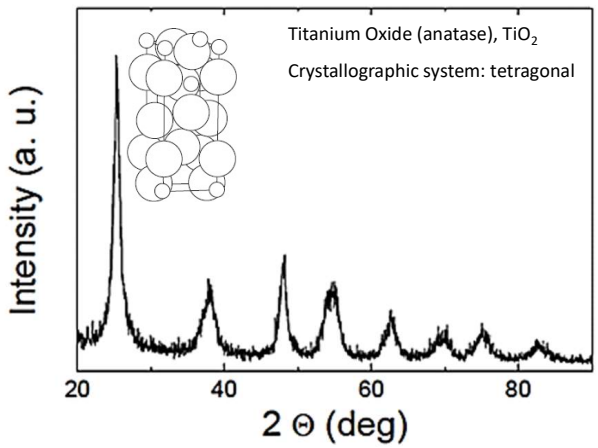
O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry, 2004,* ***32, 33-177.***

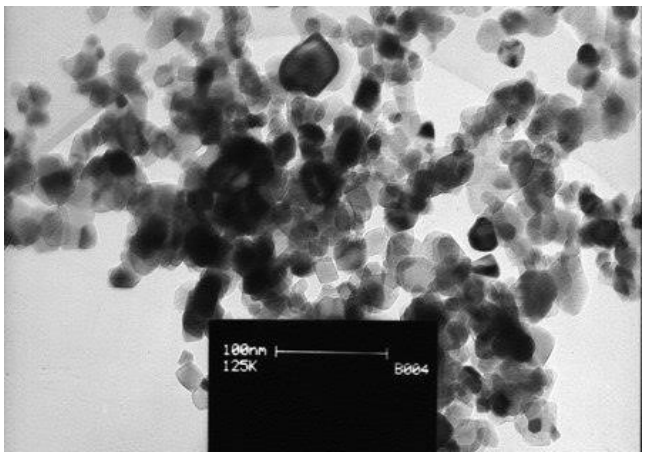
TiO_2

با وجود این که تیتانیا به طور گسترده به عنوان فوتوکاتالیزور استفاده شده است، معایبی مانند سطح ویژه پایین، ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره با سرعت بالا و نیاز به اشعه فرابنفش برای فعال شدن، به کارگیری تیتانیا در مقیاس صنعتی را محدود کرده است.

TiO_2

Type of nanoparticle	size	Specific area
TiO_2	< 30 nm	> 50 m^2/gr





TiO_2

High Photocatalytic Activity
Robust Chemical Stability
Low Production Cost
Non-Toxicity

Air Purification
Removal of NO_x, SO_x, Aldehydes
Deordorization

Anti-Fogging

TiO_2 & Light — 3.2 eV

Water Treatment
Decomposition of Organic Pollutants

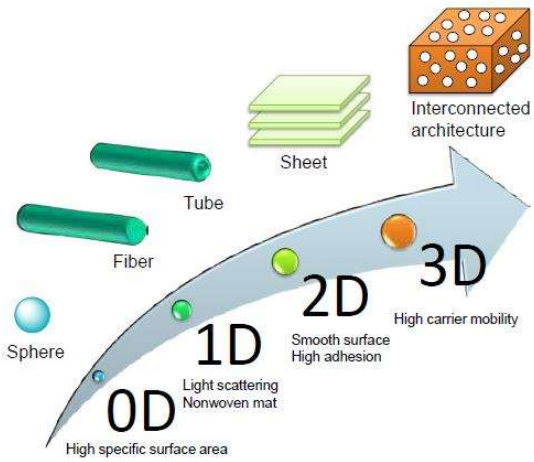
Self-Cleaning

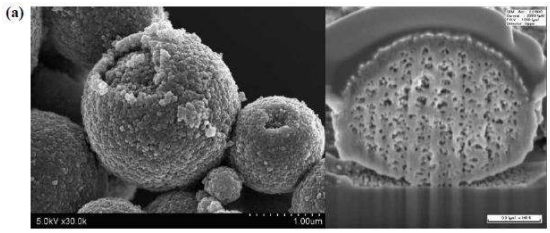
Anti-Bacterial

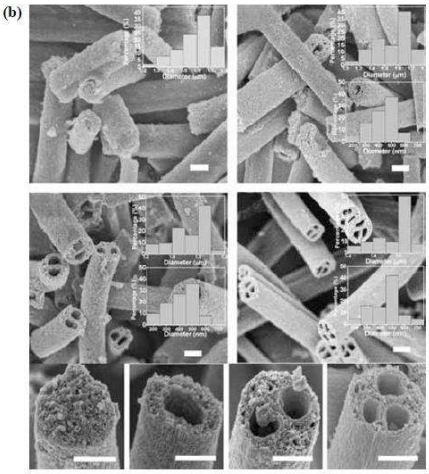
ساختار و ویژگی های TiO_2

Modification of TiO_2 Morphology: Enhancing Photocatalytic Activity

High Surface Area
Adsorption Capacity
Enhanced Interfacial Charge Transfer

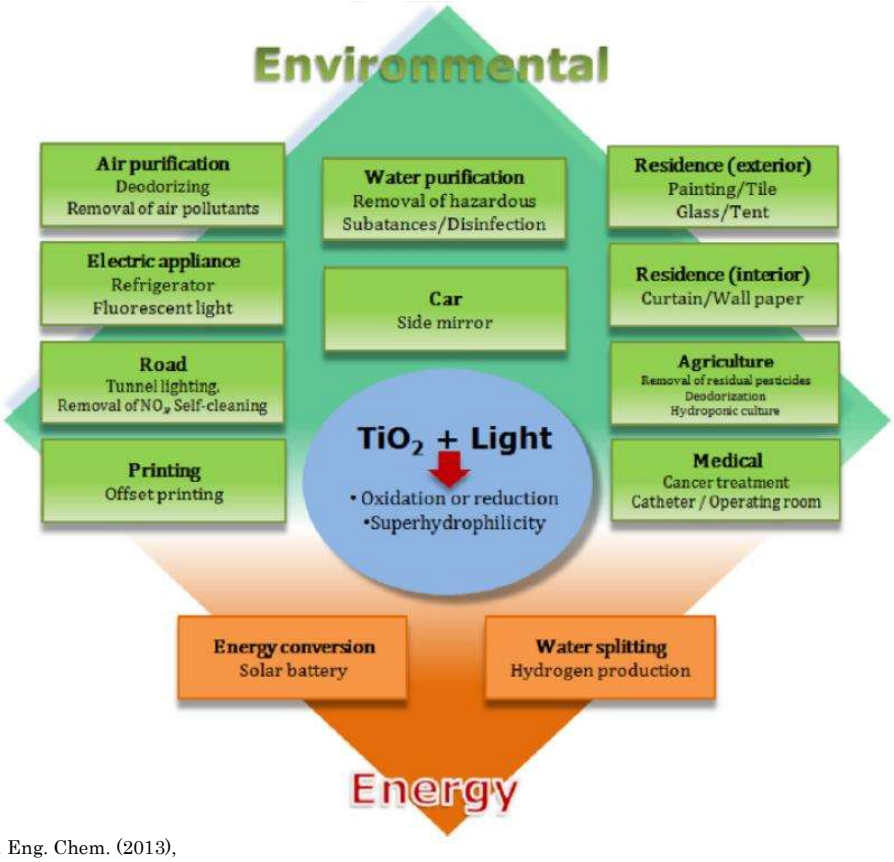






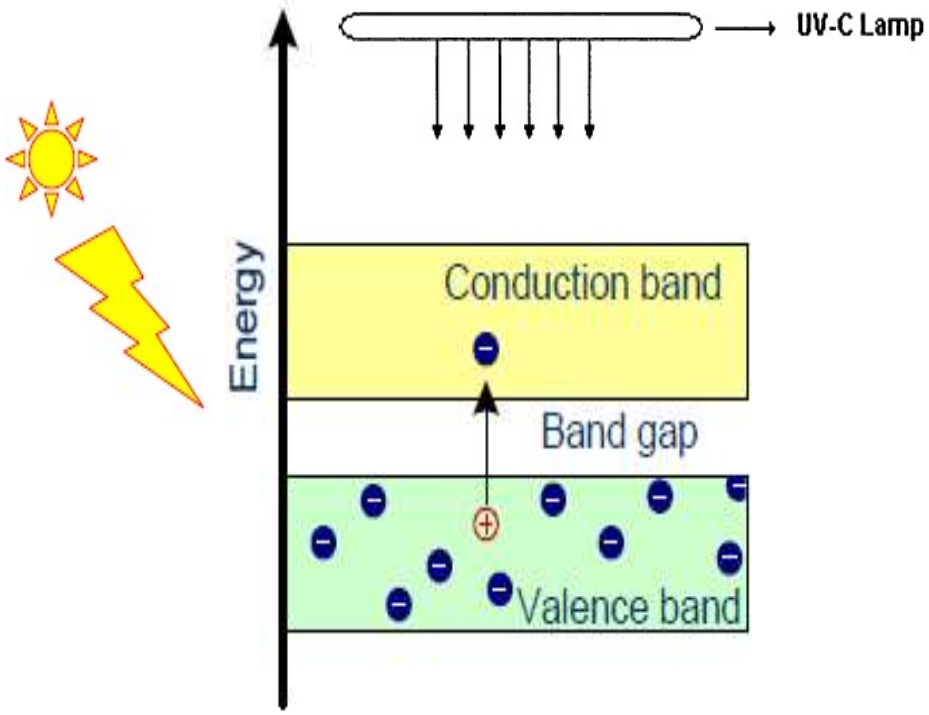
A. Fujishima et al., Electro. Soc. Interface (2013), 51

کاربرد فرآیندهای فوتوکاتالیستی



S.-Y. Lee, S.-J. Park, J. Ind. Eng. Chem. (2013),
http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012

منبع نور



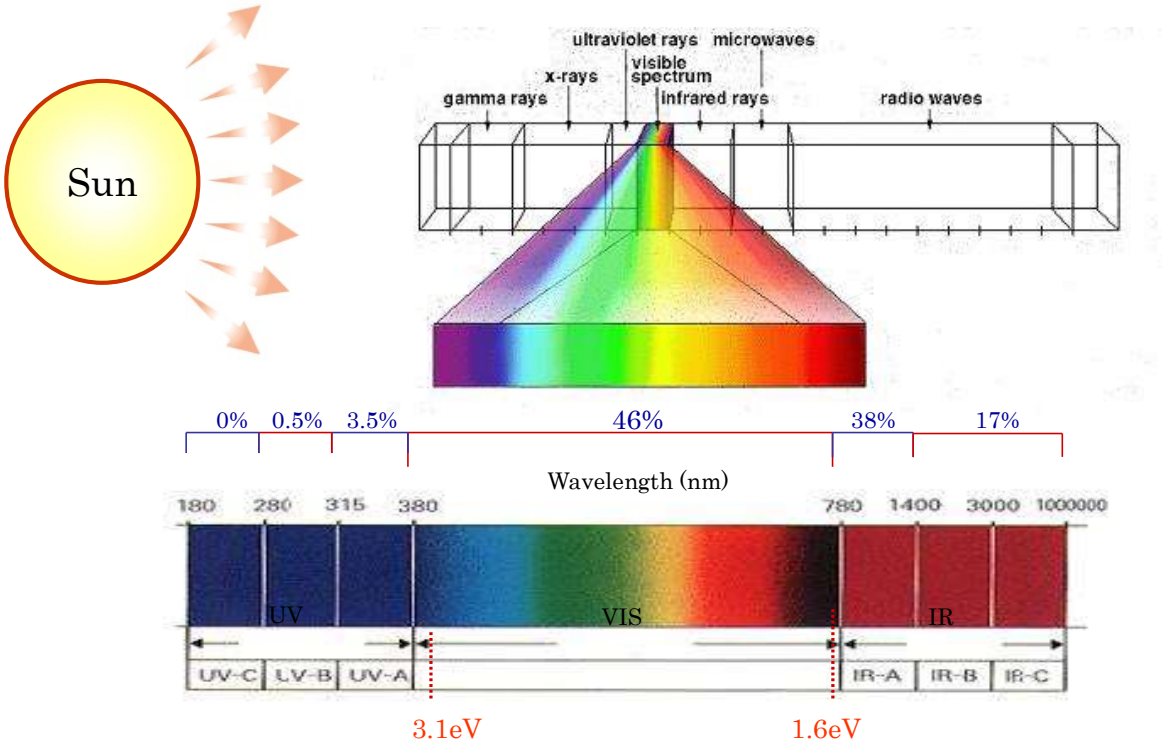
منبع نور

315 nm <UV (A)< 400 nm

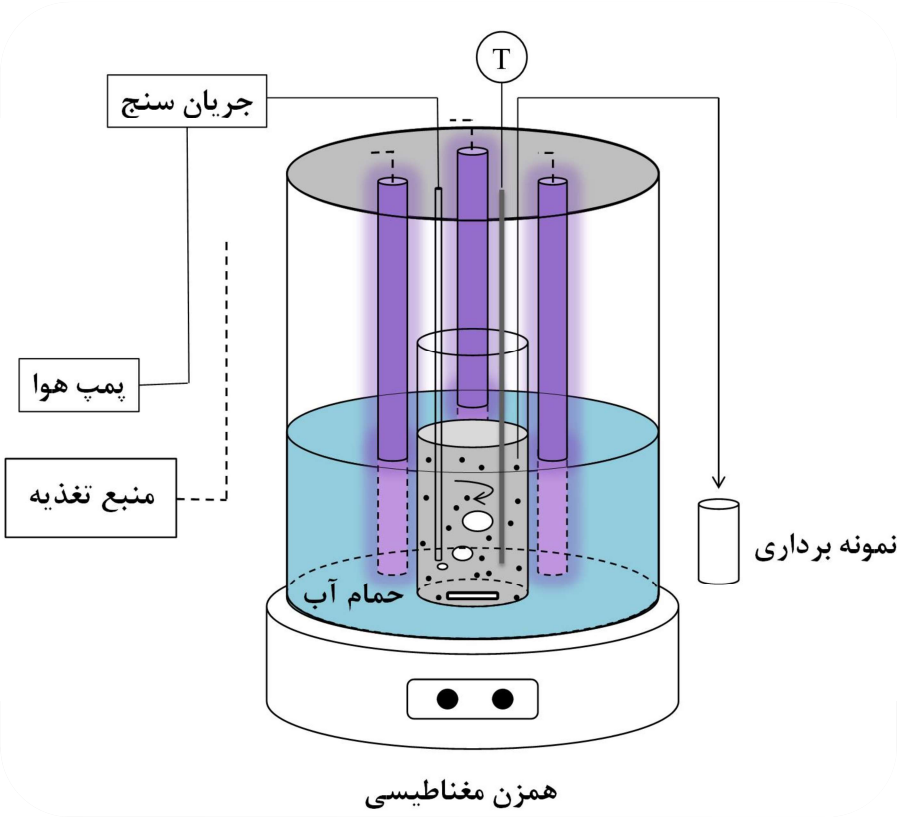
280 nm <UV (B)< 315 nm

100 nm <UV (C)< 280 nm

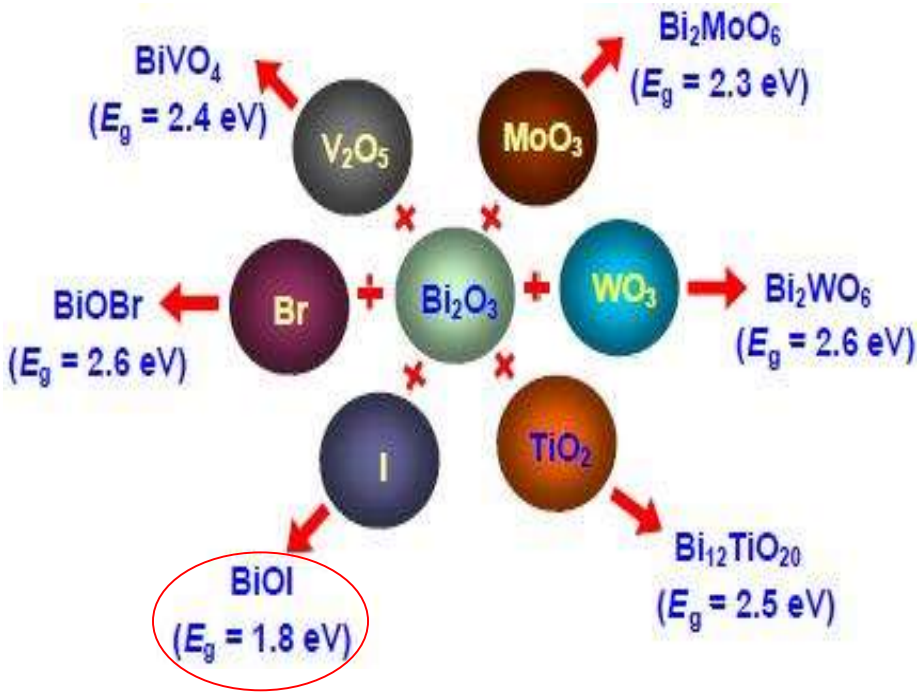
منبع نور



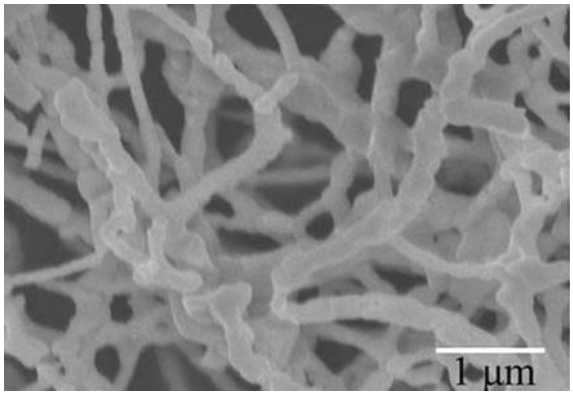
راکتور فوتوکاتالیستی



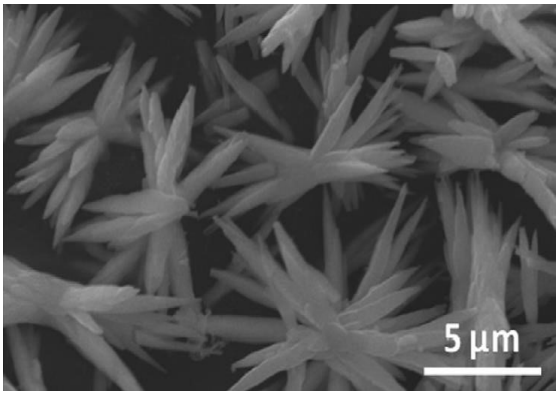
ترکیبات فعال در نور مرئی



Bi-oxide Morphologies

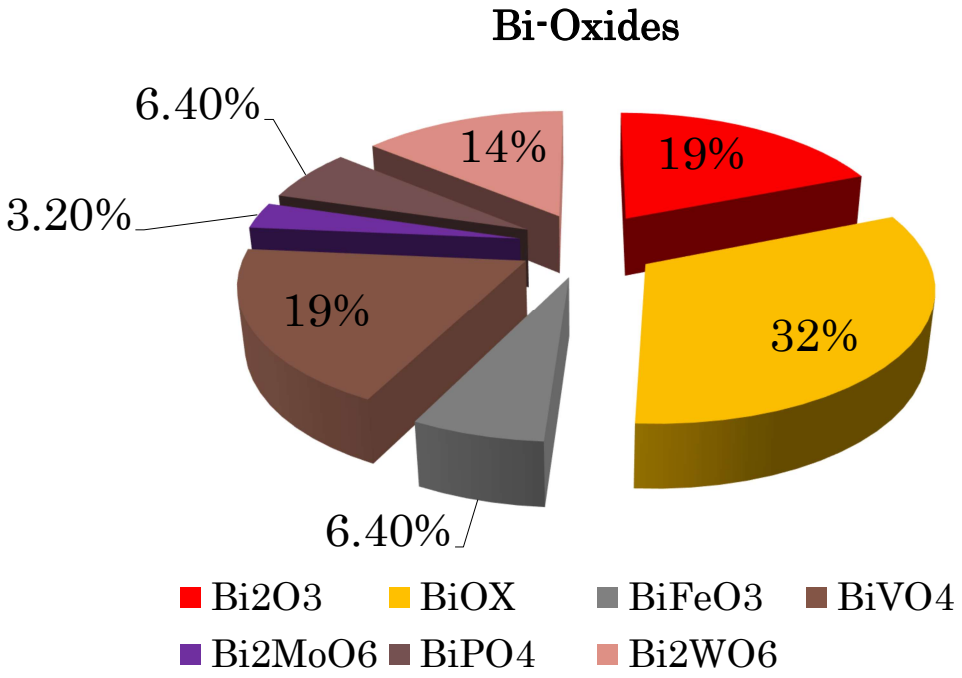


$BiFeO_3$ Nanofibers
(Using PVP)

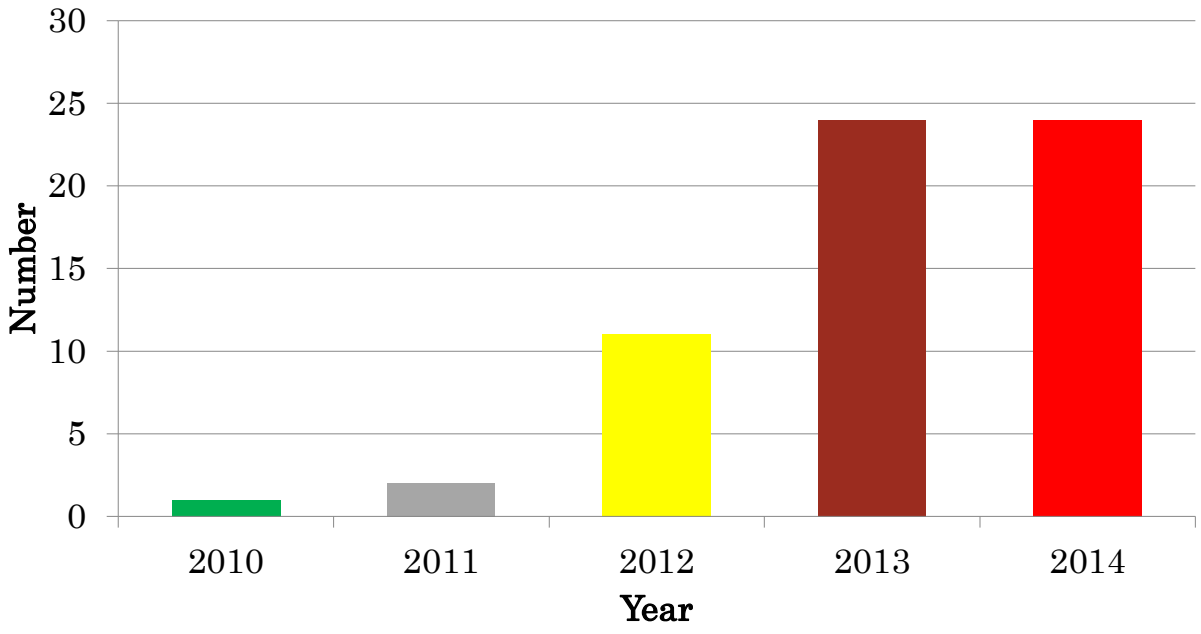


$BiVO_4$ Acicula
(C_2H_5OH:CH_3COOH:H_2O)

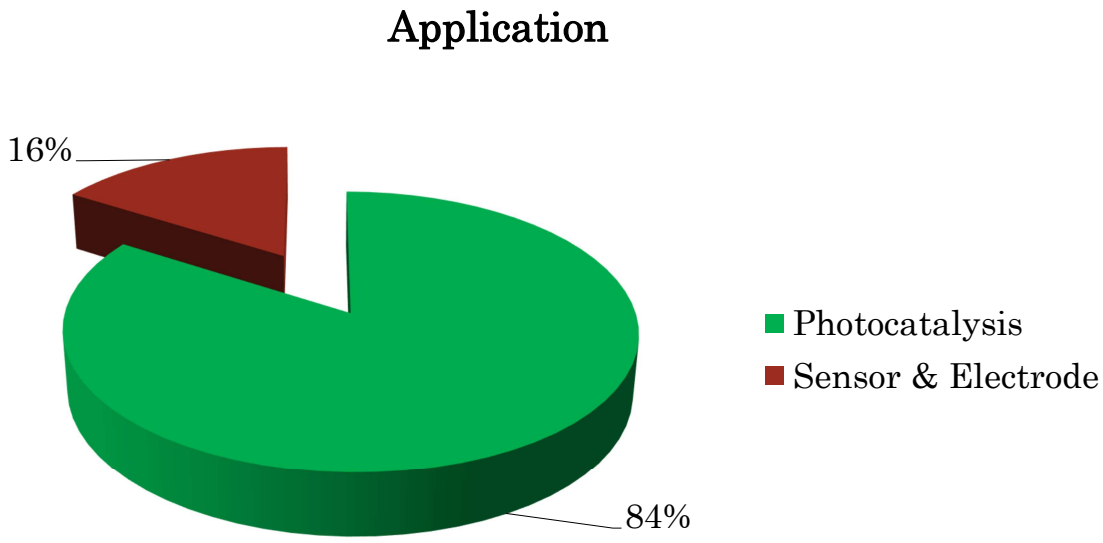
Literature Review



Literature Review



Literature Review



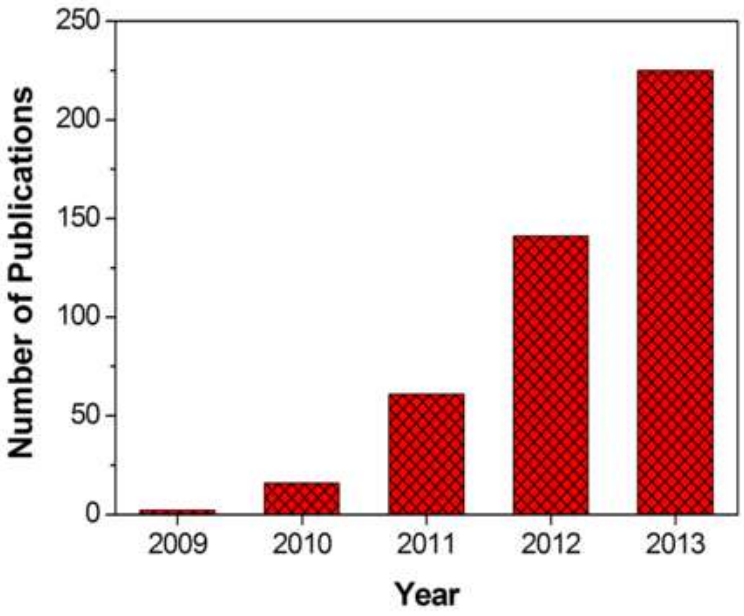
But…

- ✘Fast recombination of e^- and h^+
- ✘Poor Light Absorption
- ✘Low Specific Surface Area

Carbonaceous Supports

- CNTs
- Graphene & Graphene Oxide
- Mesoporous Carbon

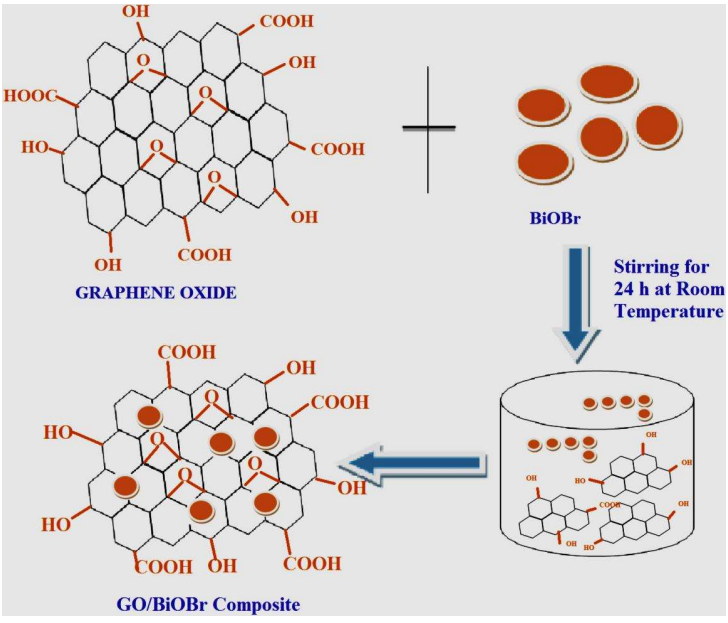
Carbonaceous Supports



Pubs on Gr/Semiconductor Nanocomposites for Photocatalytic Application

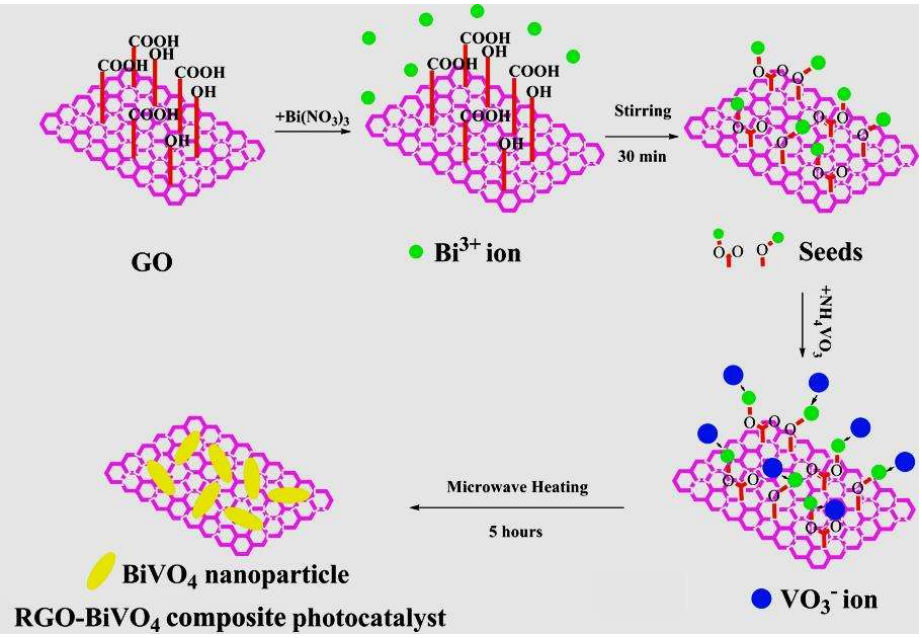
Hybrid Synthesis

- Surface Assembling

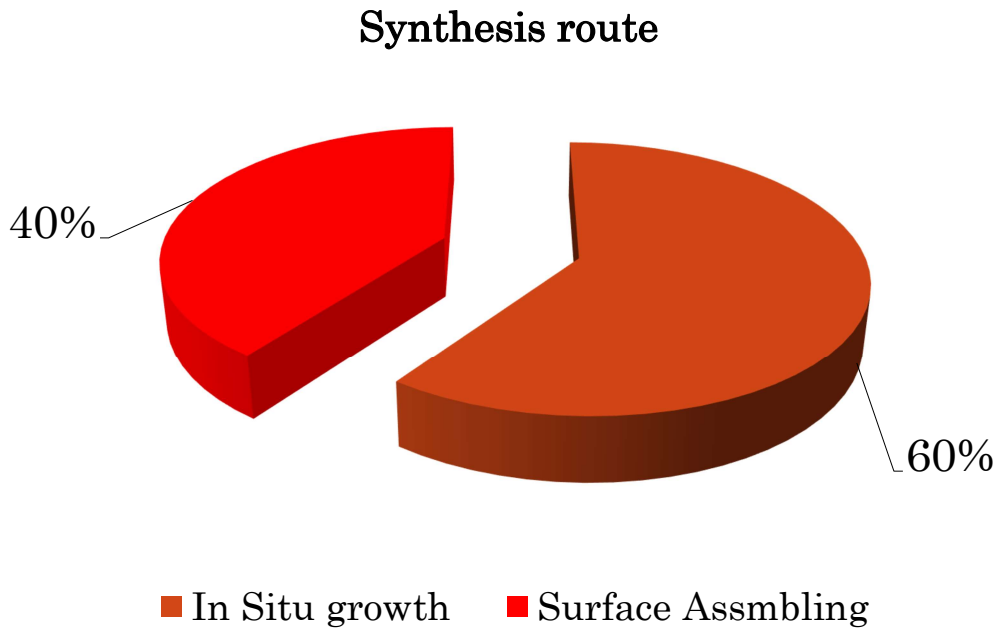


Hybrid Synthesis

- In situ Growth



Literature Review



Any Question?