

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



# نانوکاتالیست و نانوذرات کاتالیستی

نویسندگان : میثم هادیان پزوه- دانشجوی کارشناسی ارشد- نانوشیمی- دانشگاه اصفهان دانشکده شیمی

امیر لندرانی اصفهانی- دکتری تخصصی- نانوشیمی- دانشگاه اصفهان دانشکده شیمی

کاتالیست، گونه ای است که سرعت واکنش را افزایش می دهد. هدف شیمی دانان، تولید کاتالیستی با فعالیت (Activity) و بازده (Yield) بالا، گزینش پذیری کامل (Selectivity)، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف انرژی کم و عمر بالا است. عملکرد کاتالیست با کنترل متغیرهایی همچون اندازه، ساختار، توزیع فضایی و الکترونی، ترکیب سطح، پایداری گرمایی و شیمیایی می تواند تعیین شود. بازده بالا، صرفه ی اقتصادی، هدر رفت کم مواد شیمیایی، مصرف گرما و انرژی پایین، ایمنی بالا و استفاده ی بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از مزایای نانوکاتالیست است. برای صرفه جویی اقتصادی و استفاده ی بهینه از نانوکاتالیست، معمولاً آن را به صورت کامپوزیت می سازند و سطح آن را مورد اصلاح شیمیایی قرار می دهند. تحقیقات در حوزه ی نانوکاتالیست، همواره یکی از بحث های جذاب در نانوشیمی و شیمی سبز (Green Chemistry) بوده است. شیمی سبز به واکنش های شیمیایی سالم با محصولات بی خطر و با حداکثر بازده (حداقل مصرف ماده و انرژی) می پردازد و نانوکاتالیست می تواند ما را به سوی این آرمان سوق دهد.

## ۱- مقدمه

کاتالیست، گونه ای است که انرژی فعال سازی واکنش (انرژی اولیه برای انجام واکنش) را کاهش داده و در نتیجه سرعت واکنش را افزایش می دهد. فلزات واسطه ی جدول تناوبی عناصر، رایج ترین کاتالیست ها هستند.

کاتالیست ها به دو دسته ی همگن (Homogeneous) و ناهمگن (Heterogeneous) تقسیم می شوند. کاتالیست همگن، تک اتم، یون یا مولکول است و با واکنش دهنده ها هم فاز می باشد. به بیان دیگر، ذرات کاتالیست همگن می توانند به راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. کاتالیست همگن در واکنش مصرف شده و مجدداً تولید (بازیابی، Recovery) می شود. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازده خوب، از محاسن این گونه از کاتالیست می باشد. بهبود در عملکرد کاتالیست های همگن می تواند با اتصال گروه های متفاوت آلی و معدنی به ذره اصلی فراهم شود. مشکل اصلی در فناوری کاتالیست های همگن در آنجاست که پس از

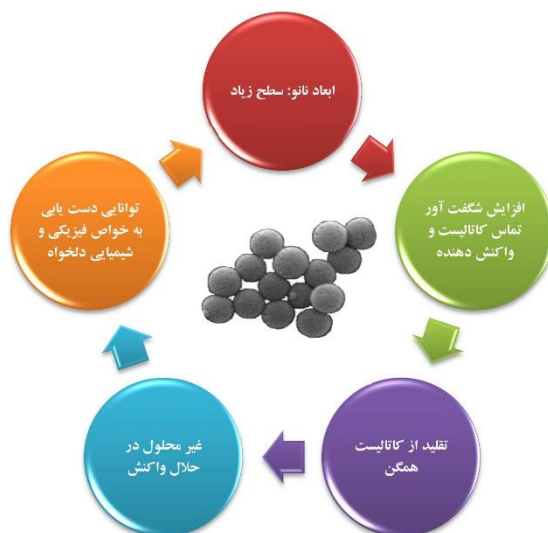
اتمام واکنش، جداسازی کاتالیست حل شده از مخلوط نهایی کار ساده ای نیست. این مشکل به ویژه در زمانی که کاتالیست در مقادیر کم مصرف می شود، خود یک چالش بزرگ است .

کاتالیست ناهمگن، با واکنش دهنده ها در یک فاز نیست. اندازه و خصوصیت ذرات کاتالیست ناهمگن به صورتی است که به راحتی در محیط واکنش حل نمی شود؛ از این رو فعالیت آن محدود می گردد (بازده کل واکنش کاهش می یابد). برخلاف کاتالیست های همگن، کاتالیست های ناهمگن به راحتی (با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر) از مخلوط واکنش جدا می شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی گردند. برای آنکه کمبود سطح فعال در این گونه ترکیبات جبران شود، استفاده از یک بستر (Support) در نقش تکیه گاه کاتالیست، ضروری است. بستر معمولاً یک ساختار متخلخل (Porous) با سطح فعال بالاست .

کاتالیست مناسب، باید سطح فعال زیاد داشته و قابل جداسازی باشد. فناوری نانو، می تواند سطح فعال بسیار زیادی را برای کاتالیست فراهم آورد. با آنکه سطح فعال نانوکاتالیست ها بسیار بالاتر از کاتالیست های معمولی است، سطح فعال یک نانوکاتالیست همواره از یک کاتالیزور همگن پایین تر است (کاتالیزور همگن با انحلال خود در تماس کامل با محتویات واکنش قرار دارد). در مقابل، نانوذرات کاتالیستی به دلیل ابعاد بزرگ تر نسبت به ذرات کاتالیست همگن، در محلول واکنش حل نشده و به سادگی قابل جداسازی هستند. سطح فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی کاتالیست در پایان واکنش، از نانوکاتالیست ها پلی میان کاتالیست های همگن و ناهمگن ساخته است. ممکن است فرآیند پیچیده تولید برخی از نانوکاتالیست ها هزینه بر به حساب بیاید، اما از آنجا که فناوری نانو مقدار کاتالیست، انرژی و زمان مورد نیاز برای انجام واکنش را تقلیل می دهد، این مورد قابل چشم پوشی است.

نانو کاتالیست			
کاتالیست ناهمگن		کاتالیست همگن	
معایب	مزایا	معایب	مزایا
<ul style="list-style-type: none"> <li>• تماس کم تر بین ماده ی اولیه و کاتالیست</li> <li>• عملکرد کاتالیستی ضعیف (برخلاف کاتالیست همگن)</li> <li>• جداسازی گونه های فعال از سطح کاتالیست</li> <li>• مشکل انتقال انرژی و گرما برای انجام واکنش</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• جداسازی آسان کاتالیست از محصولات</li> <li>• قابلیت استفاده به طور متوالی و مداوم</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• خالص سازی بسیار مشکل محصول</li> <li>• بازیابی مشکل کاتالیست از مخلوط واکنش</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• نیاز به شرایط عادی و ملایم برای واکنش</li> <li>• فعالیت و گزینش پذیری بالا</li> <li>• انتقال گرما و انرژی مناسب برای انجام واکنش</li> </ul>

شکل ۱- نانوکاتالیست پلی بین کاتالیست همگن و ناهمگن با حفظ مزایای هر دوی آنها است .



شکل ۲- ویژگی های اصلی نانوکاتالیست

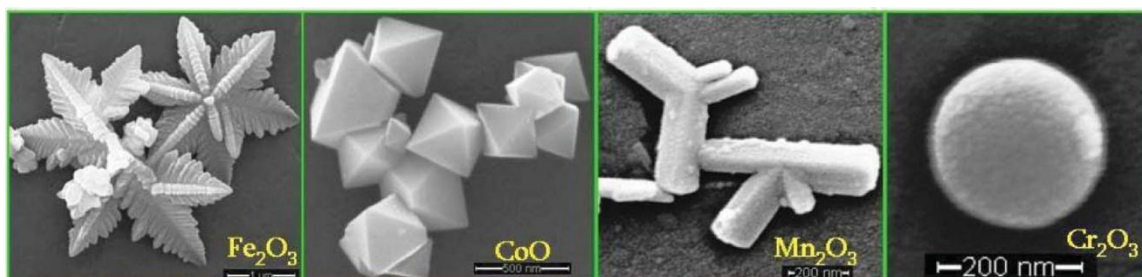
## انواع نانوکاتالیست

دسته بندی نانوکاتالیست ها را براساس نوع نانوماده ی به کار رفته در جدول زیر می بینید:

جدول ۱- دسته بندی نانوکاتالیست ها

نانوکاتالیست	فلزات	اکسید فلزات	اکسید مخلوط فلزات	نانومواد کربنی	سیلیکا	نانولوله های معدنی	سایر نانوکاتالیست ها
امثال و انواع	طلا	اکسید آهن	مگنتیت $Fe_3O_4$ (مخلوط $Fe_2O_3$ و $FeO$ )	نانولوله ی کربنی	سیلیکای بی-شکل (amorphous)	تنگستن	نانوذرات رس
	پلاتین	دی-اکسید تیتانیوم		فولرین	سیلیکای متخلخل	نیتريد بور	نقاط کوانتومی
	نقره	آلومینا	...	گرافن	...	...	...
	آهن	دی-اکسید سریم		...	...	...	...
	روی	...	...	...	...	...	...

نانوذرات و خصوصاً نانوذرات فلزی و اکسید فلزی از اصلی ترین و پرکاربردترین کاتالیست های نانوساختار هستند. لذا این ترکیبات محور این مقاله را تشکیل می دهند و بحث بیش تر بر آن ها متمرکز است.



شکل ۳- برخی از نانوذرات اکسید فلزی به عنوان نانوکاتالیست ]

نوع دیگر دسته بندی نانوکاتالیست ها، براساس رفتار آن ها است که بر این اسا به دو دسته-ی همگن و ناهمگن تقسیم می شوند:

### نانوکاتالیست با رفتار همگن

در رویکرد نانوکاتالیست همگن، نانوذرات تهیه شده از فلزات واسطه را به صورت کلئید (ذرات معلق) در مخلوط واکنش پخش می کنند. معمولاً برای پیشگیری از تجمع نانوذرات، از یک ماده پایدارکننده (Stabilizer) استفاده می شود. یک پایدار کننده خوب، نه تنها نانوکاتالیست را در فرایند کاتالیتیکی (واکنش کاتالیستی) حفظ کرده، در عین حال فعالیت آن را کاهش نمی دهد. در پایان نیز می توان نانوذرات را از محصول نهایی واکنش جداسازی نمود. روش کاهش (Reduction) یا همان احیاء فلزات - یعنی الکترون گرفتن کاتیون فلزی و تبدیل آن به اتم فلز خنثی - روشی معمول برای سنتز کنترل شده ی نانوذرات به صورت کلئید در محلول است. فرآیند کاهش به دو صورت شیمیایی و الکتروشیمیایی اجرا می شود:

- 1- کاهش شیمیایی: معمول ترین روش کاهش است که در آن، نمک فلز مورد نظر در محلول با عوامل کاهنده مثل الکل ها و سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) به اتم فلزی کاهش یافته و تبدیل به نانوذره ی فلزی می شود.
- 2- کاهش الکتروشیمیایی: در این روش در ازای یک عامل کاهنده شیمیایی، از الکترون های انباشته شده بر سطح الکتروود استفاده می شود. در فرآیند کاهش الکتروشیمیایی از یک پیل متشکل از آند (محل اکسایش)، کاتد (محل کاهش) و الکتrolیت (محلول نمکی دارای هدایت الکتریکی) استفاده می شود .

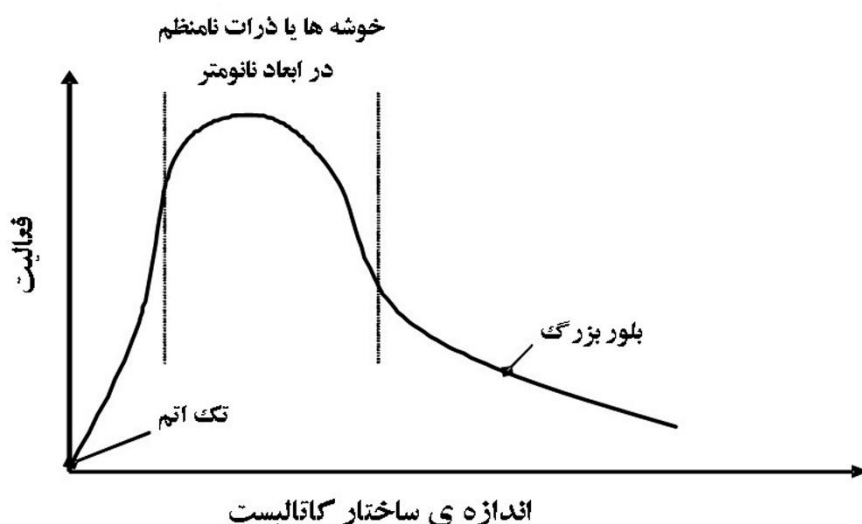
### نانوکاتالیست با رفتار ناهمگن

کاتالیست ناهمگن به بستر نیاز دارد؛ در نانوکاتالیست ها، بستر و کاتالیست، با هم تشکیل یک نانوکامپوزیت می دهند که برای رسیدن به بهترین عملکرد مناسب است. به عنوان مثال می توان به قرار گرفتن کاتالیست طلا بر سطح بستر دی اکسید تیتانیوم یا اکسید آهن اشاره کرد. این نانوکاتالیست ها به ترتیب به صورت  $\text{Au/TiO}_2$  و  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$  نشان داده می شوند. این ها کاتالیست های بسیار خوبی برای اکسایش منوکسید

کربن (آلاینده<sup>۶۱</sup>ی بسیار مضر و خطرناک) به دی اکسید کربن هستند. از آنجا که دی اکسید کربن خطر کمتری دارد، استفاده از این نانوکاتالیست می تواند خطرات زیست محیطی مونواکسید کربن را کاهش می دهد.

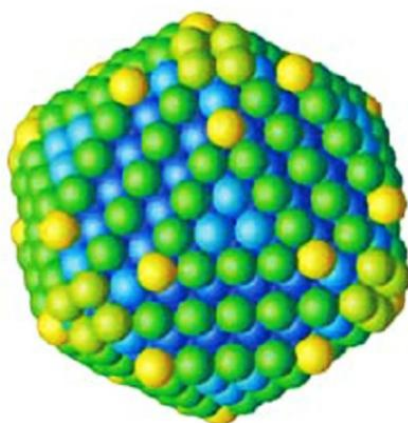
### ویژگی های نانوکاتالیست

حداکثر سطح فعال به ازای واحد جرم و حجم: هر چه سطح فعال (سطح در دسترس برای انجام واکنش) به خصوص برای یک کاتالیست ناهمگن بیشتر باشد، جایگاه های فعال واکنش پذیر افزایش یافته و بازده کاتالیست بالا می رود. با فراهم آوردن سطح بیشتر برای یک ساختار کاتالیستی، در مقدار مصرفی نانوکاتالیست صرفه جویی شده و با افزایش واکنش دهنده های درگیرشونده در واکنش، سرعت (Rate) واکنش نیز بیش تر می شود.



شکل ۴- بیشینه فعالیت شیمیایی کاتالیست ناهمگن، در ابعاد نانو است

شکل و اندازه ی قابل کنترل: برای رسیدن به بیشینه ی (Maximum) فعالیت، باید بهترین و مناسب ترین اندازه ی نانوذره مشخص شود؛ در روش های تولید نانوذرات، راه های زیادی برای کنترل ابعاد وجود دارد. براساس محاسبات رایانه ای و شبیه سازی (Simulation) می توان به اندازه مناسب برای یک نانوذره با بیش ترین فعالیت و در عین حال بیشترین پایداری دست یافت. بهترین کاتالیست ها از فلزات گران بها (Precious Metals) مثل پلاتین (Pt)، طلا (Au) و پالادیوم (Pd) تشکیل یافته اند. تخمین دقیق تر بهترین اندازه ی این نانوذرات در جهت دستیابی به بالاترین فعالیت کاتالیستی، به صرفه-جویی در مصرف این ترکیبات کمک زیادی می کند.



شکل ۵- براساس محاسبات رایانه، خوشه ی پلاتین با ۶۱۱ اتم (با قطر حدود ۳ نانومتر)، بیش ترین فعالیت را دارد .

قابلیت جداسازی از مخلوط واکنش: نانوکاتالیست ها، چه همگن و چه ناهمگن، می-توانند به راحتی از محصولات و باقی مانده ی اضافی واکنش گر ها جدا شوند. همان گونه که ذکر شد، به دلیل بزرگی نانوذرات در مقایسه با اتم ها و مولکول ها، این ترکیبات در محیط واکنش قابل حل نبوده و معلق می مانند. به عنوان مثال، نانوذرات مغناطیسی (Magnetic Nanoparticles) کاربرد بسیار زیادی در حوزه ی کاتالیست دارند. زمانی که نانوذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیست در واکنش به کار می روند، در پایان می توانند توسط اعمال یک میدان مغناطیسی مناسب از محیط جداسازی و بازیابی شوند.

گزینش پذیری و بازده ی بالا: یک نانوکاتالیست، واکنش را در یک مسیر خاص و با گزینش مواد اولیه پیش می برد. این به آن معنی است که ترکیبات ناخواسته کمتر واکنش های فرعی را باعث می شوند و از تولید محصولات جانبی در طول فرایند جلوگیری می شود. همچنین نانوکاتالیست با سطح فعال بسیار بالای خود، بازده واکنش را در مسیر اصلی خود افزایش می دهد. به عبارت دیگر می توان گفت که حجم بالاتری از مواد اولیه به محصول نهایی تبدیل می شوند. مخلوط نهایی واکنش در این حالت بیشتر متشکل از محصول اصلی است و در صد کمی از محصولات جانبی و واکنشگرهای باقی مانده (آن هایی که در واکنش شرکت نکرده اند) وجود دارد. این فرآیند، روند خالص سازی و استخراج محصول (برای مثال یک دارو) را آسان و کم هزینه می کند .

استعداد کلوخه ای شدن (Aggregation): نانوذرات در پایدارترین حالت ساختاری خود نیستند، فعالیت سطحی بسیار بالا داشته و از این رو مستعد به هم چسبیدن، کلوخه ای شدن و در نتیجه از دست دادن ابعاد نانو می باشند. اگر فرآیند کلوخه ای شدن برای یک نانوکاتالیست اتفاق بیفتد، فعالیت آن کاهش چشم گیری پیدا می کند و به اصطلاح، غیرفعال می شود.



تنوع بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی: به علت فعالیت سطحی بالا، گروه های مختلف آلی می توانند به سطح نانوکاتالیست ها متصل شوند. از جهتی فعالیت سطحی بالا باعث می شود تا نانوکاتالیست ها با مواد معدنی نیز کامپوزیت تشکیل دهند. اصلاح شیمیایی نانوکاتالیست ها با اتصال گروه های مختلف تنوع زیادی را در عملکرد آن ها به وجود می آورد.

منبع تهیه: نانوکاتالیست های طبیعی در طبیعت وجود دارند و در دسترس هستند. از این دسته می توان به نانوذرات خاک رس (Nanoclay) و نانوزئولیت ها (Zeolite) اشاره کرد. دسته دیگر نانوکاتالیست های سنتزی هستند که توسط بشر تولید می شوند و تنوع زیادی دارند؛ برای مثال نانوذرات اکسید فلزی از این دست هستند.

در جدول زیر، ویژگی های فوق در قالب مزایا و معایب نانوکاتالیست بررسی شده است:

جدول ۲- مزایا و معایب نانوکاتالیست

ویژگی ها	مزایا	معایب
فیزیکی	حداکثر سطح فعال به ازای واحد جرم و حجم شکل و اندازه ی قابل کنترل قابلیت جداسازی از مخلوط واکنش	استعداد اتصال به هم و تجمع
شیمیایی	گزینش پذیری و بازدهی بالا تنوع بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی طبیعی و سنتزی	-

روش های استفاده از نانوکاتالیست فلزی

همانگونه که در بالا ذکر شد، مواد فعال کاتالیستی معمولا ترکیبات نادر و گران بهایی هستند. فلزات گروه پلاتین (Platinum Group Metals) که به PGM معروفند، شش فلز اوسمیوم (Os)، ایریدیوم (Ir)، رودیوم (Rh)، روتنیوم (Ru)، پالادیوم (Pd) و پلاتین (Pt) را شامل می شود. فلزات PGM گران بها بوده و معروفترین عناصر کاتالیستی هستند. از این رو ارائه روش هایی برای صرفه جویی اقتصادی مناسب همراه با بهبود عملکرد برای چنین کاتالیست هایی ضروری است. روش های زیر در برگیرنده چنین رویکردهایی هستند:

1- ساختارهای پوسته-هسته (core-Shell) در یک نانوساختار، این اتم ها ی سطح هستند که نقش اصلی



را بازی می کنند. معمولاً اتم هایی که در مرکز یک نانوتوده قرار می گیرند، نقش عملکردی خاصی ندارند. در طراحی یک نانوساختار پوسته-هسته، فلز کاتالیستی گران بها نقش پوسته را بازی کرده و از یک ماده ارزان همچون سیلیکا در هسته استفاده می شود (مثل  $\text{SiO}_2@\text{Pt}$ ). همچنین می توان از نانوذرات مغناطیسی به عنوان هسته استفاده نمود. در روش پوسته-هسته نه تنها فعالیت کاتالیست تا حد زیادی حفظ می شود، بلکه در مصرف فلزات پرقیمت نیز تا حد زیادی صرفه جویی می گردد.

2- استفاده از مواد متخلخل به عنوان بستر: از مواد متخلخلی مثل سیلیکا یا سیلیکاژل (آیروژل سیلیکا که از روش سل ژل به دست می آید)، آلومینا ( $\text{Alumina}$ ) و زئولیت ( $\text{Zeolite}$ ) به عنوان بستر کاتالیست ها استفاده می شود. نانوذرات فلزی به صورت یکنواخت روی بستر متخلخل نشاندن می شوند تا سطح فعال افزایش یابد. کاتالیست  $\text{Pt/SiO}_2$  از این دسته است (شکل ۶-الف).

3- نانوذرات دوفلزی ( $\text{Bimetallic Nanoparticle}$ ): در این رویکرد، نانوکاتالیست به صورت آلیاژی از فلز گران به همراه فلز ارزان قیمت مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از موارد پرکاربرد در این زمینه نانوذرات ( $\text{PtFe}$ ) آلیاژ آهن و پلاتین است.

4- نانوخوشه های دوفلزی ( $\text{Bimetallic Nanoclusters}$ ): در نانوخوشه هایی دوفلزی، فلز ارزان در مرکز و فلز گران قیمت کاتالیستی بر سطح وجود دارد. برای مثال نانوخوشه با مرکز  $\text{Ni}$  و سطح  $\text{Pt}$  به عنوان یک نانوخوشه دوفلزی مطرح است.

5- استفاده از بستر اکسید فلزی: یکی از معمول ترین اکسید های فلزی که به عنوان بستر برای کاتالیست های گران بها مورد استفاده قرار می گیرد دی اکسید تیتانیوم است. کاتالیست  $\text{Au/TiO}_2$  نمونه ای از این دست است. اگر اکسیدهایی از فلزات با ساختاری شبکه ای فلوریت ( $\text{Fluorite}$ ) مثل  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{ThO}_2$  با ناخالصی هایی از جنس اکسید فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی بهبود یابند، به عنوان بستر کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند. در ساختار فلوریت، آنیون ها در گوشه های یک مکعب کوچک داخل یک مکعب بزرگ از کاتیون ها هستند که کاتیون ها در گوشه ها و وسط وجه های مکعب بزرگ قرار دارند. 6- استفاده از گروه های آلی: ترکیبات آلی می توانند همچون پل، یک نانوذره ی مغناطیسی را به یک نانوذره کاتالیست نادر متصل کنند. این ساختار ترکیبی (کاتالیست مغناطیسی) می تواند پس از انجام واکنش به راحتی با اعمال میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شود. برای مثال ترکیب آلی دوپامین ( $\text{Dopamine}$ ) که یک ماده شیمیایی طبیعی در سامانه عصبی است، اتم های پالادیوم (کاتالیست) را به نانوذره ی مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) متصل می کند (شکل ۶-ج).

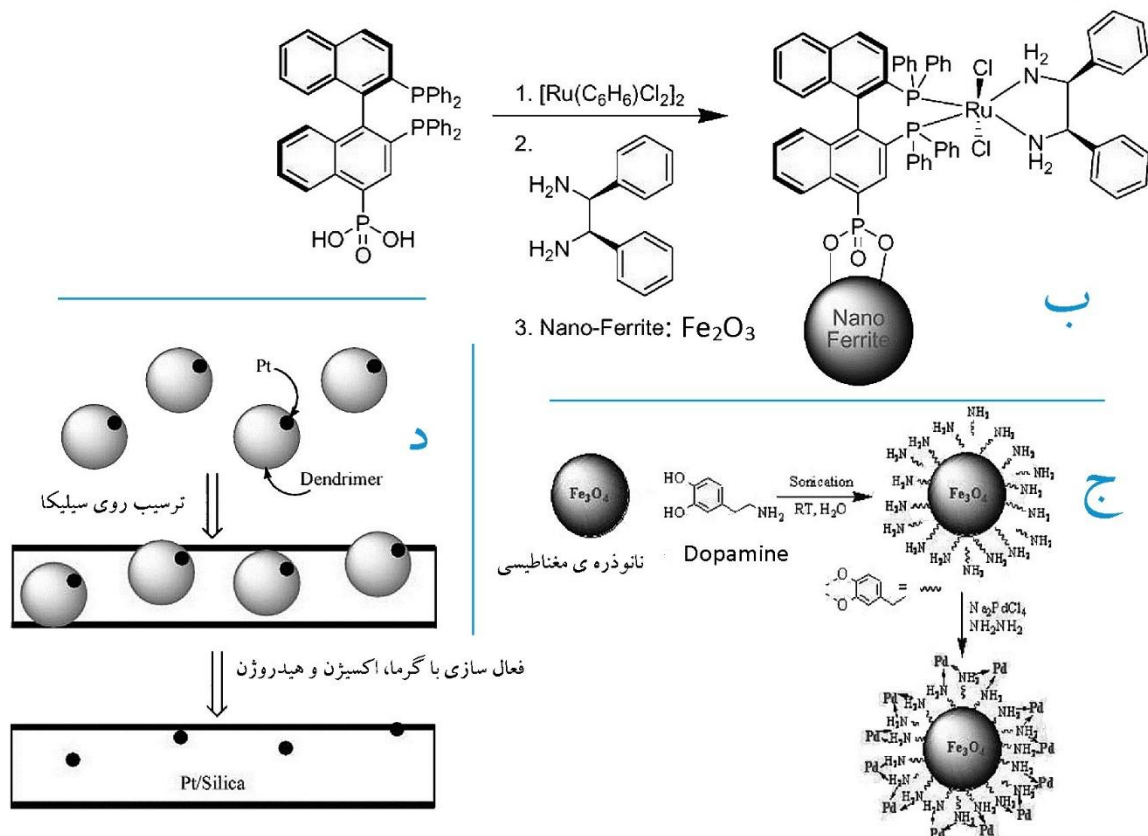
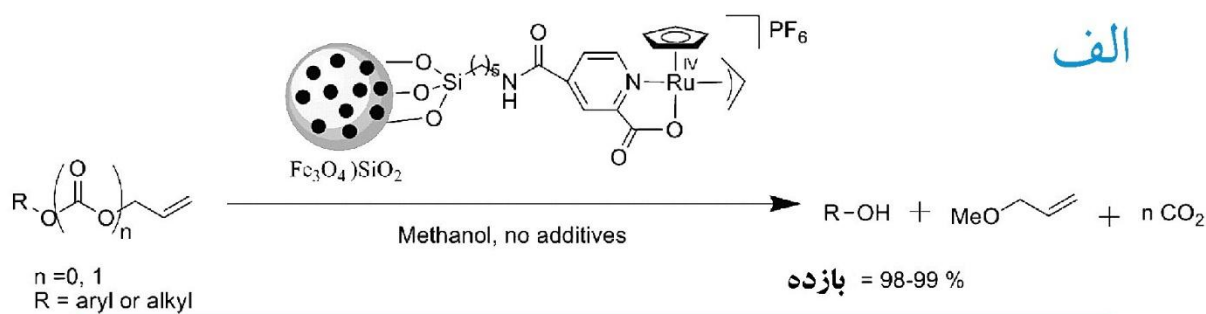
7- استفاده از ترکیبات کمپلکس ( $\text{Complex}$ ): بسیاری از فلزات در یک عدد اکسایش خاص (به صورت یون) دارای فعالیت کاتالیستی می باشند. از آن جهت که یون ها به تنهایی در محیط واکنش ناپایدار می باشند، برای ایجاد پایداری و یا حفظ عملکرد، آن ها را به یک ترکیب کمپلکس تبدیل می کنند. ترکیب

کمپلکس، یک ترکیب شیمیایی است که در آن ترکیبات آلی الکترون دهنده به نام لیگاند (Ligand) به مراکز فلزی (دارای کمبود و پذیرنده الکترون) الکترون می دهند. لیگاندها معمولاً حاوی اتم های الکترون دهنده و یا اتم های دارای زوج الکترون تنها (غیر پیوندی) هستند و از این رو می توانند الکترون های خود را در اختیار یون یا اتم های فلزی (که دارای کمبود الکترون هستند) قرار دهند و آن ها را پایدار نمایند. ترکیبات کمپلکس نیز معمولاً همچون یون فلزی در محیط واکنش محلول بوده و بسیاری از کاتالیست های همگن ساختار کمپلکسی دارند.

از جهت دیگر نانوذرات مغناطیسی می توانند به اتم های آزاد لیگاند متصل شوند. از این رو ترکیبات کمپلکس از یک یون فلزی کاتالیستی می توانند بر سطح یک نانوذره مغناطیسی قرار گیرند. در این صورت کاتالیست کمپلکس شده می تواند با اعمال یک میدان مغناطیسی همچون یک کاتالیست ناهمگن در انتهای واکنش جداسازی شود. برای مثال اتصال کمپلکسی از فلز کاتالیستی و گران بهای روتنیوم (Ru) توسط اکسیژن های لیگاند آن به نانوذره ی فریت ( $Fe_2O_3$ ) در شکل ۶-ب آورده شده است. 8- جایگزینی فلزات کم بها: مطالعات متعدد در زمینه جایگزینی فلزات گران بها (PGM) با ترکیباتی ارزان تر مثل نانوذرات دی سولفید مولیبدن ( $MoS_2$ ) یا نانوذراتی با زمینه ی آهن در این راستا صورت گرفته است.

9- استفاده از درخت سان (Dendrimer) درخت سان ها، ترکیباتی شبه پلیمری هستند که از یک مرکز منشعب شده و ساختار شاخه ای دارند. پرکاربردترین آن ها، پلی-آمیدوآمین (PAMAM) است. نانوذرات کاتالیستی می توانند در داخل حفره های یک درختسان جای گیرند. این کار معمولاً برای حفظ فعالیت و به صورت همزمان پایداری نانوذرات کاتالیستی در شرایط واکنش صورت می پذیرد. نانوذرات Pt در PAMAM به عنوان یک نمونه در شکل ۶-د آورده شده است.

10- استفاده از نانوساختارهای متفاوت: برای دستیابی به کاتالیست فعال تر می توان از اشکال مختلف نانوساختاری دیگر مثل نانومیله ها، نانولوله ها و ... نیز استفاده نمود. نانومیله های  $Co_3O_4$  که سطح فعال بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی خوبی دارند به عنوان مثال معرفی می شوند.



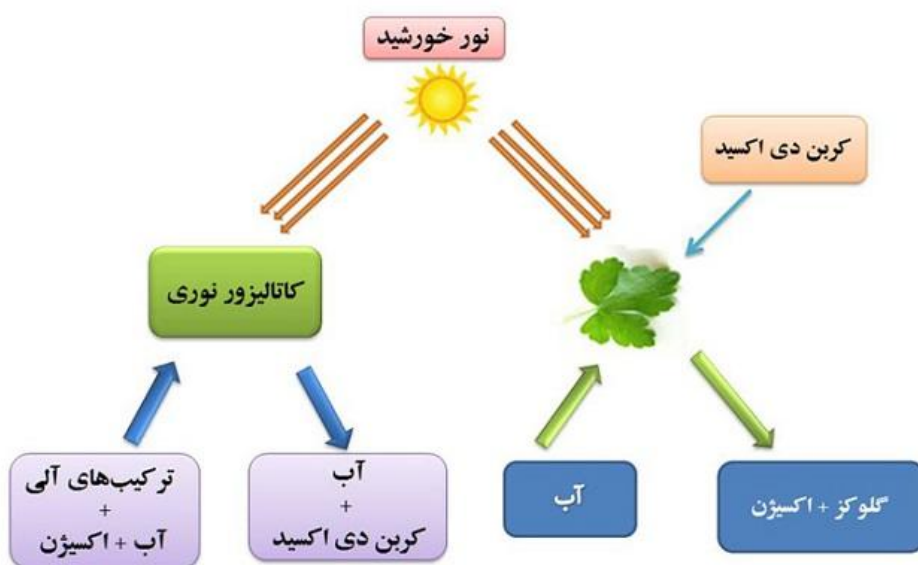
شکل ۶- برخی از روش های استفاده از نانوکاتالیست؛ الف: استفاده از نانوذرات در مواد متخلخل و اتصال به ترکیب کمپلکس، ب: اتصال نانوذره ی مغناطیسی به ترکیب کمپلکس، ج: استفاده از گروه آلی دوپامین به عنوان واسطه ی اتصال، د: استفاده از درخت-سان [۱].

## کاتالیزورهای نوری

اولین کاتالیزور نوری معرفی شده، تیتانیوم دی اکسید (Titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ ) است. تاکنون به طور دقیق مشخص نشده که اولین بار در چه زمانی و توسط چه کسی از تیتانیوم دی اکسید برای القای واکنش‌های شیمیایی استفاده شده است. در سال ۱۹۳۸ از تیتانیوم دی اکسید به عنوان کاتالیزوری که در حضور نور فعال می‌شد، در صنعت رنگ سازی استفاده شد؛ اما در گزارش‌های ارایه شده واژه‌ی کاتالیزور نوری به کار نرفت و تیتانیوم دی اکسید به عنوان حساس کننده ی نوری (Photosensitizer) معرفی شد. در سال ۱۹۵۶ ماشیو در گزارشی در مورد خود اکسایش انجام شده توسط تیتانیوم دی اکسید، از آن به عنوان کاتالیزور نوری یاد کرد [۱]. فوجی شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ به کمک آند تیتانیوم دی اکسید و تحت تأثیر نور فرابنفش، فرآیند آب کافت را (تجزیه آب به اکسیژن و هیدروژن) را انجام دادند [۲]. به این ترتیب کاربرد گسترده ی کاتالیزورهای نوری در واکنش‌های اکسایش و کاهش آغاز شد.

## ۲- معرفی کاتالیزورهای نوری

کاتالیزورهای نوری به منظور حذف آلاینده‌هایی که به وسیله ی فرایندهای زیستی حذف نمی‌شوند، سال‌هاست که در کشورهای صنعتی به کار می‌روند. کاتالیزورهای نوری به طور عمده اکسیدهای جامد نیمه رسانا هستند که تحت تابش نور، با انرژی کافی فعال می‌شوند [۳]. کلروفیل در گیاهان مشابه کاتالیزورهای نوری عمل می‌کند. در مقایسه با فتوسنتز که در آن کلروفیل نور خورشید را جذب کرده و توسط آب و کربن دی اکسید، اکسیژن و گلوکز تولید می‌کند، در فرایند کاتالیزوری نوری مواد آلی در حضور نور، آب و کاتالیزور به کربن دی اکسید و آب تبدیل می‌شود (شکل ۱) [۴].

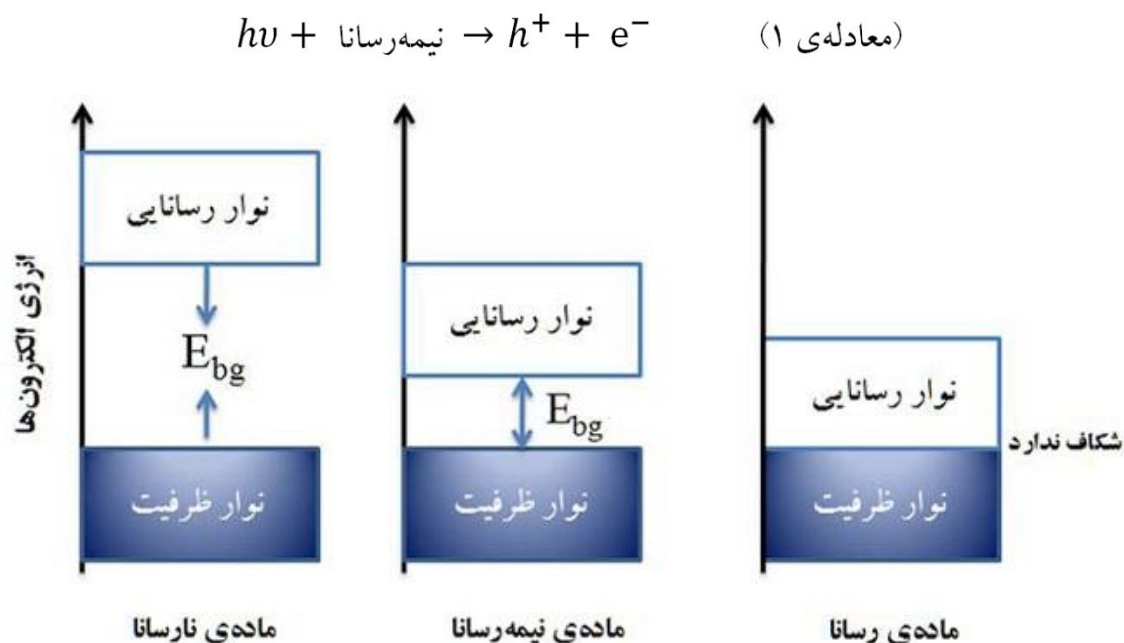


شکل ۱- مقایسه ی عملکرد یک کاتالیزور نوری و کلروفیل

کاتالیزورهای نوری می‌توانند به صورت مواد معلق محلول یا لایه‌های تثبیت شده روی بستر (Substrate) به کار روند [۵].

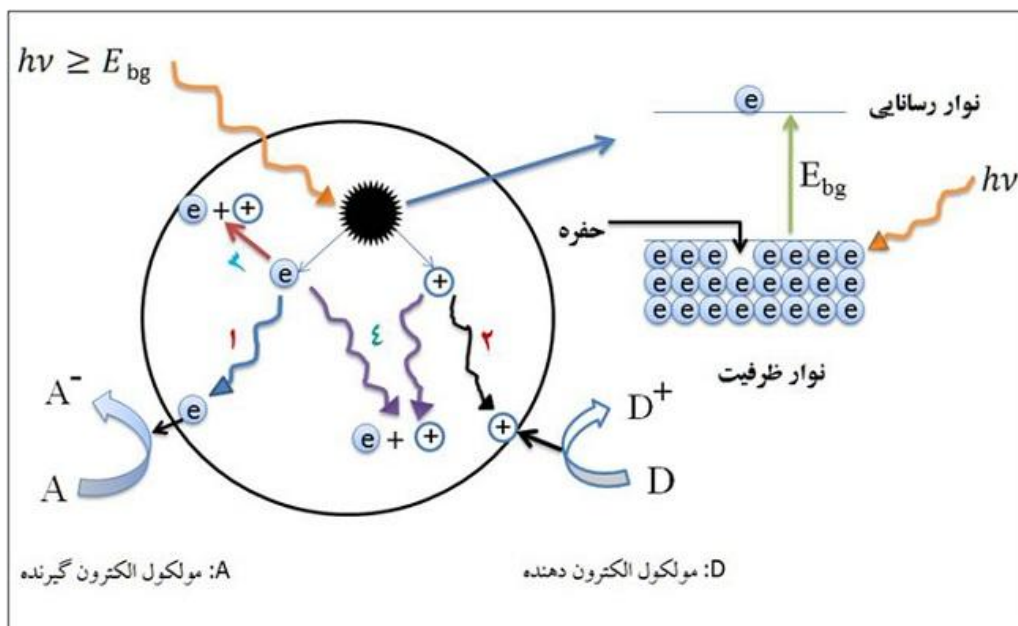
### سازوکار و عملکرد کاتالیزورهای نوری

بر خلاف فلزات که سطوح الکترونی پیوسته‌ای دارند، در نیمه رساناها بین نوار ظرفیت (Valence Band, VB) و نوار رسانایی (Conduction Band, CB)، شکاف انرژی (Band-gap energy,  $E_{bg}$ ) وجود دارد (شکل ۲). چون شکاف انرژی موجود در نیمه رساناها بر خلاف مواد نارسانا کوچک است (حدود ۴ الکترون ولت)، طی تابش نور به کاتالیزورهای نوری نیمه رسانا فوتون‌هایی که انرژی مساوی یا بیشتر از انرژی شکاف دارند، جذب شده و سبب برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی می‌شوند و در نتیجه به طور همزمان یک محل خالی از الکترون ( $h^+$ ) در نوار ظرفیت به نام حفره ایجاد می‌شود (معادله ۱).



شکل ۲- شکاف انرژی در مواد رسانا، نیمه رسانا و نارسانا

الکترون‌های نوری آزاد نوار رسانایی ( $e^-$  CB) و حفره‌های نوری نوار ظرفیت ( $h^+$  VB) به چند صورت و از طریق چند مسیر عمل می‌کنند که در شکل ۳ به وضوح نشان داده شده است.



شکل ۳- مسیرهای مختلف عملکرد یک کاتالیزور نوری در اثر جذب نور

تعدادی از الکترون‌ها و حفره‌های نوری می‌توانند به سطح کاتالیزور نوری برسند و سبب کاهش یا اکسایش گونه‌های آلی و غیر آلی جذب شده روی سطح کاتالیزور شوند. الکترون توسط یک پذیرنده جذب و سبب کاهش آن می‌شود (مسیر ۱). تحت اتمسفر محیط، اکسیژن به عنوان گیرنده عمل کرده و رادیکال فوق العاده اکسنده‌ی هیدروکسیل تولید می‌شود. به همین ترتیب حفره نیز ضمن مهاجرت به سطح کاتالیزور نوری از گونه‌ی دهنده الکترون (Electron Donor) جذب کرده و آن را اکسید می‌کند (مسیر ۲). اگر محیط اطراف یعنی آب یا حلال دارای گروه هیدروکسی باشد، حفره آب یا گروه هیدروکسی موجود در سطح کاتالیزور را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌کند. باز ترکیبی حفره و الکترون با مسیر انتقال بار رقابت می‌کند. باز ترکیبی حفره و الکترون در سطح نیمه رسانا (مسیر ۳) یا در عمق آن (مسیر ۴) همراه با آزاد شدن گرما رخ می‌دهد. همچنین الکترون‌های تولید شده می‌توانند به طور مستقیم برای تولید برق در سلول‌های خورشیدی به کار روند.

## انواع کاتالیزور نوری

### اکسیدهای فلزی:

از میان ترکیباتی که به عنوان کاتالیزور نوری عمل می‌کنند، تیتانیوم دی اکسید تنها ماده‌ی صنعتی مناسب حال حاضر و حتی آینده است؛ چرا که اکثر فعالیت‌های نوری مؤثر را دارد، پایداری و کم هزینه‌ترین کاتالیزور نوری است و به علاوه از زمان باستان تاکنون به عنوان رنگدانه‌ی سفید استفاده شده و بنابراین تاریخ نیز امنیت آن را برای انسان و محیط تضمین کرده است [۱]. تیتانیوم دی اکسید به سه شکل بلوری آناتاز (Anatase)، روتیل (Rutile) و بروکیت (Brookite) یافت می‌شود که در میان آن‌ها تنها آناتاز و روتیل



فعالیت کاتالیزوری نوری دارند (شکل ۴). آنتاز نسبت به روتیل فعالیت نوری بیشتری نشان می‌دهد و بنابراین کاربرد بیشتری نیز دارد.



شکل ۴- ساختارهای بلوری تیتانیوم دی اکسید شامل روتیل، آنتاز و بروکیت (به ترتیب از چپ به راست)

تیتانیوم دی اکسید به صورت پودری، بلوری و لایه نازک تهیه می‌شود [۶] این ماده در محدوده ی نور فرابنفش فعال است و این بخش از نور تنها ۴٪ از نور خورشیدی را که به زمین می‌رسد تشکیل می‌دهد؛ بنابراین لازم است این کاتالیزور نوری کارآمد به نحوی اصلاح شود تا در محدوده ی نور مرئی نیز فعال باشد [۵].

برای بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری تیتانیوم دی اکسید از روش های زیر استفاده می شود:

#### 1-1-4- اختلاط: (Doping)

اختلاط تیتانیوم دی اکسید با عناصر فلزی مثل طلا، پلاتین و عناصر غیر فلزی از قبیل کربن و نیتروژن سبب افزایش واکنش‌های انتقال بار و پایداری حرارتی کاتالیزور نوری می‌شود [۷].

#### 2-1-4- اصلاح شیمیایی سطح: (Surface Chemical Modification)

اصلاح شیمیایی سطح برای کارایی بهتر کاتالیزور نوری، جلوگیری از بازترکیبی بارها (الکترون- حفره) و جدایی هر چه بیشتر آن‌ها ضروری است که به دو روش زیر انجام می شود:

#### 1-2-1-4- حساس سازی: (Sensitization)

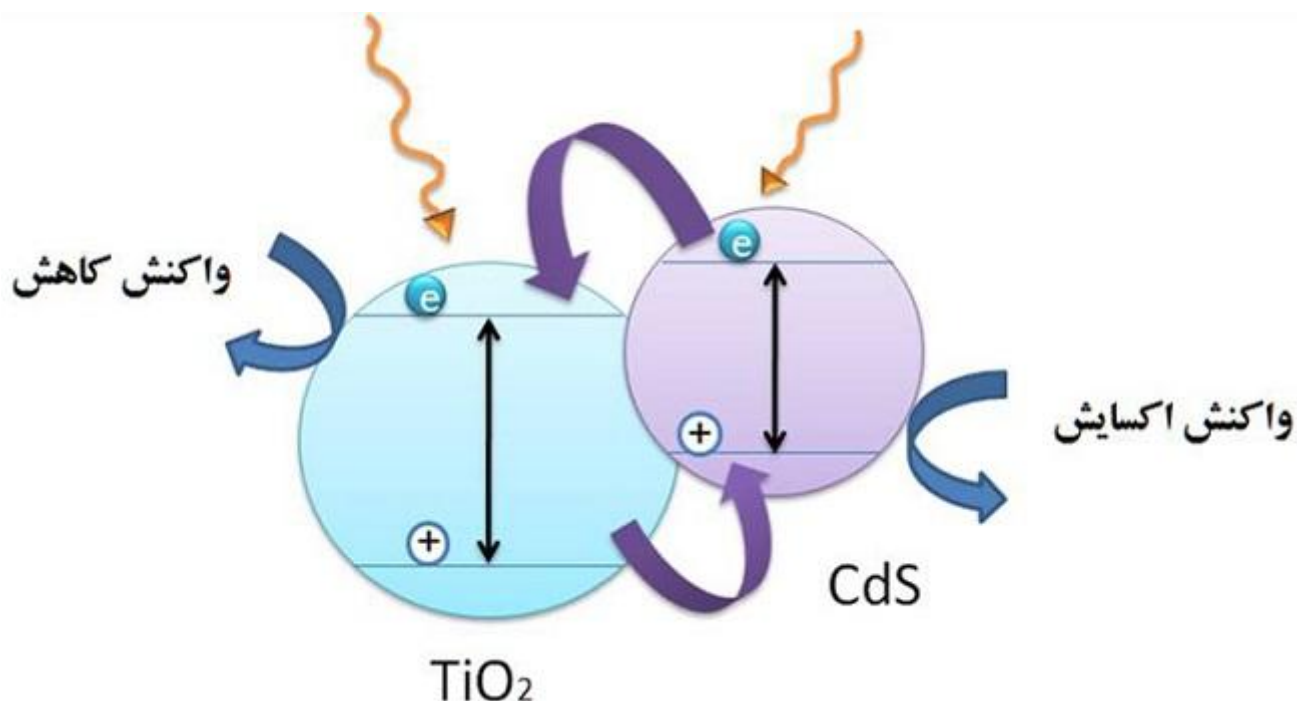
استفاده از حساس کننده‌هایی از قبیل نیمه رساناهای غیر آلی، فلزات و رنگ‌های آلی که در ناحیه ی مرئی جذب دارند، باعث می‌شود الکترون های نوری از حساس کننده به تیتانیوم دی اکسید منتقل شوند و بدین ترتیب علاوه بر این که جدایی بار رخ می‌دهد، نور رسانی نیز در ناحیه ی مرئی انجام می‌شود. نانو لوله‌های



کربنی حساس کننده‌هایی هستند که الکترون‌های نوری برانگیخته را از تیتانیوم دی اکسید دریافت کرده و بازترکیبی الکترون و حفره را به تأخیر می‌اندازند [۷].

#### جفت شدن (Coupling) دو نیمه رسانا:

جفت شدن دو نیمه رسانا که نوار ظرفیت و رسانایی آن‌ها سطوح انرژی مختلفی دارند، سبب جدایی مؤثرتر بار می‌شود. ممکن است یکی از نیمه رساناها مورد تابش قرار گیرد که در این حالت الکترون نوری تولید شده در نیمه رسانای فعال به نوار رسانایی (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) کاتالیزور نوری دیگر منتقل می‌شود. اگر هر دو کاتالیزور نوری مورد تابش قرار گیرد الکترون و حفره هر دو منتقل می‌شوند. جفت شدن نیمه رسانایی چون کادمیوم سولفید (CdS) به کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید نه تنها حساسیت آن را به سمت ناحیه ی مرئی می‌برد، بلکه سبب افزایش کارایی کاتالیزور نوری نیز می‌شود. انرژی نور مرئی نمی‌تواند سبب برانگیخته شدن تیتانیوم دی اکسید در نیمه رسانای جفت شده ی کادمیوم سولفید- تیتانیوم دی اکسید شود، اما به اندازه ی کافی بزرگ است که سبب برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت کادمیوم سولفید (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) به نوار رسانایی آن شود. حفره ی ایجاد شده در لایه ی ظرفیت کادمیوم سولفید باقی می‌ماند، اما الکترون به نوار رسانایی تیتانیوم دی اکسید که سطح پایین‌تری دارد مهاجرت می‌کند و سبب جدایی بار و بهبود کارایی کاتالیزور نوری می‌شود (شکل ۵) [۶].



شکل ۵- انتقال بار در نیمه رسانای جفت شده ی کادمیوم سولفید- تیتانیوم دی اکسید

علاوه بر تیتانیوم دی اکسید، سایر اکسیدهای فلزی از قبیل روی اکسید (ZnO)، زیرکونیوم دی اکسید ( $ZrO_2$ )، تنگستن تری اکسید ( $WO_3$ ) و هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) نیز به عنوان کاتالیزور نوری استفاده می‌شوند. [5]

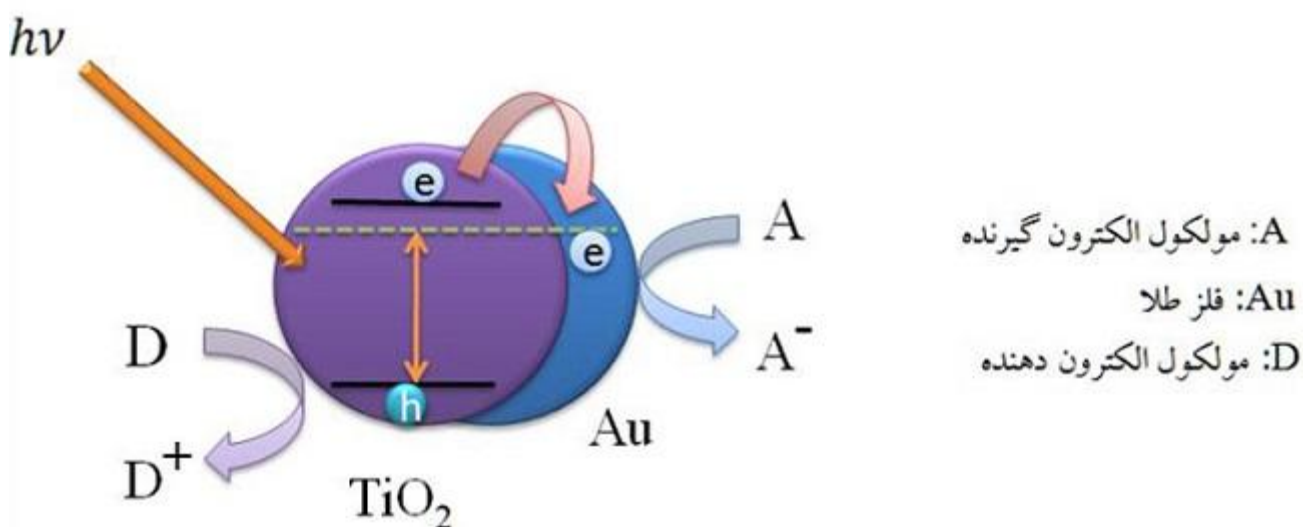
سولفیدهای فلزی:

این دسته از کاتالیزورهای نوری در محدوده ی نور مرئی استفاده می‌شوند. کادمیوم سولفید و روی سولفید (ZnS) از مهم ترین کاتالیزورهای نوری سولفیدهای فلزی هستند. [5]

نانو کاتالیزور نوری :

استفاده از کاتالیزورهای نوری در مقیاس نانو روشی امیدبخش برای بهبود خاصیت کاتالیزوری نوری و کاربرد تجاری آن ها به شمار می‌رود؛ چرا که خصلت کاتالیزوری نه تنها به ماده، بلکه به اندازه ی ذرات نیز وابسته است و مواد نانو می‌توانند رفتارهای کاملاً متفاوتی در مقایسه با مواد توده ای نشان دهند. در سال ۱۹۸۱ برای اولین بار از سیستم نانو در واکنش‌های اکسایش- کاهش استفاده شد و از آن زمان به بعد مطالعات گسترده ای روی سیستم‌های نانو کاتالیزوری انجام شده است. با کوچک شدن اندازه ی نیمه رسانا، تعداد اتم‌های بیشتری در سطح قرار می‌گیرند و در نتیجه نسبت سطح به حجم افزایش یافته و به دنبال آن خصلت کاتالیزوری نیز افزایش پیدا می‌کند.

اندازه ی بهینه ای برای نانو کاتالیزورهای نوری وجود دارد و در صورتی که اندازه ی ذرات از اندازه ی بهینه کمتر شود، جفت شدن سطحی رخ داده و جفت‌های الکترون- حفره سریع تر از این که منتقل شوند در سطح جفت می‌شوند. اندازه ی بهینه برای کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید حدود ۱۰ نانومتر است. در سال‌های اخیر نانو کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید برای تجزیه ی مواد آلی و غیر آلی مضر، فلزات سنگین، باکتری‌ها و ویروس‌های موجود در آب و پساب‌ها، به عنوان پوشش سرامیک‌ها و در ساخت غشاهای غیرآلی مورد توجه قرار گرفته است. برای افزایش خاصیت کاتالیزوری نوری نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید، آن را با یون های فلزی تغلیظ می‌کنند. یون فلزی حفره‌ها و الکترون‌ها را به دام می‌اندازد و مانع بازترکیبی آن‌ها می‌شود و در نتیجه واکنش‌های انتقال بار بین وجهی را افزایش می‌دهد (شکل ۶.۷ [7])



شکل ۶- اصلاح کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید با فلز طلا

### خواص کاتالیزورهای نوری:

یک کاتالیزور نوری ایده آل برای اکسایش در فرایند کاتالیزوری نوری باید دارای شرایط زیر باشد [۶-۷]:

- پایداری نوری
- خنثی بودن فیزیولوژیکی و شیمیایی
- در دسترس و ارزان قیمت بودن
- توانایی جذب سطحی واکنشگرها تحت فعال سازی فوتونی مؤثر
- غیر سمی بودن
- دارا بودن انرژی شکاف (گاف انرژی) مناسب
- تجزیه نشدن بعد از تشکیل حفره

### مزایای استفاده از کاتالیزورهای نوری در واکنش‌ها:

هزینه ی کمتر، واکنش‌های سریع تر و شرایط واکنش ملایم تر از جمله مهم ترین مزایای استفاده از کاتالیزورهای نوری نسبت به سایر کاتالیزورهاست. از جمله مزایای مهم دیگر این کاتالیزورها می توان به این ویژگی اشاره کرد که با استفاده از این کاتالیزورها طیف وسیعی از آلودگی‌های محیط زیستی آلی به کربن دی اکسید و آب تبدیل می شود .

## روش‌های تهیه ی کاتالیزور نوری:

### روش رسوب گیری:

این روش شامل رسوب گیری از هیدروکسیدها با اضافه کردن یک محلول بازی (مانند آمونیوم هیدروکسید  $(\text{NH}_4\text{OH})$  یا سدیم هیدروکسید  $(\text{NaOH})$ ) به پیش ماده های سازنده ی کاتالیزور نوری از قبیل تیتانیوم تری کلرید  $(\text{TiCl}_3)$  یا تیتانیوم تترا کلرید  $(\text{TiCl}_4)$  است. در ادامه طی عمل تکلیس (Calcination) یعنی گرما دادن تا دمایی پایین تر از نقطه ی ذوب ماده برای حذف آب و تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی آن، اکسیدهای بلوری ایجاد می شود. از معایب این روش می توان به کنترل خسته کننده اندازه ذرات اشاره کرد.

روش سولوترمال (Solvothermal) و هیدروترمال (Hydrothermal) روش حلال دمایی شامل واکنش های شیمیایی در محیط آلی و روش آب دمایی شامل واکنش های شیمیایی در محیط آبی می باشد. معمولاً در ادامه برای بلورینگی بیشتر، نمونه تحت حرارت قرار می گیرد]

### 3-7- روش سل ژل (Sol-gel):

کاتالیزورهای نوری که دارای ساختار پودری ریز هستند قدرت اکسیدکنندگی خوبی دارند، ولی جداسازی این کاتالیزورها از حالت معلق مشکل است. برای رفع این مشکلات، تیتانیوم دی اکسید را به صورت لایه های نازک، از روش سل ژل تهیه می کنند. روش سل ژل دو واکنش پی در پی است که در مرحله ی اول سل (محلول همگن) تهیه شده و سپس به ژل (مولکول های سنگین سه بعدی پلیمری) تبدیل می شود. این روش به دو صورت آلکوکسیدی و غیر آلکوکسیدی انجام می شود. در روش غیر آلکوکسیدی از نمک های غیر آلی مانند نیترات، کلرید، استات و کربنات و در روش آلکوکسیدی از آلکوکسیدهای فلزی به عنوان مواد شروع کننده استفاده می شود. در ابتدا پیش اده تحت آب کافت (در حلال الکل به همراه آب و کاتالیزور) به سل تبدیل می شود و در ادامه تشکیل سیستم دو فازی ژل مانندی که شامل هر دو فاز مایع و جامد است را می دهد. با به کار بردن کاتالیزورهای اسیدی، سرعت آب کافت افزایش یافته و محصول به صورت بلوری به دست می آید. با استفاده از کاتالیزور بازی، سرعت مرحله ی مایع شدن زیاد شده و محصول پودری می شود. در مواردی که کسر حجمی ذرات کم است، بعد از تشکیل رسوب، مایع اضافی سر ریز می شود. برای شتاب دادن به فرایند جداسازی فازها می توان از روش گریز دادن (Centrifuge) استفاده کرد. مایع اضافی را با خشک کردن حذف می کنند. به علت سرعت تشکیل بالا، محصول حاصل از روش سل-ژل بی شکل است و برای بهبود خواص مکانیکی و پایداری تر شدن ساختار محصول، در دمای بالا حرارت داده می شود تا به ذرات بلور تبدیل شود. برای شستشوی محصول از آب دو بار تقطیر شده استفاده می شود. این روش دارای مزایایی از قبیل سهولت انجام واکنش، ارزان بودن، خلوص و همگنی محصول است. [6, 11, 3]

سایر روش‌ها:

روش میکرومولسیون (Microemulsion) ، تهیه ی الکتروشیمیایی، استفاده از تابش دهی فراصوت (Ultrasonic irradiation) و رسوب‌گیری از بخارهای شیمیایی از دیگر روش‌های تهیه ی کاتالیزورهای نوری هستند .

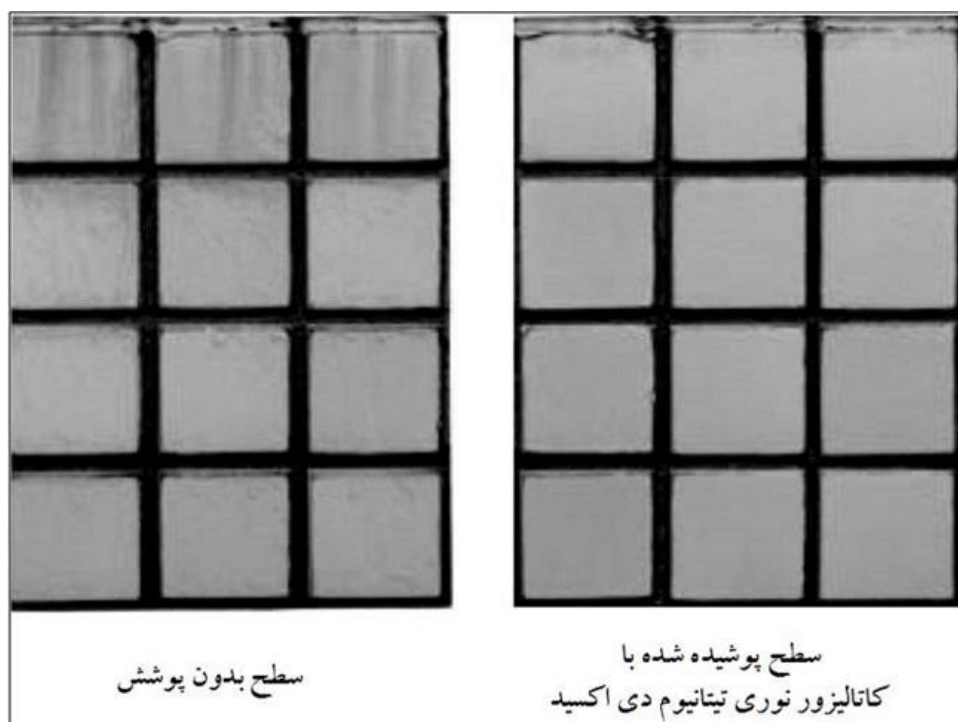
### بازیابی (Recovery) کاتالیزور نوری :

کاتالیزور نوری به دلیل متصل شدن محصول‌های جانبی یا حدواسط‌های اکسید شده غیر فعال می‌شود. سه روش برای بازیابی کاتالیزور نوری غیر فعال شده وجود دارد: بازیابی گرمایی، بازیابی کاتالیزوری نوری و بازیابی از طریق شستشو. در بازیابی گرمایی با بالا بردن دما (بالا تر از ۴۵۰ درجه سانتیگراد) (حدواسط‌ها از مکان‌های فعال جدا می‌شوند. بازیابی کاتالیزوری نوری با استفاده از تابش فرابنفش در معرض رطوبت انجام می‌شود. شستشوی ساده ی کاتالیزور نوری با آب مقطر سبب بازیابی کامل فعالیت‌های اولیه آن می‌شود [۳].

### کاربرد کاتالیزورهای نوری:

امروزه کاتالیزورهای نوری در بسیاری از زمینه‌ها کاربرد دارند. از جمله مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

- کاربردهای پزشکی و زیست‌شناختی (اثر ضد باکتری، ضد تومور، ضد سیاه زخم و از بین برنده ی سلول‌های سرطانی)
- اثر خود تمیز کنندگی به ویژه در نمای خارجی ساختمان و سطوح در بیمارستان و آزمایشگاه‌ها (شکل ۷)
- اثر ضد بخار (شکل ۸)
- حذف میکرو ارگانیسیم‌ها در نواحی که استفاده از آفت کش‌ها و عوامل تمیز کننده ی شیمیایی بی اثر یا ممنوع است (مانند صنایع غذایی و داروسازی)
- کاربردهای محیطی (تصفیه ی آب، پساب و هوا)
- انجام بسیاری از واکنش‌ها و تهیه ی ترکیب‌های آلی (مانند پلیمری شدن، اکسایش و کاهش)



شکل ۷- اثر خود تمیز کنندگی بر آجر دیوار



شکل ۸- اثر ضد بخار در آینه ی اتومبیل

کاتالیزورهای نوری، انرژی را از طول موج خاصی از نور دریافت کرده و باعث انجام واکنش می‌شوند. معرفی این کاتالیزورها منجر به آرایه ی روش‌های دوست دار محیط زیست برای بسیاری از مشکلات موجود در جوامع امروزی شده است. به دلیل صنعتی بودن اکثر کشورها، از میان کاربردهای گوناگون کاتالیزورهای نوری، حذف آلاینده‌ها از آب و هوا بسیار مهم است؛ چرا که کم هزینه و ایمن است و هیچ محصول جانبی و پسماندی به جا نمی‌گذارد. با توجه به کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، تهیه ی سوخت‌های شیمیایی مانند هیدروژن که از آب کافی توسط کاتالیزورهای نوری قابل تهیه هستند بسیار مطلوب است. تیتانیوم دی اکسید به دلیل

دارا بودن خواصی از قبیل قیمت پایین، در دسترس و غیر سمی بودن پرکاربردترین کاتالیزور نوری در اکثر موارد می باشد. بهبود عملکرد کاتالیزور نوری به شدت به فناوری نانو وابسته است. نانو کاتالیزورهای نوری خواص کاتالیزوری نوری و استفاده‌های تجاری بهتری دارند و پژوهشگران در جستجوی روش‌های جدیدی برای تهیه ی نانو کاتالیزورهای نوری جامدی هستند که به طور مؤثر بتوانند انرژی خورشید را به انرژی شیمیایی تبدیل کنند

## کاتالیست های انتقال فاز

اصل PTC توسط سجوبر و رابن در سال ۱۹۸۱ عنوان شد. علت این نامگذاری برای کاتالیست ها انتقال فاز را در روش عملکرد آن ها می توان درک کرد. کاتالیست های انتقال فاز PTC، عاملی که در مسیر معینی در رفت و آمد (مانند یک شاتل) برای انتقال آنیون ها و ترکیبات طبیعی از فاز آبی (Aqueous) یا جامد به فاز آلی (Organic) یا ناحیه ما بین دو فاز هستند. در آنجا واکنشگر آلی تجمع یافته و واکنش با سرعت نسبتاً یا بسیار زیاد صورت می گیرد. این افزایش سرعت به دلیل کاهش آبپوشی یا تجمع حلال با آنیون ها یا ترکیبات طبیعی در فاز آلی و در نتیجه کاهش انرژی اکتیواسیون در حضور PTC برای واکنش با واکنش گر می باشد.

مشکل واکنش هایی که در آن ها دو گونه که یکی نوکلئوفیل (Nucleophile) قابل حل در آب و یکی الکتروفیل (Electrophile) غیر قابل حل در آب است به طور ابتدایی با افزایش حلال هایی که مشابه آب و حلال های آلی هستند مثل اتانول حل می شود. اما میزان افزایش سرعت کم است که علت آن هم حلالیت زیاد نوکلئوفیل است. هم چنین حلال های قطبی غیرپروتیک (Aprotic) گران قیمت مانند دی متیل فرمامید یا دی متیل سولفوکساید می توانند استفاده شوند، اما عیب آن ها جداسازی سخت و پرهزینه از مخلوط واکنش است. یک روش کارآمد و آسان استفاده از عامل های انتقال فاز است که در مقادیر کاتالیتیکی به کار می روند و آنیون های واکنش پذیر را از محلول آبی یا فاز جامد به درون فاز آلی انتقال می دهند.

### 1-1 انواع کاتالیست های انتقال فاز

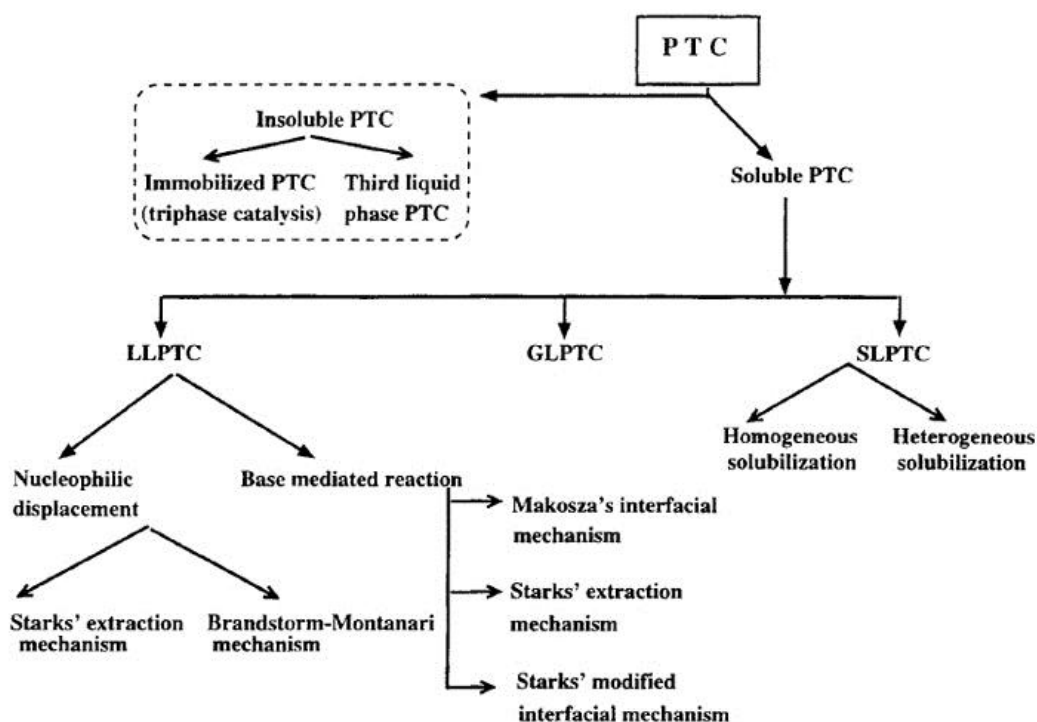
عامل هایی که به عنوان کاتالیست انتقال فاز استفاده می شوند شامل: نمک های آمونیوم و فسفونیوم، اترهای تاجی (Crown Ether)، اترهای بزرگ حلقه آزا (Aza Crown)، کریپتان ها (Cryptand)، پلی اترهای زنجیر باز مانند پلی اتیلن گلیکول و دی متیل اترها، نمک های آمونیوم و فسفونیوم نوع چهارم بیشترین استفاده را به عنوان کاتالیست انتقال فاز دارند. زمانی که کاتالیست انتقال فاز مانند نمک های چهارتایی آمونیم و فسفونیوم (برای مثال تترا بوتیل آمونیوم) باشد به آنها quat هم گفته می شود و در واکنش ها با علامت اختصاری  $Q^+$  و یا به صورت جفت یون  $Q^+X^-$  (X- آنیونی که با آن واکنش داده بوده است) نشان داده می شود. همچنین این نمک ها بیشترین کاربرد صنعتی را نیز دارند. لیگاندهای چند دندانه مشابه اترهای تاجی



و کریپتاندها نیز به طور گسترده ای به عنوان کاتالیست های PT استفاده می شوند. به ویژه در سیستم های جامد-مایع، که این به علت توانایی بالای آن ها برای کمپلکس شدن و حل کردن کاتیون های فلزی است. اما علی رغم فعالیت بالای آن ها به عنوان کاتالیست انتقال فاز برای کاربردهای صنعتی به علت هزینه های بالا و سمیت آن ها مناسب نیستند. پلی اترهای زنجیر باز مانند پلی اتیلن گلیکول و مشتقات آن ها نیز به طور گسترده ای به عنوان کاتالیست PT استفاده می شوند. اگر چه فعالیت کمتری نسبت به نمک های نوع چهارم آمین و اترهای تاجی دارند اما امنیت زیست محیطی بیشتری دارند. از جمله ویژگی های پلی اتیلن گلیکول پایداری، بازیافت آسان، غیر سمی بودن، زیست تخریب پذیری و در دسترس بودن آن می باشد. امروزه کاتالیست های PT مختلف دیگری نیز توسعه یافته اند که کاربردهای ویژه ای در انواع خاصی از واکنش ها دارند. که از آن جمله می توان مشابه های پلیمری حلال های دی پلار آپروتیک مانند  $N,N$ -دی متیل فرمامید،  $N$ -متیل-۲-پرولیدون، تترا متیل اوره و... را نام برد که در فرم محلول و یا ثابت نگه داشته روی فاز جامد استفاده شده اند) TDA-1. تریس (۳و۶- دی اکساهلپتیل) آمین) نیز یک کاتالیست سنتزی و پایدار برای واکنش های جامد-مایع است که هم تحت شرایط بازی قوی و هم دماهای بالا پایدار است. نمک- $N$  آلکیل ۴- دی آلکیل آمینوپیریدین نیز کاتالیست انتقال فازی است که برای سنتز پلیمرها و مونومرها در دمای بالا می توان استفاده کرد. همچنین کاتالیست های انتقال فاز چند سایتی می توانند در فرم های غیر پلیمری محلول از بستر های پلی هالوژنه سنتز شوند، مانند کاتالیست دی آمونیوم دی کلرید که در واکنش افزایشی دی کلروکاربن به استایرن گزارش شده است. از مزایای کاتالیست انتقال فاز چند سایتی فعالیت کاتالیتیکی بالا در هر گرم کاتالیست استفاده شده، شرایط ملایم و آلودگی کم محصول است.

## 2-1 دسته بندی سیستم های کاتالیست انتقال فاز

واکنش های PTC می توانند به دو دسته طبقه بندی شوند PTC: قابل حل و PTC غیر قابل حل (شکل ۱). در هر دسته بسته به فازهای واقعی، واکنش ها بیشتر به صورت PTC مایع-مایع (Liquid-LLPTC)، PTC گاز-مایع (Gas-Liquid GLPTC) و PTC جامد-مایع (Solid-SLPTC) Liquid PTC) دسته بندی می شوند. در LLPTC نوکلئوفیل ( $M^+Y^-$ ) در یک فاز آلی حل می شود، در حالیکه در SLPTC نوکلئوفیل یک جامد معلق در فاز آلی است. به طور متداول، بیشترین کاربرد PTC در سیستم های مایع-مایع گزارش شده است،



شکل ۱ - دسته بندی واکنش های PTC از [۱]

### 1-3- انتخاب یک کاتالیست PT

دو نیاز اساسی یک کاتالیست انتقال فاز:

عامل PT باید کاتیونی باشد و باید به اندازه کافی ساختار آلی داشته باشد تا شرکت آنیون نوکلئوفیلی را به درون فاز آلی میسر سازد.

پیوند آنیون - کاتیون باید به اندازه کافی سست باشد تا واکنش پذیری بالای آنیون را تضمین کند .

#### 1-3-1- فاکتورهای مناسب در انتخاب یک کاتالیست PT

- پایداری شرایط واکنش
- تهیه آسان و در دسترس بودن کاتالیست
- جداسازی و بازیافت آسان
- فعالیت بالا و سمیت کم

#### -4-1 مکانیسم های واکنش های انتقال فاز

واکنش های آنیونی که در آنها کاتالیست انتقال فاز به کار برده می شود به دو دسته مهم می توان تقسیم کرد:

1- واکنش هایی که آنیون به صورت نمک در فاز آبی در دسترس می باشد (مانند سدیم سیانید، سدیم آزید، سدیم استات و...)...

2- واکنش هایی که آنیون ها باید به صورت همزمان تهیه شوند مانند الکوکسید ها، فنولات ها، -N آنیون ها از آمید ها یا هتروسیکل ها و...

توجه به این نکته ضروری است که پیوند ما بین جفت یون  $Q^+X^-$  بسیار سست تر از پیوند جفت یون می باشد. این سست بودن پیوند  $Q^+X^-$  - کلید اصلی برای افزایش فعالیت و نهایتاً افزایش محصول دلخواه، کاهش زمان واکنش، افزایش گزینش پذیری در واکنش های شیمیایی می باشد. در پایان واکنش یک گروه ترک کننده آنیونی معمولاً تولید می گردد که این ترکیب به راحتی به فاز آبی یا جامد انتقال می یابد. پس با استفاده از PTC محصولات به راحتی از مواد آلوده کننده جدا شده، به این مکانیسم، مکانیسم استخراج با استفاده از PTC گفته می شود. منافع استفاده از این مکانیسم می توان:

1- فعالیت بالا (به دلیل وجود واکنشگرهایی با حداقل حلال پوشی در یک فاز و داشتن پیوند سست با جفت یون

2- نهایت انعطاف پذیری در انتخاب و حذف حلال (با انتخاب یک کاتالیست مناسب انتقال فاز تقریباً تمام آنیون ها در هر محیط آلی را می توان استخراج کرد، چه آنیون حاصل از محصولات و چه آنیون حاصل از واکنشگرهای آلی باشد) نتیجتاً استخراج فقط توسط کاتالیست و در شرایط بدون حلال صورت می گیرد.

-3

3- کاهش مقدار زیاد از واکنشگرهای نفوذپذیر آبی (مانند فسژن (گاز بیرنگ و سمی)  $COCl_2$ ، بنزوئیل کلراید، استرها و دی متیل سولفات زمانی که آنها در فاز آلی از فاز آبی به وسیله کشش بین دو فاز محافظت شده اند)

4- گزینش پذیری بالا (کاهش انرژی اکتیواسیون و به دنبال آن کاهش دما و زمان واکنش).  
5- استفاده از بازهای ارزان و کم خطر (هیدروکسید به راحتی به فضای بین دو فاز انتقال داده شده و با واکنشگر آلی واکنش داده).

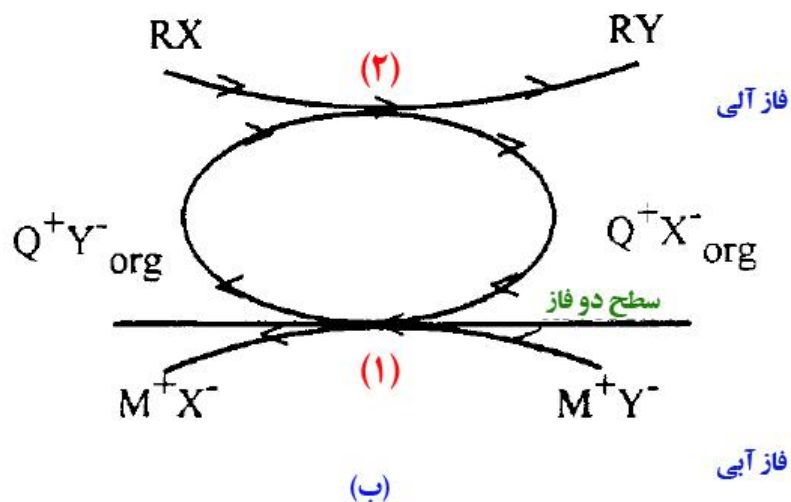
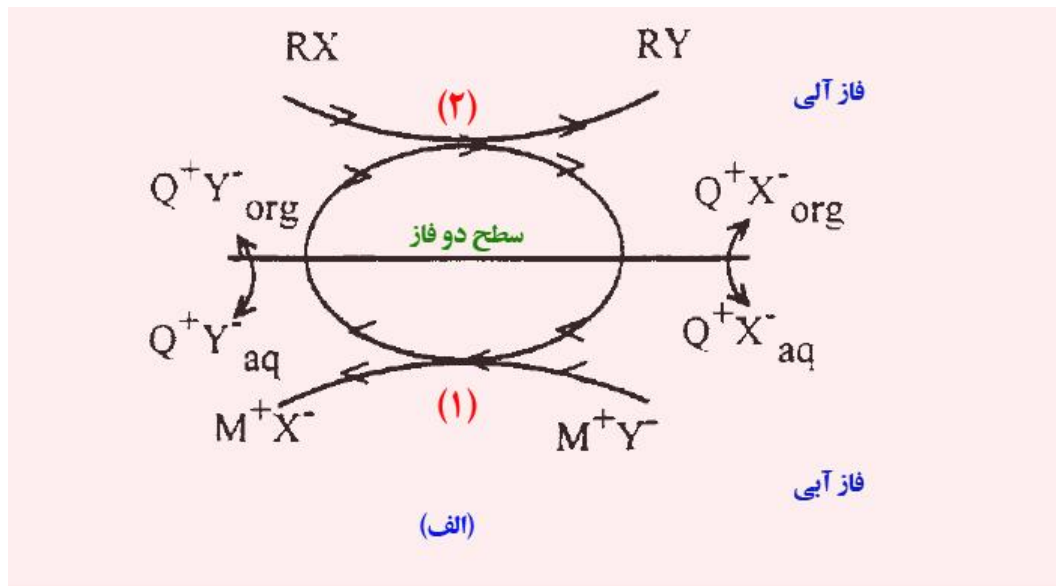
## 1-5- مکانیسم های PTC

### تحت شرایط خنثی

تعداد زیادی از واکنش های کاتالیز شده با PT واکنش های جایگزینی ساده تحت شرایط خنثی هستند. به طور کلی نقش کاتالیست ( $^{-Q+X}$ ) PT این است که به عنوان حامل عمل کند تا آنیون ( $Y^{-}$ ) نمک فلزی ( $M+Y^{-}$ ) را از فاز آبی یا فاز جامد به درون فاز آلی انتقال دهد که با این روش با سابستریت آلی RX واکنش و محصول دلخواه RY را می دهد و دوباره QX را تولید می کند که می تواند به چرخه PTC ادامه دهد.

### 1-5-1-1 مکانیسم PTC در سیستم مایع- مایع تحت شرایط خنثی

در شکل a2 یک چرخه عادی LLPTC را در یک واکنش جانشینی نوکلئوفیلی تحت شرایط خنثی نشان می دهد. مکانیسم استخراج Stark برای واکنش جانشینی نوکلئوفیلی پیشنهاد می دهد که نمک نوع چهارم باید در فاز آبی حل شود تا نوکلئوفیل از فاز آبی برداشته شود و سپس  $Q+Y^{-}$  به درون فاز آلی یعنی جاییکه واکنش اتفاق می افتد برود، بنابراین در اینجا مرحله تبادل یون بین PTC و نوکلئوفیل در فاز آبی اتفاق می افتد و بعد انتقال جفت آنیون واکنش پذیر PTC به درون فاز آلی انجام می شود. اما مطابق با مکانیسم موازی دیگری، مکانیسم برانداستورم-مانتانا، شکل b2، تجزیه quat در فاز آبی لازم نیست. در این مورد، کاتالیست PT به طور منحصر به فردی در فاز آلی مستقر می شود و تبادل آنیون در نزدیکی سطح اتفاق می افتد. تمایز بین دو مکانیسم با استفاده از غشاهای مایع یا فشارسنج ممکن است.



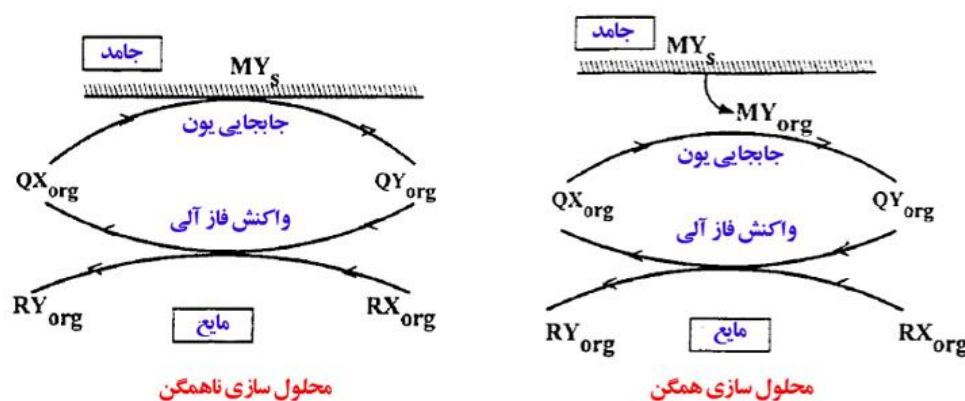
الف)  $Q^+$  محلول در فاز آبی  
 ب)  $Q^+$  محلول در فاز آلی  
 (۱) جابجایی یون (۲) واکنش فاز آلی

شکل ۲ - مکانیسم LLPTC از مرجع

1-2-1-5 مکانیسم PTC در سیستم جامد-مایع تحت شرایط خنثی

علی رغم کاربردهای زیاد SLPTC در سنتز آلی تنها مطالعه اندکی درباره مکانیسم و سینتیک چرخه SLPTC گزارش شده است. در انجام یک واکنش جانشینی در سیستم جامد-مایع،  $Q+Y^-$  به سطح جامد نزدیک می شود و با نمک نوکلئوفیلی جامد در نزدیکی سطح یا در بعضی موارد درون سطح تحت

تبادل یون قرار می گیرد تا  $Q+Y^-$  را تشکیل دهد و سپس واکنش  $Q+Y^-$  با سابستریت  $RX$  انجام می شود. در کل واکنش تنها در فاز مایع (فاز آلی) اتفاق می افتد. بسته به محل و مکانیسم واکنش تبادل یون و نیز حلالیت جامد در فاز آلی دو مکانیسم کلی برای SLPTC ارائه شده است که یا به صورت همگن و یا به صورت ناهمگن است. مکانیسم در شکل ۳ نشان داده شده است.



## PTC 1-5-2- تحت شرایط بازی

علی رغم کاربردهای گسترده واکنش های PTC در حضور باز، مکانیسم این واکنش ها واضح نیست. کاتالیست های PTC از طریق مکانیسم های مختلفی در حضور بازها عمل می کنند، اما واقعیتی که وجود دارد این است که در بیشتر موارد انتقال  $-OH$  توسط quat به صورت کمپلکس  $Q+-OH$  نیست، چون  $Q+-OH$  بسیار آب دوست (هیدروفیل) است و حلالیت بسیار کمی در فاز آلی دارد. در واکنش های آلکیلایون که حدواسط  $Q+-OH$  را ارائه کرده اند احتمالاً واکنش بین  $Q+-OH$  و سابستریت آلی در سطح مایع-مایع است. بهترین مکانیسم پذیرفته شده مکانیسم سطحی ماکوزا است که در این مکانیسم پروتون زدایی سابستریت آلی ( $ROH$ ) در سطح توسط یون هیدروکسید در فاز آبی انجام می شود که به این طریق  $Na+-OR$  در سطح تشکیل می شود. در این حالت لازم است  $Na+-OR$  در یکی از دو فاز نامحلول باشد و در سطح ثابت نگه داشته می شود. کاتالیست PT وارد عمل می شود و آنیون آلی را به صورت  $Q+-OR$  به درون فاز آلی هدایت می کند و  $Na+X^-$  به درون فاز آبی آزاد می شود، سپس  $Q+-OR$  با سابستریت آلی  $RY$  واکنش می دهد تا  $R-OR$  را تشکیل دهد.

## 1-6- کاربردهای PTC

واکنش هایی که با استفاده از PTC انجام می شوند شامل: اکسیداسیون، کاهش، پلیمریزاسیون، واکنش های کاربن ها، واکنش های افزایشی، تراکمی و غیره، که اغلب قسمتی از فرآیندهای سنتزی چند مرحله ای برای تولیدات شیمیایی هستند. برای اولین بار صنعت داروسازی لهستان در دهه ی ۱۹۶۰ از تکنولوژی کاتالیست

انتقال فاز برای الکیلاسیون نیتریل ها استفاده نمود بعد از آن بسیاری از کمپانی های بزرگ دنیا از این روش استفاده کردند. کاتالیست های انتقال فاز سالیانه بالغ بر ۱۰ بلیون دلار سوددهی برای تولید مواد شیمیایی در صنایع جهان دارند.

کاتالیست های انتقال فاز در صنعت می تواند جایگزینی برای تکنولوژی های قدیمی برای سنتز ترکیبات آلی باشد اما عیب اصلی PTC، به ویژه در کاربردهای صنعتی این است که به جداسازی کاتالیست از محصول فاز آلی نیاز است. روشی برای غلبه بر مشکلات مرتبط با بازیافت کاتالیست این است که PTC را روی سطح جامد قرار دهند.

- کاتالیست های انتقال فاز یا PTC (phase transfer catalyst) در شیمی به عنوان کاتالیست ها کمک کننده به مهاجرت یک واکنشگر از یک فاز به فاز دیگری که واکنش در آن صورت می گیرد، تعریف می شود.
- کاتالیست انتقال فاز ابزاری قدرتمند در شیمی و سنتز مواد شیمیایی و صنعت دارویی است.
- تکنیکی برای واکنش بین دو یا تعداد بیشتری واکنش دهنده در دو یا تعداد بیشتری فاز است.
- کاتالیست های انتقال فاز در سیستم های چند فاز که به صورت مایع-مایع، جامد-مایع، گاز-مایع، جامد-مایع-مایع، مایع-مایع-مایع می توان تقسیم بندی کرد.

- عامل هایی که به عنوان کاتالیست انتقال فاز استفاده می شوند شامل: نمک های آمونیوم و فسفونیوم، کراون اترها، اترهای بزرگ حلقه آزا، کریپتان ها، پلی اترهای زنجیر باز مانند پلی اتیلن گلیکول و دی متیل اترها، نمک های آمونیوم و فسفونیوم نوع چهارم بیشترین استفاده را به عنوان کاتالیست انتقال فاز دارند.

## نانو زیست کاتالیست ها

آنزیم ها کاتالیزورهایی هستند که سرعت واکنش های بیوشیمیایی را در سلولهای زنده افزایش می دهند. از این رو آنها را کاتالیزورهای حیاتی (Bio catalyst) گویند. آنزیم ها به عنوان کاتالیزورهای سبز در شیمی اهمیت پیدا کرده اند. مزایای استفاده از آنزیم ها در مقایسه با کاتالیست های شیمیایی عبارتند از: گزینش پذیری بالا در مخلوط پیچیده، خلوص بالای محصولات و عدم تولید محصول جانبی، شرایط ملایم واکنش، هزینه تولید پایین محصول، و انتخاب گری خاص دنیای نانو زیست کاتالیست ها به بررسی و مطالعه عملکرد آنزیم ها در محیط یا ساختارهای نانو می پردازد.



## ساختار آنزیم ها

آنزیم ها پروتئین هایی هستند که واکنش بیولوژیکی درون سلول زنده را کاتالیز می نمایند. ساختار آنزیم ها مانند سایر پروتئین ها از ترتیب با توالی مختلف ۲۰ نوع اسید آمینه تشکیل شده است. در واقع پروتئین ها آنزیم های خطی می باشند که در آن آمینواسیدها به صورت متوالی از طریق پیوند پپتیدی به هم متصل شده اند. همچنین این دسته ترکیبات زیستی دارای جرم مولکولی نسبتا بالایی هستند و با وجود زنجیر طولانی جهت کاهش فضای اشغال شده در خود پیچ و تاب خورده اند.

## -نحوه عمل آنزیم ها

خواص کاتالیتیکی آنزیم ها قبل از شناخت ساختار آنها مورد توجه قرار گرفته است. در حیطه شیمی آلی، آنزیم ها کاتالیست های قدرتمندی برای انجام واکنش های فضا گزین (Stereo-selective) و مکان گزین (Regio-selective) هستند. آنزیم ها مانند هر کاتالیست دیگری در شیمی عمل می کنند. یعنی تغییری در انرژی آزاد ایجاد نمی کنند. بلکه مانند سایر کاتالیست های شیمی، یا منجر به تغییر مکانیسم انجام واکنش خواهند شد و یا غلظت موثر ماده اولیه را از طریق پیش تغلیظ آن بر سایت های فعال خود افزایش می دهند. یعنی انرژی فعال سازی کل واکنش را کم می کنند. در بررسی عملکرد کاتالیستی آنزیم ها بایستی اینگونه بیان نمود که آن ها از طریق سایت های فعال خود به ماده اولیه از طریق پیوندهای غیرکوالانسی (Noncovalent) متصل خواهند شد. این نوع اتصال از طریق پیوندهای هیدروژنی، برهم کنش های دوقطبی-دوقطبی، نیروهای واندروالسی، برهم کنش پای ( $\pi$ )، اثرات هیدروفوبیک و برهم کنش های الکتروستاتیک به آن متصل می شود. در همه این برهم کنش ها، واکنش های آنزیمی در طی سه مرحله کلی شامل ثابت شدن ماده اولیه بر روی آنزیم، انجام واکنش و در نهایت جداسازی محصول یا محصولات می باشد که در زیر به آن اشاره شده است.

### 1-3- ثابت شدن ماده اولیه روی آنزیم

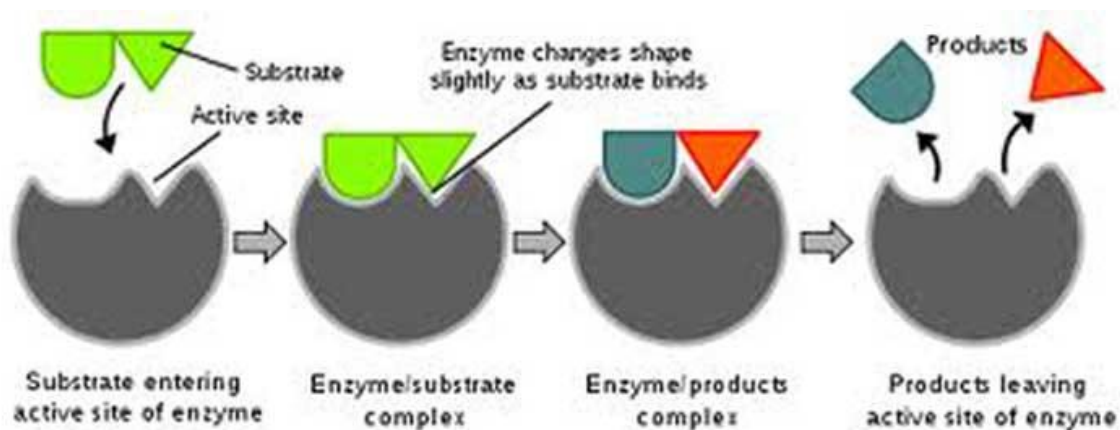
سایت فعال " به موقعیت خاص درون آنزیم، که ماده اولیه در آن قرار گرفته و عمل کاتالیز شدن در آنجا انجام می شود اطلاق می شود. سایت فعال آنزیم مانند یک شکاف عمل می نماید. این سایت ماده اولیه خاص و مورد نظر خود را شناسایی کرده و به صورت گزینشی واکنش مربوط به آن گروه از مواد را کاتالیز می کند. در بیان ساده تر می توان کارکرد آنزیم و مواد اولیه را به یک مدل قفل و کلید تشبیه نمود که با ورود ماده اولیه به سایت فعال آنزیم، واکنش مورد نظر انجام می گیرد (شکل ۱)

## 3-2-انجام واکنش

با توجه به نوع واکنش و قابلیت آنزیم مانند اکسید و احیا و هیدرولیز، واکنش در زمان مشخصی انجام شده و واکنشگر از سطح آنزیم جدا می‌گردد. (شکل ۱)

## 3-3-جداسازی محصول یا محصولات

در شکل ۱ این مرحله به خوبی نشان داده شده است.



شکل ۱- نحوه عمل آنزیم ها

## 4- انواع آنزیم ها و نامگذاری آنها

به طور کلی آنزیم‌ها با توجه به نوع واکنش خاصی که کاتالیز می‌کنند نامگذاری می‌شوند و برا همین اساس به شش دسته به شرح زیر طبقه بندی شده‌اند

### 4-1-اکسیدورداکتازها

این دسته از آنزیم ها واکنش های اکسید و احیا را کاتالیز می کنند.

#### 4-1-1-دهیدروژناز (Dehydrogenase): انتقال هیدرید

#### 4-1-2-پراکسیداز (Peroxidase): انتقال الکترون به پراکسیدها

### 3-1-4-کسیژناز (Oxygenase): انتقال الکترون از مولکول اکسیژن

### 2-4-ترانسفرازها

#### (Transferase)

انتقال گروه‌های عاملی را انجام می‌دهند. اکثر آن‌ها به حضور کوآنزیم نیاز مند هستند و یک قسمت از مولکول اولیه (پیش ماده) به آنزیم یا کوآنزیم آن به صورت کووالانسی متصل می‌شود.

### 3-4-هیدرولازها (Hydrolase)

این دسته از آنزیم‌ها واکنش‌های هیدرولیز را کاتالیز می‌کنند. دسته‌ای از ترانسفرازها هستند که در آن آب به عنوان گیرنده گروه منتقل شده عمل می‌کند. بسته به نوع پیوندی که می‌شکنند به پروتئاز، آمیلازها، آسیلازها، لیپازها و استرازها تقسیم بندی می‌شوند.

### 4-4-لیازها (Lyase)

واکنش‌های حذفی غیراکسنده و غیرهیدرولیتیک را کاتالیز می‌کنند. همچنین علاوه بر واکنش حذفی می‌توانند شکست ماده اولیه یا تولید پیوند دوگانه را نیز انجام دهند. به بیان دیگر واکنش‌های حذفی برای تولید پیوند دوگانه را کاتالیز می‌کنند. همچنین لیاز می‌تواند افزایش یک گونه به پیوند دوگانه در ماده اولیه را کاتالیز نماید که این نوع لیاز "سیتاز" نامیده می‌شود.

### 5-4-ایزومرازها (Isomerase)

واکنش‌های ایزومریزاسیون را کاتالیز می‌کنند. چون این دسته واکنش‌ها ماده اولیه و محصول یکی هستند ساده‌ترین واکنش‌های آنزیمی را شامل می‌شوند.

### 6-4-لیگازها (Ligase)

اتصال دو ماده اولیه را کاتالیز می‌کنند. در این واکنش‌ها انرژی پتانسیل شیمیایی به صورت یک نوکلئوزید تری فسفات یا ATP خارج می‌شوند. لیگازها تحت سینتتاز هم نامیده می‌شوند.

### 5-اجزای ساختاری آنزیم

آنزیم نیاز به مولکول‌های افزودنی دارند که به عملکرد آنها کمک می‌کنند. این مولکول‌ها از جنس پروتئین نبوده و کوآنزیم یا کوفاکتور نامیده می‌شوند. کوآنزیم معمولاً یک مولکول آلی کوچک و کوفاکتور یون‌های معدنی می‌باشند. کوآنزیم یا کوفاکتور به فعالیت کاتالیتیکی آنزیم کمک می‌کند. کوفاکتورها از طریق حمله

نوکلئوفیلی یا الکتروفیلی به ماده اولیه واکنش را آغاز می کنند. به بخش پروتئینی آنزیم بدون کوفاکتور، آپوآنزیم گویند .

عوامل محیطی مختلفی عمل آنزیم را تحت تاثیر قرار می دهد:

دما: سرعت حرکت مولکولی را افزایش می دهد. همچنین میتواند باعث تغییر شکل آنزیم شود. افزایش دما بیش از حد خاص فعالیت بیولوژیکی آنزیم را از بین برده و آنزیم غیر فعال می شود. هر آنزیم با توجه به ساختار خود یک دمای بهینه دارد .

pH: ساختار سه بعدی آنزیم دارای زنجیرهای جانبی زیادی است که یون هیدروژن با آنها پیوند داده است. پس شکل بهینه آنزیم از طریق تعداد یون های هیدروژن متصل شده به آن مشخص می شود. در نتیجه هر آنزیم در یک pH مشخص فعال می باشد.

#### 6- منبع آنزیم ها

آنزیم ها در سلول های گیاهان، جانوران یا میکروارگانیسم ها سنتز می شوند. آنزیم ها می توانند از منابع میکروبی (سلول های یوکاریوت و پروکاریوت که به راحتی در محیط کشت رشد کرده در مقیاس وسیع تهیه می شوند، باکتری ها، قارچ ها و کپک ها) گیاهی یا حیوانی بدست آیند. بیش از ۹۰ درصد آنزیم ها از تخمیر میکروارگانیسم ها به دست می آیند .

#### 7- تثبیت نمودن آنزیم (Immobilization)

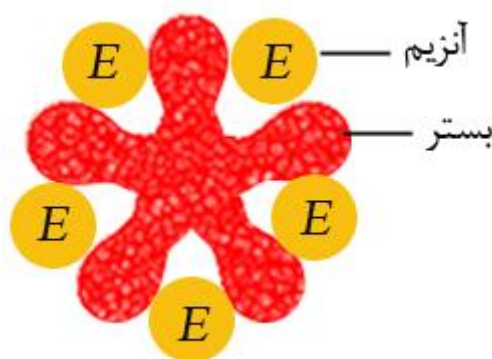
از مزایای تثبیت نمودن آنزیم می توان به تکرار پذیری و استفاده مکرر ، جداسازی بهتر و راحت تر آنزیم از مواد اولیه، افزایش سطح تماس آنزیم با مواد اولیه، جلوگیری از تجمع آنزیم ، افزایش پایداری ساختار سه بعدی و جلوگیری از غیر فعال شدن فعالیت آنزیم در شرایط محیطی مانند دما و pH بالا و یا حضور اکسیدان ها اشاره کرد.

اما تثبیت کردن آنزیم بر روی بستر معایی نیز به همراه خواهد داشت که از جمله آنها می توان به قیمت بالای حامل، کاهش راندمان پیوند پروتئین یاد کرد. در این روش احتمال کاهش فعالیت آنزیم به دلیل تغییرات شیمیایی پروتئین، ممانعت فضایی و محدودیت انتقال جرم نیز وجود دارد. همچنین نسبت آنزیم به نگهدارنده به ۵ تا ۱۰ درصد وزنی خواهد بود که این مقدار موجب کاهش فعالیت کاتالیتیکی آنزیم می گردد.

## 7-1 روش های تثبیت نمودن آنزیم بر بستر

### 7-1-1 جذب غیر کووالانسی آنزیم روی بستر

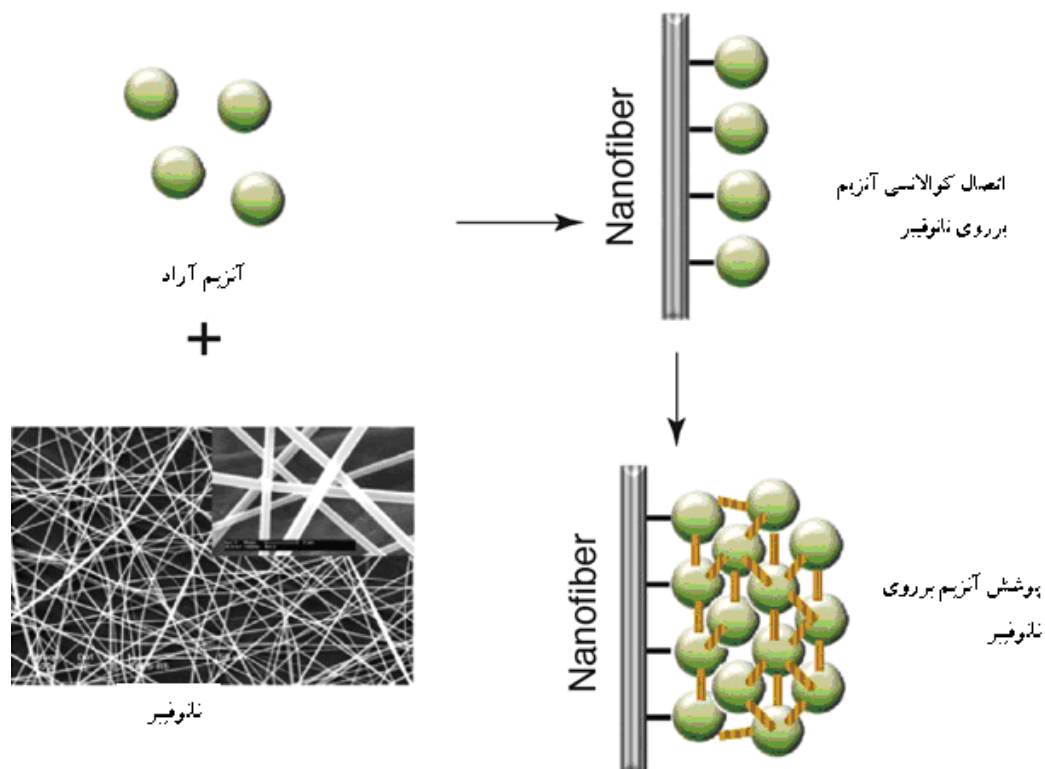
در این روش پروتئین و سطح جامد به صورت غیر کووالانسی و برگشت پذیر پیوند می دهند. این پیوندها شامل پیوندهای قوی یونی و هیدروژنی تا پیوندهای ضعیف تر واندروالسی و برهمکنش های آب گریز می باشد. اگر پیوند بین آنزیم و بستر خیلی ضعیف باشد ساختار نوع سوم آنزیم نسبت به محلول پایداری کمتری دارد و میتوان با تغییر pH آنزیم جذب شده را از سطح بستر جدا کرد. در این روش می توان آنزیم خراب شده را با آنزیم سالم روی بستر تعویض نمود که یک مزیت به شمار می آید. همچنین اگر فرایند اتصال به صورت گزینشی روی سطح بستر انجام شود تثبیت کردن می تواند روش مناسبی برای خالص سازی آنزیم باشد (شکل ۲).



شکل ۲- جذب غیر کووالانسی آنزیم روی بستر

### 7-2-2 اتصال کووالانسی آنزیم بروی بستر جامد

این پیوند کووالانسی بین باقیمانده زنجیر جانبی آمینو اسید آنزیم و گروه های فعال سطح بستر انجام می شود و به دلیل پیوند کووالانسی قوی زیست کاتالیزست با بسترهای ناهمگن پایداری زیادی خواهند داشت. (شکل ۳)



شکل ۳- برهم کنش بین آنزیم و سطح نانوفیبر [۲]

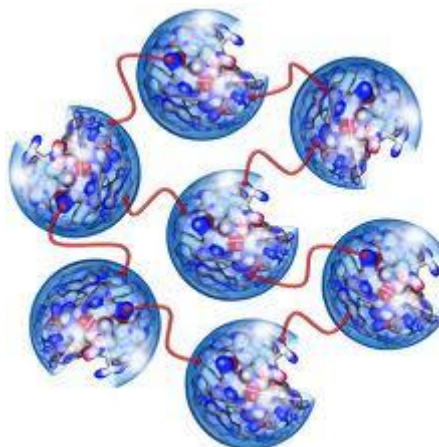
3-2-7 به دام افتادن آنزیم در ژل پلیمری غشا یا کپسول (Encapsulation) در این روش آنزیم یا کل سلول به صورت فیزیکی در یک پلیمر به دام انداخته می‌شود. اما در این روش محدودیت نفوذ (Diffusion Limitation) وجود دارد. ژل های پلی آکریل آمید و پلی آکریلات که هیدروفیل‌های مناسبی می باشند توانایی به دام اندازی آنزیم ها را دارند. شایان ذکر است در مورد کپسوله شدن، پروتئین با دیواره کپسول برهمکنش کووالانسی ندارد (شکل ۴).



شکل ۴ - به دام افتادن آنزیم در ژل پلیمری غشا یا کپسول

#### 4-7 اتصال متقاطع آنزیم به ماده ای با چند گروه عاملی (Crosslinking)

در این روش اتصال متقاطع شیمیایی بدون افزایش حامل بی اثر یا ماتریکس انجام می شود. معمولاً جامد بی شکل با کارایی مکانیکی و فعالیت پایین از آنزیم تولید می گردد که این به عنوان یک محدودیت برای این روش معرفی می شود. به همین دلیل استفاده از این روش زیاد متداول نیست (شکل ۵).



شکل ۵ - اتصال متقاطع آنزیم به ماده ای با چند گروه عاملی



## 7-2- عوامل موثر در فرایند تثبیت کردن

### 7-2-1 انتقال جرم (Mass Transfer)

این اثر به معنی انتقال مواد اولیه به کاتالیزور آنزیمی و جدا شدن محصولات ماتریکس از کاتالیزور می باشد و به طور معمول دو نوع انتقال جرم درونی و بیرونی خواهیم داشت. در انتقال جرم درونی، ماده اولیه درون سوراخ های ماتریکس به دام می افتد در حالی که در انتقال جرم بیرونی، مواد اولیه از محلول اولیه به سطح آنزیم تثبیت شده متصل خواهند شد. در هر حال انتقال جرم باعث کاهش فعالیت کلی کاتالیزور می شود.

### 7-2-2 تقسیم (Partition)

تقسیم یعنی چه مقدار از مواد اولیه، محصولات و فلزات بین آنزیم ناهمگن و محلول اولیه پخش شده اند.

## 8- روش های جدید تثبیت کردن آنزیم

در عمل تثبیت کردن علاوه بر روش های بیان شده که دارای معایبی چون: قیمت بالای حامل، غیرفعال شدن پروتئین در اثر اتصال، نفوذ محدود ماده اولیه و غیر فعال شدن آن می باشند، روش های جدیدی ابداع و معرفی شده اند که بطور خلاصه در زیر ارائه شده است.

### 8-1 کریستال های آنزیم با اتصال متقاطع

در این روش یک ماده اولیه با چند گروه عاملی که توانایی اتصال متقاطع را دارد به درون کریستال پروتئین افزوده می شود. در این حالت هر مولکول آنزیم با مولکول آنزیم دیگر اتصال متقاطع داده به این معنی که آنزیم هر دو نقش کاتالیست و حامل را ایفا می کند. پس در این روش پروتئین اول باید کریستاله شود و برای هر آنزیم یک روش کریستاله کردن خاص وجود دارد.

### 8-2 سل - ژل

در این روش یک ژل سیلیکا از آنزیم تهیه می شود.

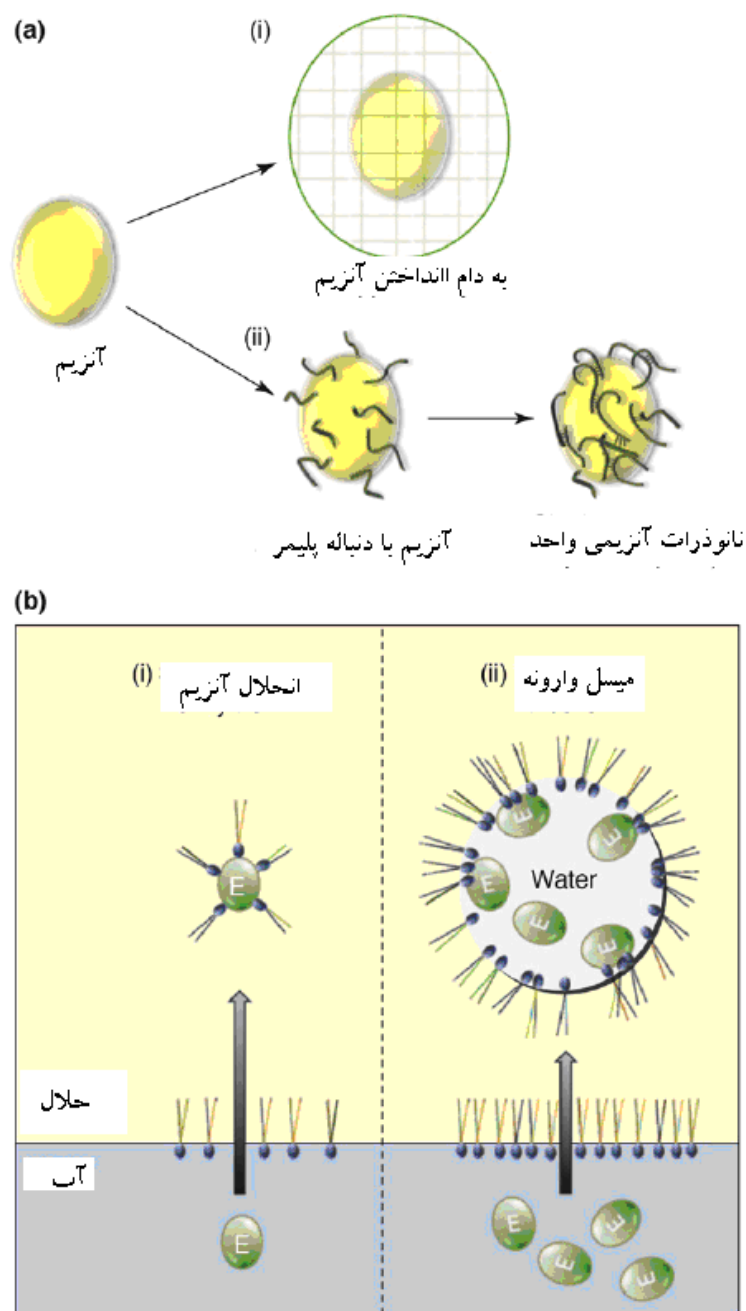
### 8-3 پلیمرهای هوشمند

پلیمر با تغییر یکی از پارامترهای محیطی مثل pH، قدرت یونی یا دما به صورت محلول در می-آید. در حالت کلی آنزیم های تثبیت شده غیر محلول هستند.

## 9- روشهای تثبیت آنزیم ها بر نانوذرات

### 9-1- به دام انداختن نانو

به دام انداختن نانو (Nanoentrapment) با استفاده از سیستم میکروامولسیون آب در روغن، که منجر به جدا شدن نانوذرات از میان پلیمر در فاز آبی-روغن یا فاز آبی می شود روش متداولی برای تهیه نانوذرات حاوی آنزیم است. اما یکی از معایب این روش کنترل اندازه ذرات میسل معکوس ایجاد شده است. در سال ۲۰۰۳ روش سنتزی جدیدی تحت عنوان نانوذرات آنزیمی واحد گزارش شد. روش سنتزی نانوذرات آنزیمی واحد سه مرحله می باشد: الف) سطح آنزیم توسط آکرلیکشن در آب بهینه می شود. ب) پلیمر وینیل از سطح آنزیم رشد می کند. ج) زنجیره پلیمری تحت پلیمریزاسیون ارتوگونال متصل می شود. در شکل ۶ روش های مختلف برای به دام انداختن استفاده می شود آورده شده است.



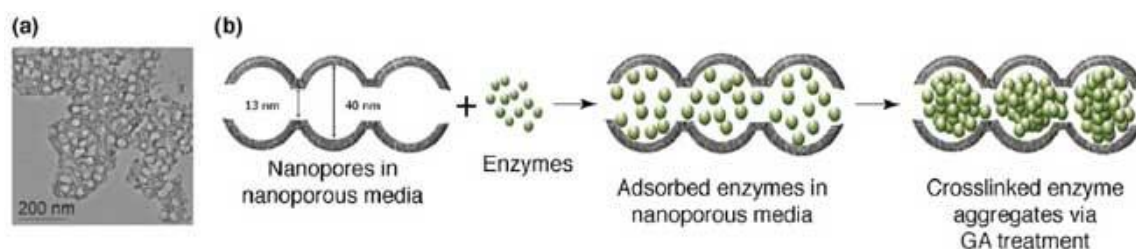
شکل ۶ روش های مختلف برای به دام انداختن آنزیم

در شکل ۶ روش a روش های به دام انداز نانو آنزیم ها آورده شده است-1 روش استفاده میسل معکوس بدون تشکیل هیچ پیوند کوالانسی بین آنزیم و کره به دام انداز-2 شامل دو قسمت در ابتدا پلیمر بروی سطح آنزیم و سپس دنباله های پلیمری به همدیگر متصل می شوند. روش b به صورت شماتیک پایداری آنزیم برای سنتز نانوذرات آنزیمی واحد -1 در غیاب میسل معکوس، هر مولکول آنزیم جفت یون می شود با تعداد کمی مولکول های سورفکتانت که دارای بار مخالف با سطح آنزیم هستند-2. مانع از قرار گرفتن سطح آنزیم با حلال آلی می شود. مولکول های آنزیم به صورت میسل وارونه توسط آب احاطه می شوند .

## 9-2 کشتی در بطری

### (Ship-in-a-bottle)

روش کشتی در بطری (Ship-in-a-bottle) روشی برای تثبیت آنزیم ها در محیط نانو ذرات با ساختار گردن-بطری می باشد. در شکل 7a تصویر TEM مزوپروس سیلیکا نشان داده شده است در قسمت b اولین مرحله از این روش جذب آنزیم بر روی سطح نانوپروس می باشد که با اتصال آنزیم ها به همدیگر همراه است .



شکل ۷ - روش تثبیت آنزیم کشتی در بطری (Ship-in-a-bottle)

## کاربرد کاتالیزورهای نوری

فرایند کاتالیز کردن نوری امروزه به یک کلمه پر استفاده تبدیل شده است و محصولات مختلفی بر پایه‌ی عملکرد کاتالیزورهای نوری ساخته شده است. وقتی یک کاتالیزور نوری تحت تابش نور قرار می‌گیرد، زوج الکترون-حفره در آن ایجاد می‌شود. انرژی حاصل از الکترون‌ها و حفره‌های برانگیخته به سه طریق مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترون‌های برانگیخته به طور مستقیم می‌توانند برای تولید الکتروسیسته به کار روند و یا در سلول‌های ولتاییک نوری استفاده شوند (کاربرد الکتریکی)، و یا این که واکنش‌های شیمیایی را پیش برند (کاربرد شیمیایی)، که کاتالیز کردن نوری نام دارد. تیتانیوم دی اکسید ( $\text{TiO}_2$ ) به دلیل خواص منحصر به فردش مهمترین کاتالیزور نوری شناخته شده است و از آن جا که کاربردهای عملی آن مستلزم استفاده از هیچ ماده شیمیایی نیست، مواد پوشیده شده با آن، در دسته مواد دوستدار محیط قرار می‌گیرند. تصفیه‌ی آب و هوا، ضد عفونی کردن، تخریب و تجزیه مواد آلی، تهیه‌ی سبز مواد شیمیایی مهم صنعتی، اثر ضد بخار و کاربرد در سطوح خود تمیز شونده از مهمترین کاربردهای کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید است. در این مقاله سعی شده به کاربردهای گوناگون زیستی، شیمیایی، محیطی، صنعتی و ساختمانی کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید پرداخته شود.

## کاتالیز کردن نوری

کاتالیز کردن نوری ناهمگن (Heterogeneous) فرایند پیچیده‌ای است و مسیر انجام آن چندان شناخته شده نیست، هرچند پیرکانیمی (Pirkanniemi) در سال ۲۰۰۲ پیشنهاد داد که این فرایند شامل ۵ مرحله است [۱]:

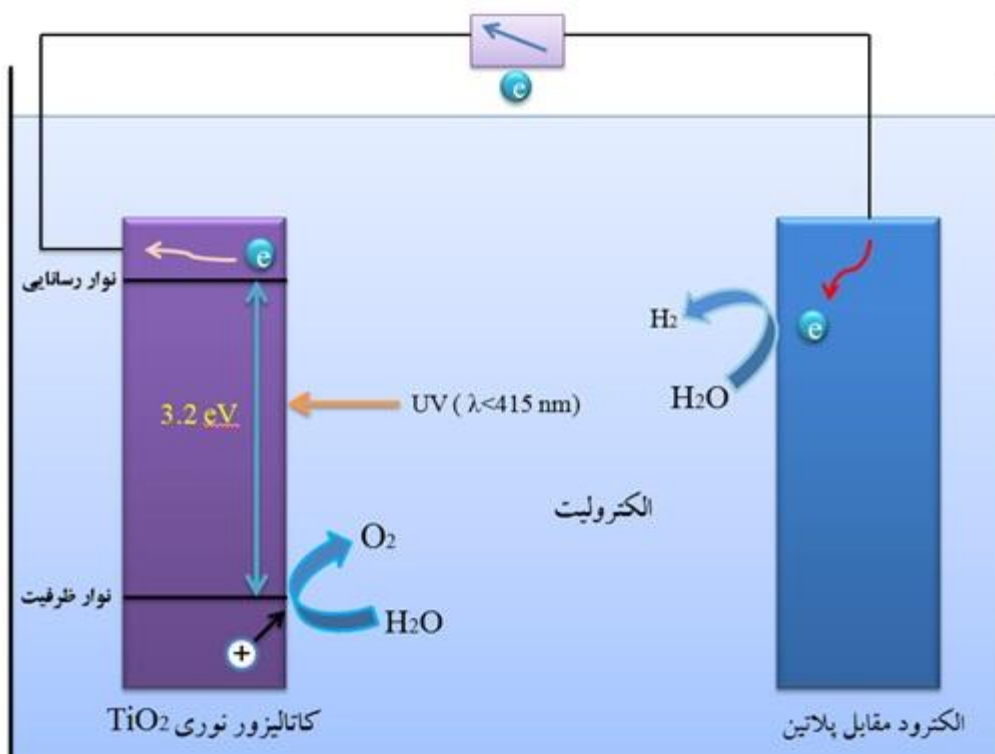
- نفوذ واکنشگرها به سطح کاتالیزور نوری
- اتصال واکنشگرها به سطح کاتالیزور
- انجام واکنش در سطح کاتالیزور
- واجدبی محصولات از سطح کاتالیزور
- جدایی محصولات از کاتالیزور

### تجزیه یا شکافت آب (Water Splitting)

به دلایل امنیتی و زیستی نیاز به یافتن جایگزین برای سوخت‌های فسیلی کاملاً مشهود است. هیدروژن یک منبع انرژی جایگزین مناسب و بالقوه برای سوخت‌های فسیلی به شمار می‌رود. در روش‌های معمول برای تهیه هیدروژن، مقدار زیادی گاز گلخانه‌ای دی‌اکسیدکربن تولید می‌شود. استفاده از کاتالیزورهای نوری و نور خورشید روشی مطلوب برای شکافت آب و تولید هیدروژن است. در این روش آب به عنوان ماده‌ی اولیه و نور خورشید به عنوان منبع انرژی به کار می‌رود. تولید الکتروشیمیایی نوری هیدروژن به کاتالیزور نوری نیاز دارد که به طور همزمان دارای ویژگی‌های زیر باشد:

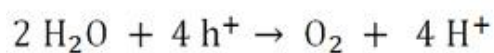
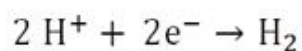
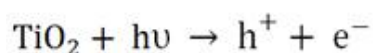
- شکاف انرژی (Energy Gap) مناسب دارا باشد
- انرژی نوار رسانایی و نوار ظرفیت آن پتانسیل کاهش و اکسایش آب / هیدروژن و آب / اکسیژن را دربر داشته باشد (سطح پایین نوار رسانایی باید منفی‌تر از پتانسیل کاهش  $H^+/H_2O$  و سطح بالای نوار ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش  $O_2/H_2O$  باشد)
- انتقال بار در سطح مشترک مایع و کاتالیزور به سرعت انجام شود.
- سطح آن از نظر شیمیایی در محیط آبی و تحت تابش پایدار باشد.

با توجه به خصوصیات فوق، تیتانیوم دی اکسید مناسب‌ترین کاتالیزور نوری برای شکافت آب است [۲،۳]. تولید الکتروشیمیایی نوری هیدروژن ابتدا توسط فوجی شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ معرفی شد. آن‌ها از تیتانیوم دی اکسید به عنوان آند و از الکترو پلاتین به عنوان کاتد (الکترو د شمارشگر) استفاده کردند. وقتی تیتانیوم دی اکسید تحت تأثیر نور فرابنفش قرار گرفت، ضمن جذب انرژی، جفت الکترون-حفره در آن ایجاد شد، الکترون‌های تولید شده در الکترو د مقابل، سبب کاهش آب به هیدروژن شدند و حفره‌ها آب را به اکسیژن اکسید کردند (شکل ۱).

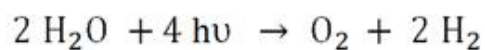


شکل ۱- پیل الکتروشیمیایی نوری (اثر فوجی شیما- هوندا)

شمای ۱ مراحل شکافت آب را نشان می‌دهد [۴]. در فرایند شکافت آب مشابه فتوسنتز در گیاهان انرژی فوتون‌ها به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود، به همین خاطر این فرایند فتوسنتز مصنوعی (Artificial Photosynthesis) نیز نامیده می‌شود [۳]



(شمای ۱)



## 2-1- تخریب آلودگی‌ها

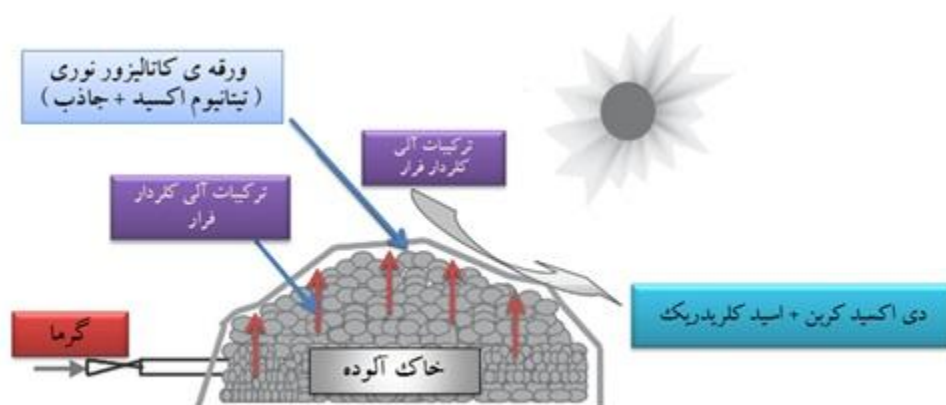
آلودگی‌های محیطی مشکل عمده جوامع مدرن است. فعالیت‌های صنعتی، نظامی و کارهای روزانه مقدار زیادی

آلاینده آلی و غیر آلی در آب، خاک و هوا منتشر می‌کند، که مشکلات زیادی از قبیل انواع بیماری‌های تنفسی، تغییرات آب و هوایی، گرم شدن زمین و نقصان لایه‌ی ازن را در پی خواهد داشت [۵، ۶]. دفع آلودگی‌ها با استفاده از کاتالیزورهای نوری به دلایل زیر بر سایر روش‌ها ارجحیت دارد [۷]:

- مواد ارزان قیمتی به عنوان کاتالیزور نوری استفاده می‌شود.
- واکنش‌ها سریع و در شرایط ملایم (دما و فشار محیط) قابل انجام هستند.
- طیف وسیعی از آلودگی‌های آلی را می‌توان به آب و دی اکسید کربن تبدیل کرد.
- در این روش از نور خورشید و اکسیدان غیر سمی اکسیژن استفاده می‌شود و هیچ واکنشگر شیمیایی و واکنش جانبی نیاز نیست.

#### 1-2-1- تصفیه‌ی خاک

ترکیبات آلی فرار کلردار (Volatile Chlorinated Organic Compounds, VOCs) از جمله تری کلرواتیلن و تتراکلرواتیلن به طور گسترده در صنایع خشکشویی و به عنوان حلال در شستن نیمه رساناها به کار می‌روند و سبب آلودگی آب‌های زیرزمینی و خاک می‌شوند. این آلاینده‌ها سرطان زا هستند. روش‌های معمول برای حذف این آلودگی‌ها، از جمله جایگزینی خاک آلوده با خاک غیر آلوده و یا گرم کردن خاک برای تبخیر این آلودگی‌ها، دردسرساز است و به طور کامل سبب پاک سازی خاک نمی‌شوند. می‌توان از کاتالیزورهای نوری ورقه‌ای برای تصفیه خاک با استفاده از نور خورشید استفاده کرد. خاک آلوده را انباشته کرده و روی آن را با ورقه‌ای از پودر تیتانیوم دی اکسید جذب شده روی کربن فعال می‌پوشانند. پس از گرم شدن خاک، آلاینده‌ها تبخیر شده و توسط کربن فعال جذب شده و تیتانیوم دی اکسید آن‌ها را کاملاً تجزیه می‌کند (شکل ۲) [۴]. ترکیبات آلی کلر دار اولین آلودگی‌های آلی نابود شده توسط کاتالیزورهای نوری هستند [۸].

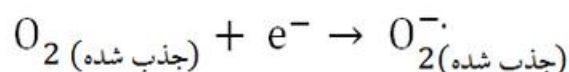
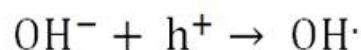


شکل ۲- تصفیه خاک آلوده با استفاده از نور خورشید و کاتالیزور نوری

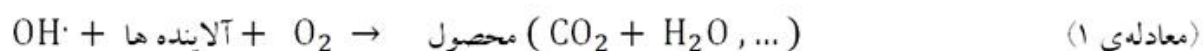


## 1-2-2- تصفیه هوا

بهبود کیفیت هوای اتاق بسیار مورد توجه است، چرا که نقش مهمی در سلامتی انسان ایفا می‌کند. کنترل منبع آلودگی، افزایش سرعت مبادله‌ی هوا و استفاده از پالاینده‌های هوا از جمله روش‌های معمول کنترل آلودگی هوای اتاق به شمار می‌روند. هر کدام از این روش‌ها معایبی دارند؛ به عنوان مثال کنترل منبع آلودگی در بسیاری از مکان‌ها دشوار است و افزایش تبادل هوا ممکن است سبب انتقال بیشتر آلودگی از محیط بیرون به اتاق شود. همچنین پالاینده‌های معمولی از مواد جاذب سطحی مثل کربن فعال و یا فیلتر استفاده می‌کنند که آلودگی‌ها را حذف نمی‌کنند، بلکه فقط به فاز دیگری منتقل می‌کنند (صرفاً آن‌ها را جمع‌آوری می‌نمایند). اما پالاینده‌هایی با فیلتر کاتالیزور نوری بوه‌ای نامطبوع و آلودگی‌های جذب شده را تخریب می‌کنند [۸]. همچنین این پالاینده‌ها می‌توانند باکتری‌های موجود در هوای اتاق را نیز حذف کنند و به همین دلیل برای استفاده در بیمارستان‌ها، مراکز نگهداری سالمندان و مدارس بسیار مفید هستند [۶]. اکسیدهای نیتروژن (NO<sub>2</sub> و NO) و ترکیبات آلی فرار از مهمترین آلاینده‌های محیطی به شمار می‌روند که با اکسایش از طریق کاتالیز کردن نوری (Photocatalytic Oxidation, PCO)، قابل حذف هستند. شمای ۲ مراحل ایجاد رادیکال هیدروکسیل (·OH) که سبب اکسایش آلاینده‌های آلی فرار به دی اکسید کربن و آب می‌شود را نشان می‌دهد.



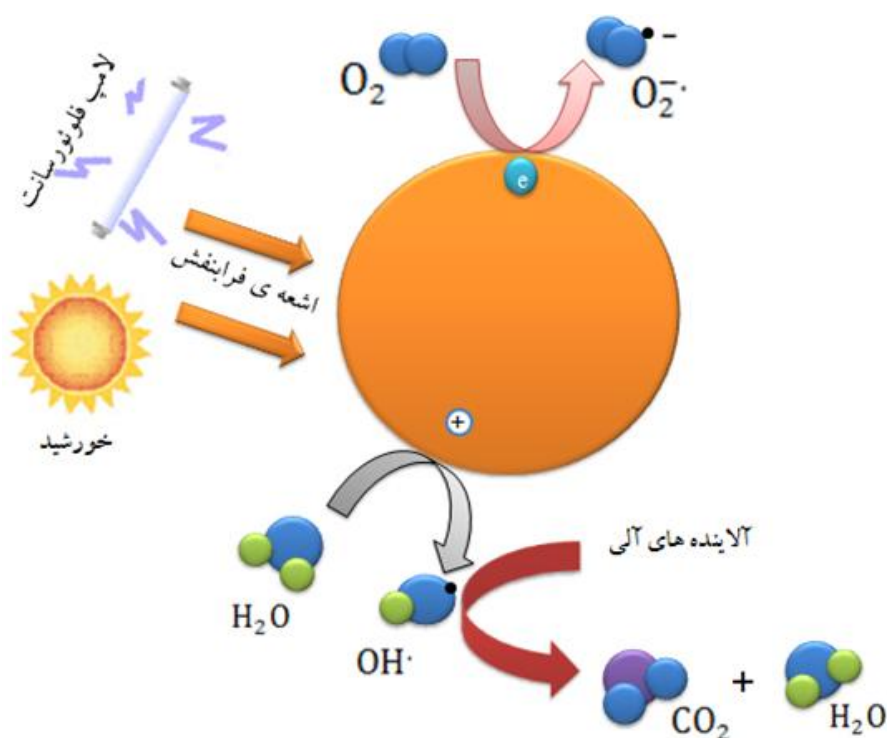
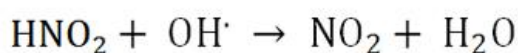
رادیکال هیدروکسیل که از اکسایش آب یا آنیون هیدروکسیل جذب شده روی سطح کاتالیزور نوری بدست می‌آید، طبق معادله (۱) سبب تخریب آلودگی‌ها می‌شود (شکل ۳). آنیون- رادیکال سوپر اکسید (O<sub>2</sub><sup>·-</sup>) نیز اکسنده‌ی فعالی است و می‌تواند مواد آلی را اکسید کند. علاوه بر این حضور اکسیژن از باز ترکیبی الکترون و حفره جلوگیری می‌کند [۱۰].



نیتروژن اکسید (NO) جذب شده روی سطح تیتانیوم دی اکسید، با رادیکال هیدروکسیل واکنش داده و ضمن تشکیل حدواسط اسید نیتروزو (HNO<sub>2</sub>) و نیتروژن دی اکسید (NO<sub>2</sub>) در نهایت به نیتریک اسید تبدیل می شود. از آنجا که نیتریک اسید در آب محلول است، به آسانی با آب باران شسته می شود [۸،۵] (شمای ۳).



(شمای ۳)



شکل ۳- تبدیل آلودگی های آلی به آب و دی اکسید کربن

شکل ۴ دو مورد از تصفیه کننده های هوا، بر پایه ی استفاده از کاتالیزورهای نوری را نشان می دهد.



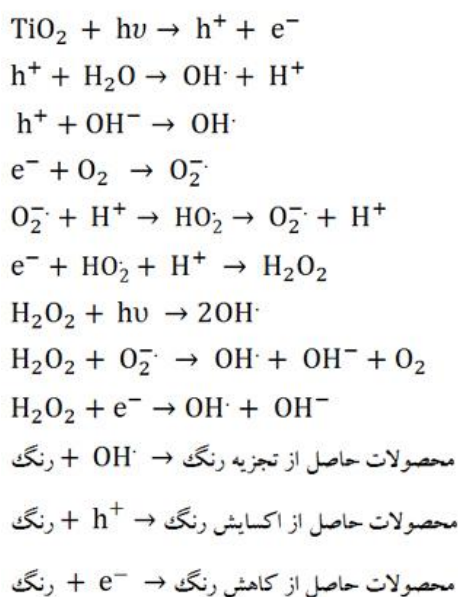
شکل ۴- تصفیه کننده‌ی هوای کاتالیزور نوری

### 1-2-3- تصفیه‌ی آب و پساب‌ها

در دسترس بودن آب آشامیدنی سالم اهمیت بالایی برای حیات و کیفیت زندگی بشر دارد. متأسفانه منابع آب به علت رشد جمعیت، استعمال مفرط و آلوده شدن رو به کاهش است. ۸۸۴ میلیون نفر در جهان به منابع آبی دسترسی ندارند و بسیاری دیگر مجبورند به منابع آبی که از نظر میکروبیولوژیکی غیر سالم است، تکیه کنند که پیامد آن بیماری‌های مثل حصبه، وبا و مرگ ۲،۲ میلیون نفر در هر سال است [۱۱]. در سال ۱۹۷۷ بارد و فرانک کاهش یون سیانید ( $\text{CN}^-$ ) در آب را با استفاده از تیتانیوم دی اکسید انجام دادند، که اولین گزارش از تصفیه‌ی محیط توسط کاتالیزور نوری به شمار می‌رود [۱۲]. در ابتدای استفاده از تیتانیوم دی اکسید برای فرایندهای تصفیه آب، پودر ریز آن به صورت سوسپانسیون در مایع پخش شد که کارکردن با چنین سیستمی سخت است. این از آن روست که پس از انجام فرایند تخریب، عملیات جمع آوری پودرهای معلق کاتالیزور، گران و ناکارآمد است. امروزه رآکتورهای طراحی شده که تیتانیوم دی اکسید را روی شیشه، سرامیک و یا فلز تثبیت می‌کنند، فاضلاب‌ها از روی این مواد پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید عبور داده می‌شوند [۷]. کاتالیزورهای نوری برای حذف انواع آلودگی‌های آلی، میکروارگانیسم‌ها، آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، مولکول‌های غیرآلی و فلزاتی مثل جیوه و گرم از پساب‌های خروجی کارخانه‌ها، فاضلاب‌ها و آب‌های محیطی از قبیل آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها به کار می‌روند. در ادامه به مراحل حذف برخی از این آلاینده‌ها اشاره می‌شود. فاضلاب‌های تولید شده در صنعت رنگ سازی و نساجی حاوی رنگ‌های تثبیت نشده، بخصوص رنگ‌های آزو هستند، که روش‌های معمول برای حذف آن‌ها چندان کارآمد نیست. بارهای ایجاد شده در سطح کاتالیزور نوری (الکترون و حفره)، می‌توانند به صورت مستقیم با آلودگی‌های جذب شده واکنش دهند، اما واکنش با آب محتمل‌تر است چرا که مولکول‌های آب پرجمعیت‌تر از مولکول‌های آلودگی هستند. الکترون‌های ایجاد شده در اثر تابش قرار گرفتن کاتالیزور نوری، سبب کاهش این رنگ‌ها می‌شوند و یا با سایر پذیرنده‌های الکترون مثل اکسیژن که بر روی سطح کاتالیزور جذب شده یا در آب محلول هستند، واکنش می‌دهند و آن را به آنیون- رادیکال سوپراکسید کاهش می‌دهند. این آنیون رادیکال‌ها با یون هیدروژن حاصل

از شکافت آب واکنش داده و  $\text{HO}\cdot$  ایجاد می‌شود که در نهایت هیدروژن پراکسید ایجاد می‌کند. شکست هیدروژن پراکسید، رادیکال هیدروکسیل ایجاد می‌کند. حفره‌های ایجاد شده نیز مواد آلی موجود در این فاضلاب‌ها را اکسید می‌کنند و یا با یون هیدروکسید یا آب واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل می‌دهند. این رادیکال نیز یک اکسنده‌ی قوی است و اکثر رنگ‌های آزو را اکسید می‌کند [۱۳، ۱۴] (شمای ۴).

(شمای ۴)

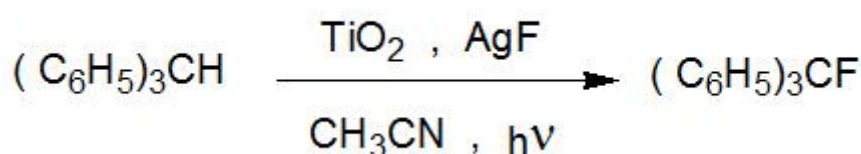


به علت استفاده وسیع از کُرُم (Cr) در صنایعی از قبیل آب کاری، دباغی چرم و رنگ سازی، آلودگی‌های کرمی در آب سبب نگرانی شده اند. کرم شش ظرفیتی مسبب سرطان دستگاه گوارش و شش‌ها است و به طور کلی صد بار سمی‌تر از کرم سه ظرفیتی است. الکترون‌های تولید شده پس از تابش تیتانیوم دی اکسید سبب کاهش  $\text{Cr(VI)}$  به  $\text{Cr(III)}$  می‌شود که راحت‌تر نیز تصفیه می‌شود [۱۵]. از سال ۱۹۵۰ آفت‌کش‌ها در آب دیده شدند. این آلودگی‌ها غیرقابل تجزیه به روش زیستی هستند. آفت‌کش‌ها دارای نیتروژن، فسفر، کلر و سولفور هستند؛ که باید به مشتقات بی ضرر، دی‌اکسید کربن و آب تبدیل شوند. طی معدنی سازی به کمک تجزیه با کاتالیزور نوری این عناصر به فسفریک اسید، یون‌های نترات و آمونیوم و سولفات تبدیل می‌شوند. ترکیبات دارویی و داروهای دفع شده از بدن حیوانات و انسان، فعالیت‌های صنعتی و زباله‌های بیمارستانی، سبب آلوده شدن آب و آبیان می‌شوند. انواع گسترده‌ای از ترکیبات دارویی از قبیل آنتی بیوتیک‌ها، مسکن‌ها و تب برها توسط تیتانیوم دی اکسید از طریق کاتالیز کردن نوری تخریب شده‌اند [۸، ۱۶].

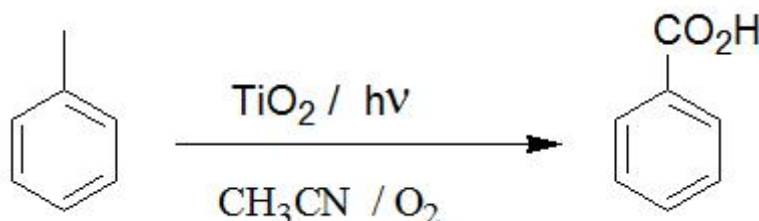
### 3-1- استفاده در تهیه ترکیب‌های آلی

استفاده از نور خورشید به عنوان انرژی مورد نیاز برای شروع واکنش‌های شیمیایی امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تهیه ترکیبات آلی به کمک واکنش‌های نوری شامل واکنش‌های اکسایش، شکست اکسایشی، کاهش، ایزومریزاسیون، جانشینی و پلیمریزاسیون است. در ادامه چندین مورد از استفاده‌ی کاتالیزور نوری در تهیه‌ی ترکیبات آلی شرح داده شده است [۱۷، ۱۲].

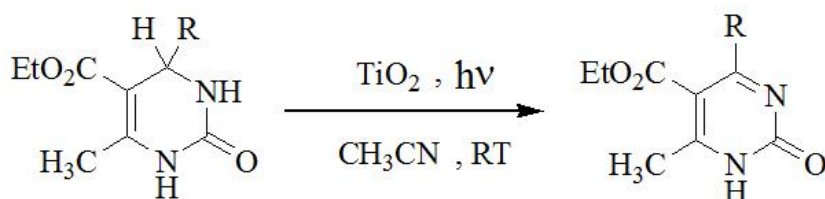
فعال کردن پیوند کربن- هیدروژن در آلکان‌ها :



اکسایش استخلاف‌های حلقه بنزن:



اکسایش دی هیدروپیریمیدینون:



میکروارگانیزم‌ها

### 4-1- تخریب

در سال ۱۹۸۵ گزارشی مبنی بر خاصیت باکتری کشی تیتانیوم دی اکسید توسط ماتسوناگا (Matsunaga) منتشر شد [۱۸]. فوجی شیما در سال ۱۹۸۶ از تیتانیوم دی اکسید برای کشتن سلول‌های سرطانی استفاده کرد [۱۲]. از آن جا که استفاده از شیمی درمانی و پرتودرمانی اثرات جانبی مضر زیادی برای بدن دارند، اثر

کشدگی کاتالیز شده‌ی نوری نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید روی سلول‌های بدخیم بسیار مورد توجه است [۱۸]. از خاصیت میکروپوشی مواد دارای پوشش تیتانیوم دی اکسید در ساخت کاشی و سرامیک‌های به کار رفته در بیمارستان‌ها، مدارس و سرویس‌های بهداشتی، تجهیزات پزشکی و وسایل جانبی رایانه از قبیل صفحه کلید و موش‌واره استفاده می [۱۹،۲۰] شود. تیتانیوم دی اکسید به دو صورت بر میکروارگانیسم‌ها اثر دارد:

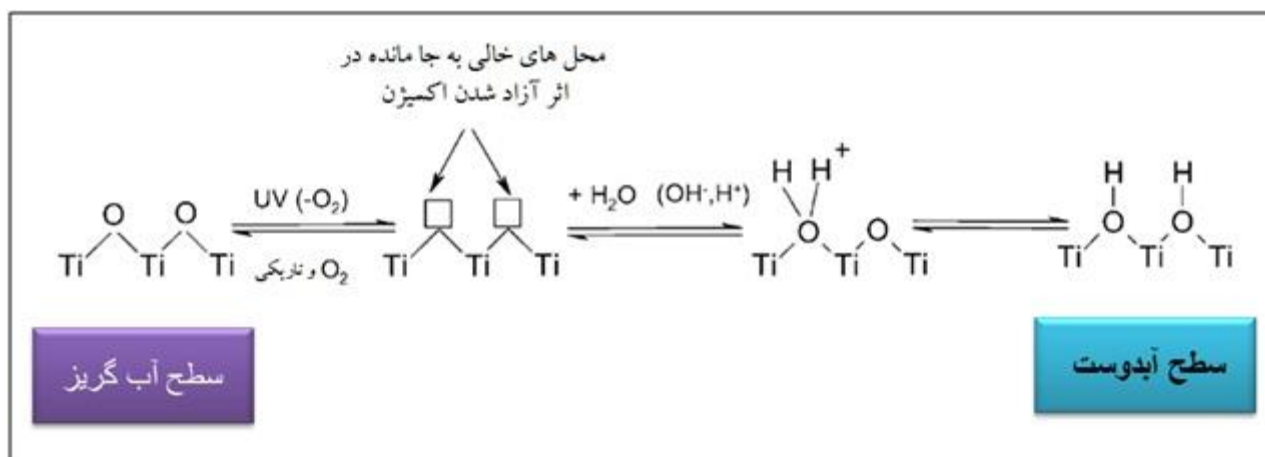
- ضد عفونی کردن مستقیم: کاتالیزور نوری تابش دیده به طور مستقیم با سلول‌ها واکنش می‌دهد. یعنی جفت الکترون- حفره ایجاد شده بر دیواره سلولی اثر کرده و غشا را از بین می‌برد. پس از آسیب دیدن غشای سلولی، راه برای حمله‌ی اکسایشی به درون سلول باز می‌شود و بدین ترتیب تنفس سلول در اثر آسیب به سیستم تنفسی متوقف شده و سرانجام سلول می‌میرد.
  - ضد عفونی کردن غیر مستقیم: الکترون و حفره ایجاد شده در آب حل شده و اکسیژن فعال و رادیکال هیدروکسی می‌دهد. با نفوذ این گونه‌های فعال به درون سلول، چربی‌های سلولی پراکسیده شده که به از دست رفتن فعالیت تنفسی و مرگ میکروارگانیسم منتهی می‌شود [۱۹،۱۱].
- کاتالیزورهای نوری علاوه بر کشتن سلول‌های میکروارگانیسم‌ها، خود سلول را هم تجزیه می‌کنند.

سطح کاتالیزورهای نوری قبل و بعد از تابش دیدن متفاوت است. در اثر جذب نور با انرژی مساوی و یا بیشتر از شکاف انرژی بین نوار رسانایی و نوار ظرفیت، توسط کاتالیزور نوری، زوج الکترون- حفره در آن ایجاد می‌شود. الکترون و حفره یا خود به طور مستقیم وارد واکنش می‌شوند و یا با رطوبت و اکسیژن موجود واکنش داده و گونه‌های فعالی تولید می‌کنند که این گونه‌های فعال واکنش‌های بعدی را پیش می‌برند. استفاده از خاصیت اکسایش نوری در کاتالیزورهای نوری، در مقایسه با روش‌های اکسایش معمولی دارای مزایایی از قبیل سهولت انجام واکنش، عملکرد در دمای ملایم، مصرف حداقل انرژی و هزینه بوده و از این رو امروزه بسیار مورد توجه واقع شده است. استفاده از کاتالیزورهای نوری، زمینه‌ی رو به پیشرفتی است، چرا که کاربردهای صنعتی زیادی از قبیل معدنی کردن آلودگی‌های آلی، تصفیه‌ی آب و هوا، تولید سوخت سبز و تهیه ترکیب‌های آلی دارند.

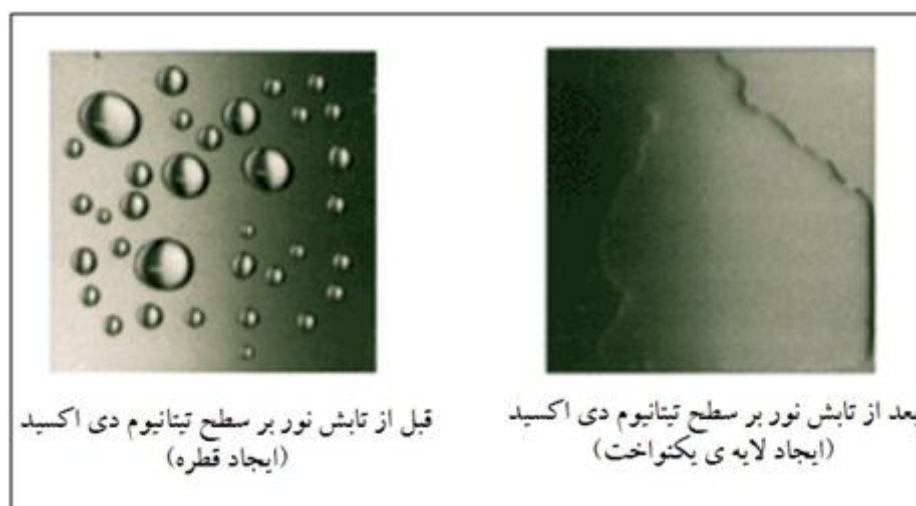
فوق آب دوست شدن القا شده‌ی نوری

خاصیت فوق آب دوستی تیتانیوم دی اکسید در سال ۱۹۹۵ به طور اتفاقی کشف شد. قابلیت خیس شدن سطح با زاویه‌ی تماس آب و سطح سنجیده می‌شود. [۱] هرچه زاویه کمتر شود، چسبندگی آب به سطح بیشتر بوده و به اصطلاح سطح آب دوست‌تر است [۲]. بعد از تابش بر کاتالیزور نوری، زاویه‌ی تماس کاتالیزور با آب به تدریج کاهش می‌یابد تا این که سطح خاصیت فوق آب دوستی پیدا می‌کند. حفره‌های ایجاد شده پیوند تیتانیوم- اکسیژن را سست می‌کنند و اکسیژن آزاد می‌شود. در مجاورت آب، در محل‌های خالی ایجاد

شده گروه‌های هیدروکسی قرار می‌گیرند. افزایش گروه‌های هیدروکسیل منجر به جذب هرچه بیشتر مولکول‌های آب و ایجاد پیوند هیدروژنی بین آن‌ها می‌شود و در نتیجه آب به آسانی به صورت یکنواخت روی سطح پخش می‌شود (شکل ۱) [۳]. چنین سطحی نمی‌تواند آب را دفع کند و آب روی سطح قطره تشکیل نمی‌دهد، بلکه یک لایه ی یکنواخت از آب روی سطح ایجاد می‌شود (شکل ۲) [۱]. خاصیت فوق آب دوستی سبب خاصیت خود تمیز کنندگی و ضد بخار بودن سطوح پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید می‌شود که در سال ۱۹۹۸ توسط وانگ معرفی شد [۳].



شکل ۱- ایجاد سطح فوق آبدوست



شکل ۲- خاصیت آبدوستی سطح تیتانیوم دی اکسید و تشکیل لایه ی یکنواخت آب (عدم تشکیل قطره)

## خاصیت خود تمیز شوندگی

نمای خارجی ساختمان‌ها در اثر آلودگی‌های حاصل از گرد و غبار و یا دود خودروها زیبایی خود را از دست می‌دهند. روش‌های مرسوم تمیز کردن در این موارد مستلزم مصرف مواد شیمیایی، وقت، انرژی و هزینه ی



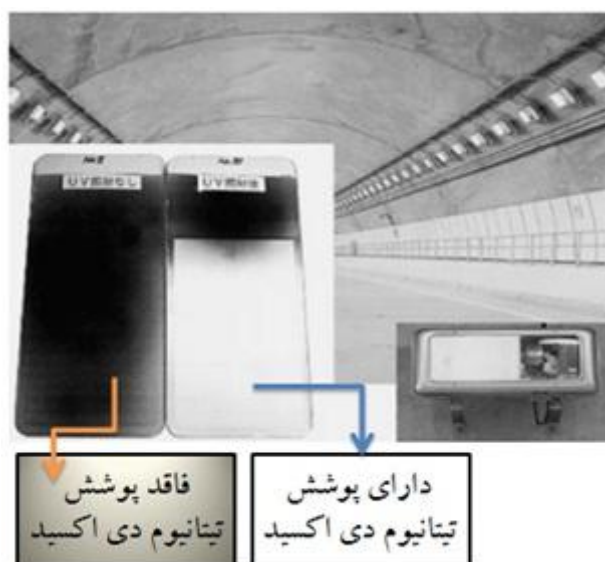
بسیار است [۴]. مواد پوشیده با کاتالیزورهای نوری در معرض نور و رطوبت، عملکرد خود تمیزکنندگی نشان می‌دهند. اولین محصول تجاری که از این اثر بهره گرفت، شیشه‌های پوشاننده‌ی لامپ‌های تونل بود. مواد حاصل از دود آگزوز خودروها، از شدت نور لامپ‌های تونل می‌کاهند. در تونل از لامپ سدیم استفاده می‌شود، که اشعه‌ی فرابنفش نیز ساطع می‌کند و اگر شیشه‌ی لامپ با تیتانیوم دی اکسید پوشیده شود، خصلت خود تمیز شوندگی ایجاد می‌شود (شکل ۳) [۱]. استفاده از سیمان‌های شامل تیتانیوم دی اکسید از سال ۱۹۸۰ در ایتالیا آغاز شد [۴و۵]. سطوح پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید چون قطبی هستند با مولکول‌های آلودگی که معمولاً غیرقطبی هستند، پیوند ضعیف برقرار می‌کند. در نتیجه چسبندگی آلودگی‌ها به این سطوح کم است و به همین دلیل سطوح پوشیده شده با کاتالیزور نوری کمتر آلوده می‌شوند. از طرفی تیتانیوم دی اکسید فعال شده توسط نور، در حضور اکسیژن و کمی رطوبت، رادیکال‌هایی تولید می‌کند که قادر هستند ترکیب‌های آلی را به مواد معدنی با چسبندگی کمتر تبدیل کنند. همچنین به خاطر خاصیت فوق آب دوستی این سطوح، آب یک لایه هموار تشکیل می‌دهد که زیر آلودگی‌ها نفوذ می‌کند و به سهولت آن‌ها را از روی سطح جابجا و حذف می‌کند [۲]. هرگاه مصالح پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید در بیرون از ساختمان که در معرض باران است قرار گیرند، آلودگی‌های آلی تجزیه شده و ذرات معدنی باقی مانده به آسانی توسط باران شسته می‌شوند، بنابراین نمای خارجی تمیز می‌شود (شکل ۴) [۶]. استفاده از مصالح کاتالیزور نوری در مکان‌هایی که تمیز کردن دشوار است، بسیار مرسوم شده است. از جمله کاربردهای مصالح و مواد کاتالیزور نوری می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۷]:

>نمای خارجی ساختمان‌ها، بخصوص در مورد مصالح با رنگ روشن مثل سیمان سفید

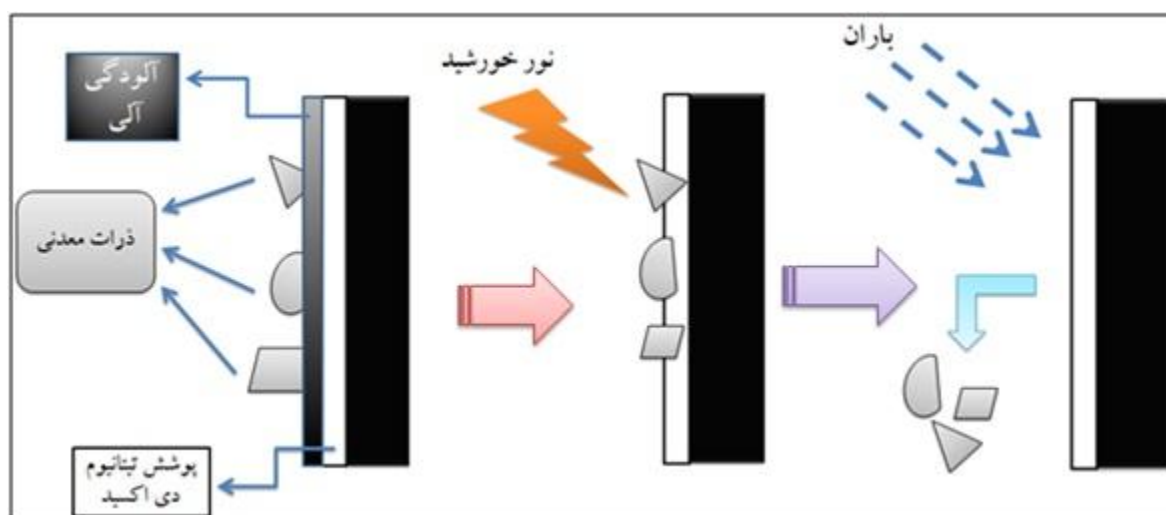
>نماهای داخلی از قبیل سرامیک و کاغذ دیواری

>مصالح و تجهیزات جاده سازی مثل دیواره‌های عایق صدا، دیواره و چراغ تونل‌ها، چراغ راهنمایی

>پارچه و پوشاک



شکل ۳- خاصیت خود تمیز شونده گی پوشش لامپ تونل



شکل ۴- استفاده از خصلت خود تمیزشوندگی کاتالیزور نوری برای تمیز کردن نمای خارجی ساختمان‌ها

### خاصیت ضد مه گرفتگی

یکی از عملکردهایی که با استفاده از خصلت آب دوستی قوی کاتالیزورهای نوری ایجاد می‌شود، خاصیت ضد بخار بودن سطوح پوشیده شده با این کاتالیزورها است. این پدیده از سال ۱۹۹۷ معرفی شد. بخار یا مه گرفتگی زمانی رخ می‌دهد که بخار سرد روی سطح می‌نشیند و قطره‌های آب تشکیل می‌شود. روی یک سطح فوق آب دوست هیچ قطره آبی تشکیل نمی‌شود و به جای آن، فیلم نازک یکپارچه‌ای از آب روی سطح تشکیل می‌شود و این لایه یکنواخت از تشکیل مه (که متشکل از هزاران قطره کوچک است) جلوگیری می‌کند. بدین ترتیب با این تکنولوژی با فرایندی ساده و کم هزینه تجهیزات آینه‌ای، شیشه‌ای و عینک‌های با خاصیت ضد بخار،

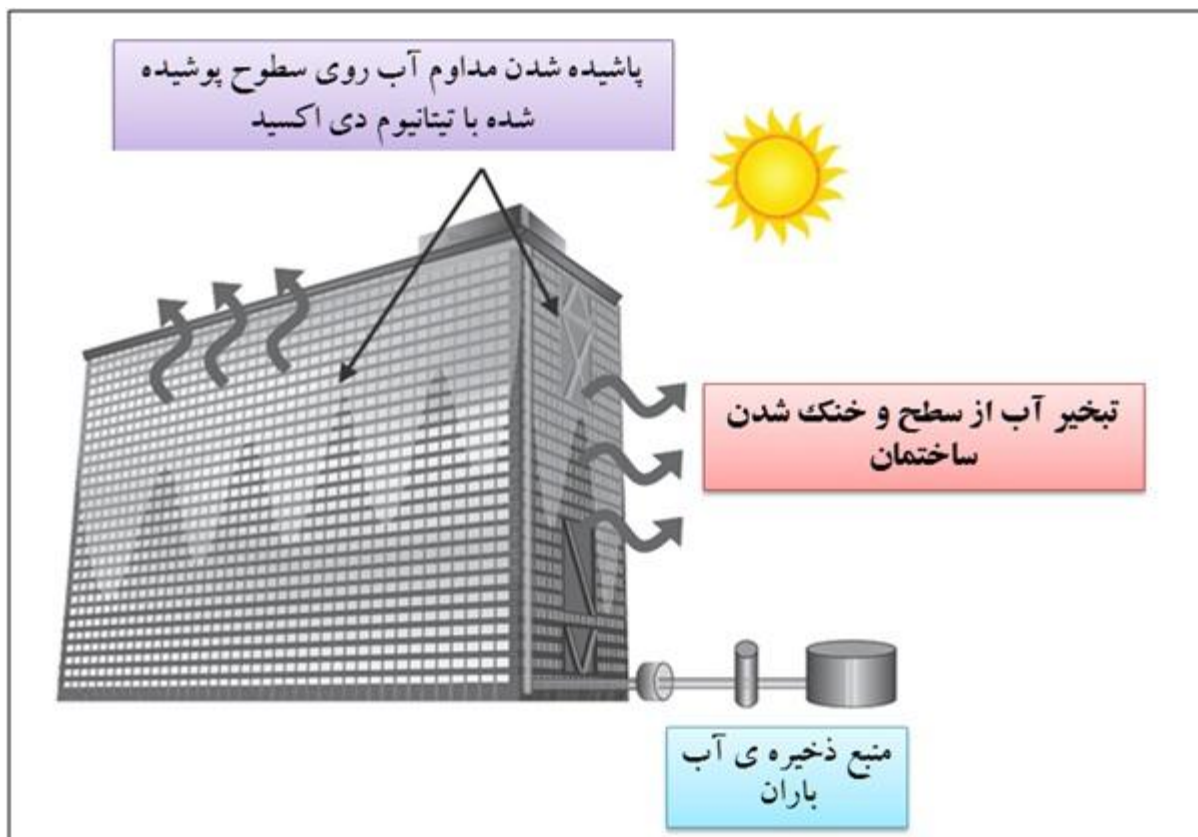
بخصوص برای کاربرد در آینه جاده‌ها، ویتترین یخچالی مغازه‌ها و داخل پنجره خودروها ساخته می‌شود (شکل ۵) [۷ و ۶ و ۱].



شکل ۵- استفاده از خاصیت ضد بخار گرفتگی تیتانیوم دی اکسید در آینه‌ی خودرو و آینه‌ی منحنی جاده

### 3-1 کاهش دمای ساختمان

یکی از راه‌های مقرون به صرفه برای کاهش دمای یک ساختمان، پاشیدن آب روی دیواره‌ی خارجی آن است. البته ساختمان با آب خنک نمی‌شود، بلکه با تبخیر آب، کاهش دما رخ می‌دهد. برای کاهش مقدار آب استفاده شده، روی سطح خارجی ساختمان را با کاتالیزور نوری می‌پوشانند. فوق آب دوست بودن این سطوح، سبب می‌شود که یک لایه‌ی خیلی نازک آب به ضخامت ۰,۱ میلی متر بتواند همه‌ی سطح را پوشش دهد و بدین ترتیب مقدار آب کمی برای مرطوب نگاه داشتن سطح، مصرف خواهد شد. سطح مرطوب به سهولت زنگ می‌زند، اما چون تیتانیوم دی اکسید، فعالیت اکسیدکنندگی نیز دارد، این مشکل هم برطرف می‌شود. با این تکنولوژی در مصرف الکتریسیته‌ی مصرفی برای بهبود دمای هوا، صرفه جویی می‌شود. در مقیاس واقعی مصرف الکتریسیته تا چند ده درصد کاهش خواهد یافت (شکل ۶) [۱].



شکل ۶- استفاده از تیتانیوم دی اکسید، آب باران و نور خورشید برای خنک کردن ساختمان

## -کاربردهای نوین

### 1-2-لباس های محافظ

آلوده شدن به مواد شیمیایی ممکن است در طول جنگ ها، حمله های تروریستی و حوادث تصادفی اتفاق افتد. سربازان انتظار دارند که از لباس هایی سبک تر که تحمل شرایط محیطی را نیز برای آن ها بهبود می بخشد، استفاده کنند. هرچند قدرت حفاظت لباس های محافظ معمولی در برابر بسیاری از عوامل شیمیایی مناسب و مطلوب است، اما این لباس ها دارای معایبی از جمله وزن زیاد، حجیم بودن و عدم تبادل هوا که موجب گرم شدن می شود نیز هستند. همچنین این لباس ها فقط یک سد فیزیکی در برابر عوامل شیمیایی هستند و در صورت آلوده شدن، ماده ی شیمیایی در آن باقی می ماند و باید روشی برای حذف و تخریب مواد شیمیایی به کار گرفته شود. به این دلایل، نیاز برای پوشش محافظی که نه تنها سدی در برابر ماده شیمیایی باشد، بلکه بتواند این عوامل را تجزیه کند احساس می شود. این نوع از محصولات، منسوجات هوشمند نام دارند. استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در بافت منسوجات، پوشش هایی با توانایی تخریب عوامل شیمیایی را ایجاد خواهد کرد. لباس های محافظ هوشمند کاتالیزور نوری، دارای خواص بهبود یافته ی دیگری چون محافظت در برابر اشعه ی ماورای بنفش، ضد باکتری بودن و ضد چروک بودن نیز دارند [۸].

## 2-2- رنگ‌های کاتالیزور نوری

رنگ‌های کاتالیزور نوری، شامل پودر کاتالیزور هستند که برای سطوح داخل و خارج از ساختمان قابل استفاده‌اند. در مکان‌های از قبیل بیمارستان‌ها و مدارس که نیاز است فضای داخل ساختمان عاری از آلاینده‌ها باشد، از این نوع رنگ استفاده می‌شود. مزایای استفاده از رنگ‌های کاتالیزور نوری در خارج ساختمان عبارت از پایداری رنگ تحت شرایط جوی، کاهش دمای ساختمان و خود تمیز کنندگی است. این رنگ‌ها به خاطر فعالیت اکسایشی کاتالیزور نوری، ضد قارچ و ضد باکتری نیز هستند. رنگ کاتالیزور نوری توسط نور خورشید یا لامپ ماورای بنفش فعال شده و آلودگی‌ها را تخریب می‌کنند و بدین ترتیب این رنگ‌ها همواره تمیز باقی می‌مانند (شکل ۷) [۹].



شکل ۷- دیوار رنگ شده به تناوب توسط رنگ معمولی و رنگ کاتالیزور نوری

## نتیجه گیری:

سطوح خود تمیز کننده و ضد مه گرفتگی از کاربردهای عمده کاتالیزورهای نوری هستند. شیشه و سیمان کاتالیزور نوری امروزه بسیار مورد استفاده قرار دارد. شیشه‌های خود تمیز کننده یک پوشش کاتالیزور نوری دارند، که تحت تابش اشعه‌ی ماورای بنفش آلودگی‌های آلی را تجزیه می‌کنند و در نتیجه آلودگی‌ها به آسانی توسط باران شسته می‌شوند. کاشی، سرامیک و سنگفرش‌هایی از این دست جاذب بوهای نامطبوع و همچنین دارای خواص ضد باکتری و خودتمیز کننده هستند. مزایای استفاده از کاتالیزورهای نوری در محصولات مصرفی روزانه شامل کاهش آلاینده‌ها، استفاده حداقل از مواد شیمیایی و صرفه جویی در هزینه، زمان و انرژی است. سطوح شیشه‌ای، فلزی و سرامیکی فعال شده‌ی کاتالیزور نوری به طور گسترده‌ای ساخته شده و تلاش برای ساخت سطوح پلاستیکی ادامه دارد. در حال حاضر کاربردهای متعددی از کاتالیزورهای نوری جنبه‌ی تجاری پیدا کرده است، اما هنوز مورد توجه عموم نیست و امید است این تکنولوژی سبز در آینده سهم قابل قبولی را در بازار جهانی دارا باشد .

1. Enzyme catalysis in organic synthesis, A comprehensive handbook Drauz, K.; Waldmann, H. Vol. I& II, Wiley-VCH, 2001.
2. Kim, J., Grate, J. W., Wang, Ping. "Nanobiocatalysis and its potential Applications" Trends in Biotechnology, Vol.26, No, 11, pp.639-646 (2008).
3. Vivek Polshettiwar, Rajender S. Varma, "Green chemistry by nanocatalysis", Green Chem, Vol. 12, pp. 743–754, (2010).
4. <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=18846.php>
5. Wei Liu, "CATALYST TECHNOLOGY DEVELOPMENT FROM . $\pi$  MACRO- MICRO- DOWN TO NANO-SCALE", CHINA PARTICUOLOGY, Vol. 3, No. 6, pp. 383-394, (2005)
6. 1. Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, pp. 8269–8285, (2005).
7. Ohtani, B. "Preparing Articles on Photocatalysis-Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation", Chemistry Letters, Vol. 37, No. 3, pp. 217-229, (2008).
8. Zhang, M., Sheng, G., Fu, J., An, T., Wang, X., Hu, X. "Novel Preparation of Nanosized ZnO–SnO<sub>2</sub> With High Photocatalytic Activity by Homogeneous Co-Precipitation Method", Materials Letters, Vol. 59, pp. 3641-3644, (2005).
9. Soltaninezhad, M., Aminifar, A. "Study Nanostructures of Semiconductor Zinc Oxide (ZnO) as a Photocatalyst for the Degradation of Organic Pollutants", International Journal of Nano Dimension, Vol. 2, No. 2, pp. 137-145, (2011).
10. Anthony, B. J., Fernandez-Ibañez, P. A., Dunlop, P. S. M., Alrousan, D. M. A., Hamilton, J. W. J. "Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water", International Journal of Photoenergy, Article ID 798051, (2011).
11. Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32, pp. 33-177, (2004).
7. Mohamed, R. M., McKinney, D. L., Sigmund, W. M. "Enhanced Nanocatalysts", Materials Science and Engineering R, No. 73, pp. 1-13, (2012).



12. Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J.T. "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", Chemical Reviews, Vol. 95, No. 3, pp. 735-758, (1995).
13. Nasr-Esfahani, M., Montazerizadeh, M., Abdi, K. "Photocatalytic Oxidation of Dihydropyrimidinones Using Titanium Dioxide Suspension", Arkivoc, pp. 255-264, (2009).
14. Stamate, M., Lazar, G. "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials", MOCM 13, Vol. 3, (2007).