

# اکسایش فتوکاتالیزی سولفیدها توسط نانوکامپوزیت CdS اصلاح شده با TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe

سجاد محبی\*<sup>+</sup>، فرناز حسینی

دانشکده شیمی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

**چکیده:** در این پژوهش فرایند اکسایش فتوکاتالیزی سولفیدها در شرایط بهینه توسط اکسیژن هوا به عنوان عامل اکسنده و نور مرئی در حضور نانوکامپوزیت اصلاح شده TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe با CdS در مقایسه با TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe به تنهایی مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت اصلاح شده با تثبیت همزمان نانوذره‌های کادمیم سلنید، کادمیم سولفید و تیتانیم دی اکسید بر روی صفحه‌های گرافن اکسید به روش هیدروترمال تهیه شد و ماهیت آن با مقایسه با مرجع علمی پیشین تأیید شد. اندازه نانوذره‌ها در بازه‌ی ۶۰ تا ۸۰ نانومتر به دست آمد. بازه اکسایش انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها توسط نانوکامپوزیت اصلاح شده TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe به مقدار چشمگیری در حد ۶۵ درصد افزایش یافت. همچنین روند تغییرهای بازه نشانگر بالاتر بودن بازه واکنش اکسایش فتوکاتالیزی سولفیدهای آروماتیک نسبت به مشتق‌های آلیفاتیک و یا اکسیژن‌دار می‌باشد. این نانوکامپوزیت فعالیت فتوکاتالیزی بالا در بازه زمانی کوتاه و با قابلیت استفاده دوباره را نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت گرافن اکسید؛ تیتانیم دی اکسید اصلاح شده؛ فتوکاتالیزگر؛ اکسایش نوری سولفیدها.

**KEYWORDS:** Graphene oxide nanocomposite; Modified titanium dioxide; Photo-oxidation; Photocatalyst; Sulfide.

## مقدمه

مواد آلی، بسیار مورد توجه واقع شده‌اند. از میان مواد نیمه رسانا، تیتانیم دی اکسید به طور گسترده در واکنش‌های آلی برای تخریب آلاینده‌ها و فرایندهای الکتروشیمی مورد استفاده قرار گرفته است. اما تیتانیم دی اکسید در ناحیه UV فعال است و چالش‌هایی در این زمینه وجود دارد که بتوان با اصلاح نانوذره‌های تیتانیم دی اکسید جذب نور را به ناحیه مرئی منتقل کرد و فعالیت کاتالیزگری را افزایش داد [۲-۴]. روش‌هایی که در این زمینه انجام شده شامل دوپه کردن با عنصرهای غیر فلزی [۵]، یون‌های فلزی [۶]، جفت کردن با مواد نیمه رسانایی که دارای شکاف

سولفوکسیدهای آلی عامل‌های سنتزی مهمی برای تولید مولکول‌های زیستی و شیمیایی می‌باشند. بر این اساس اکسایش انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها از مهم‌ترین سنتزهای آلی محسوب می‌شود. این مواد با توجه به خاصیت نوری به عنوان حدواسط‌های مفیدی در شیمی دارویی برای تهیه عامل‌هایی مانند خاصیت ضد باکتری، ضد قارچ، ضد فشار خون و غیره قابل استفاده است [۱].

در سال‌های اخیر فتوکاتالیزگرهای ناهمگن به دلیل پتانسیل بالا در تبدیل‌های آلی و به‌طور ویژه در اکسایش هوازی

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: sajadmohebi@yahoo.com ; smohebbi@uok.ac.ir

تأیید ماهیت مواد سنتز شده استفاده شد. برای بررسی اکسایش فتوکاتالیزی در ناحیه‌های مرئی لامپ‌های ناحیه مرئی به کار برده شد. سرانجام برای شناسایی فرآورده‌های به دست آمده، از کروماتوگرافی گازی استفاده شد.

### مواد شیمیایی استفاده شده

گرافیت، سدیم سولفید، پودر سلنیم، کادمیم استات، سولفیت سدیم، تیتانیم ایزوپروپوکسید، اتانل مطلق، مشتقات سولفیدها، همه مواد به کار رفته از شرکت آلدریج تهیه شده است.

### سنتز نانو کامپوزیت‌ها

#### سنتز گرافن اکسید<sup>(۴)</sup>

گرافن اکسید با استفاده از روش هامر<sup>(۵)</sup> سنتز شد [۲۷]. به این ترتیب که نخست ۵ گرم گرافیت در ۱۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید و ۳۰ میلی لیتر نیتریک اسید حل شده و به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. سپس، رسوب به دست آمده پس از صاف شدن در دسیکاتور خشک شد. رسوب به دست آمده در استون به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. پس از خشک شدن کامل رسوب گرافیت، در حمام بخ مقدار ۱۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید افزوده شد و به آرامی هم‌زده شد. در ادامه، ۱۵ گرم پتاسیم پرمنگنات در مدت ۱ ساعت به آرامی به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از افزودن آب و آب اکسیژنه و تغییر رنگ واکنش، مخلوط واکنش سانتیفیوژ شده و با هیدروکلریک اسید یک مولار و آب مقطر شسته شد. سرانجام گرافن اکسید سنتز شده در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

#### سنتز نانو کامپوزیت تیتانیم دی اکسید - کادمیم سلنید - گرافن اکسید

نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2@GO-CdSe$  بر اساس کار پیشین این گروه پژوهشی مطابق مرجع [۲۸] تهیه شد. بدین ترتیب ابتدا ۰٫۰۱ گرم گرافن اکسید در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر و اتانل به مدت ۱ ساعت دیسپرس<sup>(۶)</sup> سپس به ترتیب محلولی از کادمیم استات و سدیم سولفیت و پودر سلنیم در  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت افزوده شد. سپس به مخلوط محلولی از تیتانیم ایزوپروپوکسید در اتانل مطلق حل و به‌طور هم‌زمان افزوده شد. بعد از مدت ۱۲ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$ ، شستشو و خشک کردن به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $70^\circ\text{C}$  نانو کامپوزیت به دست آمد.

انرژی باریک<sup>(۱)</sup> [۷، ۸] می‌باشند و همچنین افزایش فلزهای نجیب می‌باشد [۹، ۱۰]. از نیمه رساناهایی با شکاف انرژی باریک، می‌توان به کادمیم سولفید [۱۱-۱۳]، کادمیم سلنید [۱۴، ۱۵] و کادمیم تلورید [۱۶] اشاره کرد که باعث افزایش جذب در ناحیه مرئی می‌شوند.

گرافن نیز با شکاف انرژی صفر می‌تواند یک هدایت‌کننده ایده آل در سامانه‌های حامل بار با تحرک بالا باشد. همچنین ترکیب‌هایی بر پایه گرافن توانایی جدایش بار<sup>(۲)</sup> و انتقال الکترون را دارد [۱۷]. به همین علت، گرافن در زمینه‌هایی مانند کامپوزیت‌های پلیمری [۱۸]، تولید هیدروژن [۱۹]، کاتالیزگر، رساننده دارو<sup>(۳)</sup> [۲۰]، سامانه‌های فتوکاتالیزی برای تخریب آلاینده‌ها [۲۱ و ۲۲]، شکافتن آب و زمینه‌های دیگر مورد استفاده واقع شده است. بنابراین، کاتالیزگرهایی بر پایه گرافن پتانسیل کاربردی و مؤثری در فتوکاتالیزرها بازی می‌کند. تا به حال، از مواد نیمه رسانایی که به‌عنوان فتوکاتالیزرها گزارش شده می‌توان به تیتانیم دی اکسید بر پایه گرافن اشاره کرد که یکی از مواد کارآمد با پایداری نوری در اکسایش ترکیب‌های آلی از جمله آرن‌ها [۲۳]، آلکن‌ها و الکل‌ها [۲۴] است.

برای افزایش جذب در ناحیه مرئی افزون بر مواد دو جزیی بر پایه گرافن که گزارش شده [۲۵، ۲۶]، نانومواد سه جزیی بر پایه گرافن نیز به‌عنوان کاتالیزگر ناهمگن طراحی شده‌اند [۶]. با توجه به مطالعه‌های انجام شده، کادمیم سولفید و کادمیم سلنید با شکاف‌های انرژی پایین می‌تواند به‌عنوان موادی برای اصلاح نانوذره‌های تیتانیم دی اکسید بر پایه گرافن و همچنین برای افزایش ویژگی‌های کاتالیزی آن در ناحیه نور مرئی استفاده شود. در این پژوهش نخست مواد نانوکامپوزیتی  $\text{TiO}_2@GO-CdSe$  و  $\text{TiO}_2@GO-CdSeS$  مطابق پژوهش پیشین [۲۸] تهیه شد. سپس اکسایش فتوکاتالیزی تعدادی از مشتق‌های سولفیدها توسط هر دو نانوکامپوزیت از جنبه‌های میزان کارایی و انتخاب‌گری مورد مطالعه مقایسه‌ای قرار گرفت.

## بخش تجربی

### دستگاه‌های مورد استفاده

اندازه ذرات و ریخت‌شناسی آن‌ها توسط تصویرهای SEM استفاده شد. از فناوری XRD و EDAX برای شناسایی و

(۱) Narrow band gap

(۲) Charge separation

(۳) Drug delivery

(۴) GO

(۵) Hummers method

(۶) Dispersed

مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که دیده می‌شود در این آزمایش‌ها متیل فنیل سولفید به‌عنوان سوبسترا انتخاب شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۱ خلاصه شده است. نتیجه‌ها نشان داد که مقدار کاتالیزگر تأثیر چشمگیری در انجام واکنش نشان نمی‌دهد. در ردیف شماره ۵ و ۶ به ترتیب شرایط واکنش در تاریکی و بدون کاتالیزگر بررسی شد. همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان داد واکنشی انجام نشد که نشان‌دهنده فعالیت فتوکاتالیزگر در انجام اکسایش فتوکاتالیزی می‌باشد.

در ادامه محلول واکنش در زمان‌های گوناگون تحت تابش‌دهی نور مرئی قرار گرفت. کم‌ترین زمان واکنش ۹۰ دقیقه و بیش‌ترین زمان واکنش ۴۸۰ دقیقه انتخاب شد (جدول ۲).

فتوکاتالیزگر  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSe}$  فعالیت بالایی را در معرض تابش‌دهی نور مرئی نشان داد. همچنین انتخاب پذیری تا مدت زمان ۳۶۰ دقیقه بیشتر از ۹۹٪ باقی ماند. فرآورده‌ی واکنش تا ۵۰٪ افزایش می‌یابد (جدول ۲).

در این مرحله فعالیت فتوکاتالیزی نانو کامپوزیت  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSeS}$  در شرایط بهینه شده مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). همان‌گونه که دیده می‌شود فعالیت این فتوکاتالیزگر به‌گونه‌ای است که پس از قرار گرفتن در برابر نور مرئی در شرایط بهینه بازده فرآورده‌ی واکنش را به ۶۵٪ می‌رساند. فرآورده‌ی واکنش تا زمان ۳۶۰ دقیقه به صورت انتخابی عمل کرد و پس از این زمان انتخاب پذیری کاهش یافت.

در ادامه تأثیر فتوکاتالیزی نانو کامپوزیت  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSeS}$  در اکسایش هوازی بر روی مشتق‌های دیگری از سولفیدها مورد بررسی قرار گرفت. در این مسیر تعدادی از سولفیدهای آروماتیک و آلیفاتیک انتخاب شد و اکسایش با تابش‌دهی نور مرئی در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه‌ها در جدول ۴ خلاصه شده‌است.

هر دو فتوکاتالیزگر  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSe}$  و  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSeS}$  انتخاب‌پذیری و بازده بالایی را نشان داد. مقایسه فعالیت فتوکاتالیزگرهای  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSe}$  و  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSeS}$  نشان داد که فعالیت فتوکاتالیزگر  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSeS}$  بیش‌تر از  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSe}$  می‌باشد. انتخاب‌پذیری به‌طور چشمگیری در زمان مشخص شده در طی فرایند اکسایش فتوکاتالیزی بیش‌تر از ۹۹٪ باقی ماند. با این‌که نانو کامپوزیت  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSeS}$  شکاف انرژی بزرگ‌تری نسبت به نانو کامپوزیت  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSe}$  دارد اما فعالیت کاتالیزی آن

سنتز نانو کامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید - کادمیم سولفید اصلاح شده با کادمیم سولفید - گرافن اکسید

نانوکامپوزیت اصلاح شده  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSe}$  با گوگرد بر اساس کار پیشین این گروه پژوهشی مطابق مرجع [۲۸] تهیه شد. روش سنتز همانند ترکیب پیشین بود با این تفاوت که در مرحله آخر سنتزی مقدار ۰٫۱۶۸ گرم سدیم سولفید در آب مقطر به محلول افزوده شد.

اکسایش سولفیدها در حضور نانو کامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید - کادمیم سولفید/کادمیم سولفید - گرافن اکسید

اکسایش فتوکاتالیزی سولفیدها در یک سل شیشه‌ای به حجم ۱۵ میلی لیتر با سامانه گردش آب انجام شد. سامانه گردش آب برای جلوگیری از افزایش دمای واکنش و کنترل دما در طی انجام فتواکسایش می‌باشد. در همه واکنش‌های نوری ۰٫۱۵ گرم از فتوکاتالیزگر در ۲ میلی لیتر استونیتریل پخش شد و ۰٫۲ میلی مول متیل فنیل سولفید بعنوان سوبسترا به آن افزوده شد. اکسایش فتوکاتالیزی تحت تابش‌دهی نور مرئی قرار گرفت. کاتالیزگر با ۳ میلی لیتر حلال استونیتریل شسته و توسط سانتریفیوژ از واکنش جدا شد. پیشرفت واکنش فتواکسایش با TLC بررسی و بازده و انتخاب‌پذیری فرآورده فتواکسایشی بر اساس شناسایی کروماتوگرافی گازی و با استفاده از معادله زیر محاسبه شد.

$$\text{Conversion (\%)} = [(C_0 - C_{\text{sulfide}})/C_0] \times 100$$

$$\text{Selectivity (\%)} = [C_{\text{sulfoxide}}/(C_0 - C_{\text{sulfide}})] \times 100$$

$$\text{Yield (\%)} = C_{\text{sulfoxide}}/C_0 \times 100$$

## نتیجه‌ها و بحث

نانو کامپوزیت‌های  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSe}$  و  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSeS}$  به صورت واکنش همزمان به روش هیدروترمال مطابق پژوهش پیشین این گروه در مرجع [۲۸] سنتز و ماهیت آن‌ها توسط فناوری‌های گوناگون XRD، EDAX و تصویرهای SEM به صورت مقایسه‌ای تأیید شد. تصویرهای SEM ذره‌های پراکنده شده با اندازه ۶۰-۸۰ نانومتر روی صفحه گرافن اکسید را تأیید می‌کنند.

رفتار فتوکاتالیزی نانو کامپوزیت‌های  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSe}$  و  $\text{TiO}_2@\text{GO}-\text{CdSeS}$  تحت تابش‌دهی در ناحیه نور مرئی در اکسایش فتوکاتالیزی سولفیدها مورد بررسی قرار گرفت. مقدار کاتالیزگر به منظور بررسی شرایط بهینه برای انجام واکنش

جدول ۱ - اثر مقدار کاتالیزگر بر فرایند اکسایش الف.

ردیف	زمان تابش دهی نور مرئی (دقیقه)	TiO <sub>2</sub> @GO-CdSe (g)	% انتخاب پذیری	% محصول
۱	۳۰۰	۰,۰۱۵	>۹۹	۴۰
۲	۳۰۰	۰,۰۲	>۹۹	۴۱
۳	۳۰۰	۰,۰۲۵	>۹۹	۴۱
۴	۳۰۰	۰,۰۳	>۹۹	۳۹
۵	-	۰,۰۱۵	۰	۰
۶	۳۰۰	-	۰	۰

الف) شرایط واکنش متیل فنیل سولفید ۰,۲ میلی مول، کاتالیزگر TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe، ۲ میلی لیتر استونیتریل

جدول ۲ - اثر زمان تابش دهی نور مرئی بر فرایند اکسایش الف.

ردیف	تابش دهی نور مرئی	% تبدیل	% انتخاب پذیری	% محصول
۱	۹۰	۵	>۹۹	۵
۲	۱۲۰	۱۰	>۹۹	۱۰
۳	۱۵۰	۱۳	>۹۹	۱۳
۴	۱۸۰	۲۰	>۹۹	۲۰
۵	۲۱۰	۲۲	>۹۹	۲۲
۶	۲۴۰	۳۰	>۹۹	۳۰
۷	۲۷۰	۳۱	>۹۹	۳۱
۸	۳۰۰	۴۰	>۹۹	۴۰
۹	۳۶۰	۴۷	>۹۹	۴۷
۱۰	۴۲۰	۵۵	۹۷	۴۵
۱۱	۴۸۰	۵۸	۹۶	۵۰

الف) شرایط واکنش متیل فنیل سولفید ۰,۲ میلی مول، کاتالیزگر TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe، ۲ میلی لیتر استونیتریل.

و توسط ۳ میلی لیتر از حلال استونیتریل شستشو داده شد و سپس خشک شد. همان گونه که دیده می شود کارایی فتوکاتالیزگر پس از چندین مرتبه بازیابی و استفاده دوباره همچنان ثابت مانده است. همچنین کاهش اندک بازده را می توان به از دست رفتن و خارج شدن مقداری از ذره ها از مخلوط واکنش طی فرایند شستشو از واکنش نسبت داد.

### نتیجه گیری

به طور کلی جفت شدن نیمه رساناها با شکاف های انرژی

بیش تر است. دلیل این افزایش فعالیت را می توان به کاهش سرعت بازگشت الکترون<sup>(۱)</sup> نسبت داد [۲۸].

### بازیابی دوباره فتوکاتالیزگر

بازیابی و قابلیت استفاده دوباره کاتالیزگرها نیز که از ویژگی های مهم در کارایی و کاربردهای عملی به حساب می آید مطالعه شد. شکل ۱ کارایی فتوکاتالیزگر TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe بازیابی شده طی واکنش های متوالی اکسایش سولفید را نشان می دهد. به این صورت که پس از اولین واکنش، فتوکاتالیزگر به آسانی از مخلوط واکنش جدا شد

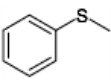
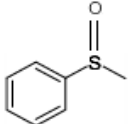
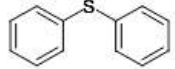
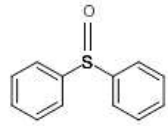
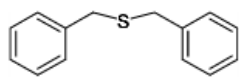
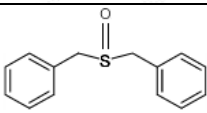
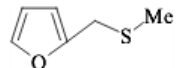
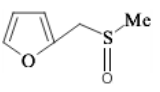

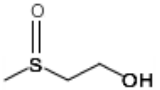
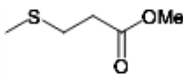
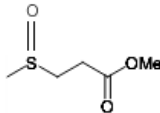
(۱) Charge recombination

جدول ۳ - اثر تابش دهی نور مرئی در فرایند اکسایش الف.

ردیف	تابش دهی نور مرئی	% تبدیل	% انتخاب پذیری	% محصول
۱	۹۰	۹	>۹۹	۹
۲	۱۲۰	۱۴	>۹۹	۱۴
۳	۱۵۰	۱۷	>۹۹	۱۷
۴	۱۸۰	۲۵	>۹۹	۲۵
۵	۲۱۰	۳۰	>۹۹	۳۰
۶	۲۴۰	۳۹	>۹۹	۳۹
۷	۲۷۰	۴۳	>۹۹	۴۳
۸	۳۰۰	۵۰	>۹۹	۵۰
۹	۳۶۰	۵۸	>۹۹	۵۸
۱۰	۴۲۰	۶۱	۹۸	۵۶
۱۱	۴۸۰	۷۰	۹۶	۶۵

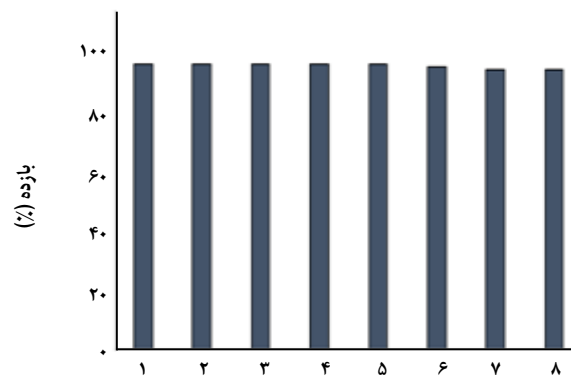
الف) شرایط واکنش متیل فنیل سولفید ۰,۲ میلی مول، کاتالیزگر  $TiO_2@GO-CdSe$ ، ۲ میلی لیتر استونیتریل

جدول ۴ - اکسایش فتوکاتالیزی مشتق‌های سولفیدها با تابش دهی نور مرئی.

ردیف	سوبسترا	مقدار کاتالیزگر، گرم	فراورده	% تبدیل	% محصول
۱		۰,۱۵		۷۰	۶۵
۲		۰,۱۵		۵۰	۴۷
۳		۰,۱۵		۶۵	۶۰
۴		۰,۱۵		۵۷	۵۴
۵		۰,۱۵		۶۱	۵۷
۶		۰,۱۵		۵۷	۵۴

الف) شرایط واکنش متیل فنیل سولفید ۰,۲ میلی مول، کاتالیزگر  $TiO_2@GO-CdSe$ ، ۲ میلی لیتر استونیتریل، زمان ۴۸۰ دقیقه

با این حال، در مقاله‌ها به مکانیسمی اشاره شده است که در آن الکترون‌ها از نوار هدایت<sup>(۱)</sup> CdSe/CdSeS به نوار هدایت TiO<sub>2</sub> و سپس به GO انتقال می‌یابد. گرافن اکسید نقش ذخیره کننده و انتقال الکترون را دارد و سرانجام الکترون‌ها توسط اکسیژن جذب می‌شود و حفره در پیشبرد واکنش نقش دارد [۲۹، ۳۰]. در این پژوهش نانو کامپوزیت TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe و TiO<sub>2</sub>@GO-CdSeS [۲۸] برای بررسی فعالیت فتوکاتالیزگری نانو کامپوزیت‌ها در فرایند اکسایش مشتق‌های سولفیدها توسط اکسیژن هوا در حضور نور مرئی مورد مقایسه قرار گرفت. نانو کامپوزیت‌ها به صورت انتخابی اکسایش سولفید به سولفوکسید را کاتالیز و بازده فراورده تا ۶۵٪ افزایش یافت. به نظر می‌رسد افزایش کادمیم سولفید به نانو کامپوزیت TiO<sub>2</sub>@GO-CdSe موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیزی نانو کامپوزیت اصلاح شده می‌شود. این افزایش فعالیت را می‌توان به کاهش سرعت ترکیب دوباره بارها و افزایش سرعت واکنش نسبت داد. همچنین، کاتالیزگر بدون کاهش فعالیت چشمگیری بازیابی و چندین مرتبه مورد استفاده دوباره قرار گرفت.



شکل ۱- بازیابی دوباره فتوکاتالیزگر TiO<sub>2</sub>@GO-CdSeS.

گوناگون، روش مؤثری در افزایش جذب نور در ناحیه مرئی می‌باشد که باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیزگرها در ناحیه مرئی می‌شود. در سامانه‌های نانوکامپوزیتی از بازگشت جفت الکترون - حفره جلوگیری می‌شود که هر کدام از آن‌ها (جفت الکترون و حفره) می‌تواند پیش برنده واکنش باشد. با توجه به گزارش‌های موجود در منابع به علت نبود شاهدهای لازم برای بررسی نقش حفره‌ها و رادیکال‌های هیدروکسیل در واکنش‌های اکسایشی هنوز مکانیسم قطعی برای نقش حفره‌ها و رادیکال‌ها گزارش نشده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۲/۳۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

## مراجع

- [1] Chen T-H., Yuan Z., Carver A., Zhang R., [Visible Light-Promoted Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Ruthenium Porphyrins with Iodobenzene Diacetate](#), *Appl. Catal. A Gen.*, **478**: 275–282 (2014).
- [2] Kubacka A., Fernández-García M., Colón G., [Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications](#), *Chem. Rev.*, **112**: 1555-1614 (2011).
- [3] Chen C., Ma W., Zhao J., [Semiconductor-Mediated Photodegradation of Pollutants under Visible-Light Irradiation](#), *Chem. Soc. Rev.*, **39**: 4206-4219 (2010).
- [4] Augugliaro V., Palmisano L., [Green Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds by Heterogeneous Photocatalysis](#), *Chem. Sus. Chem.*, **3**: 1135–1138 (2010).
- [5] Abdullah A.M., Al-Thani N.J., Tawbi K., Al-Kandari H., [Carbon/Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>: New Synthesis Route, Characterization and Application for Phenol Degradation](#), *Arab J. Chem.*, **9**: 229-237 (2016).

(۱) Conduction band (CB)

- [6] Inturi S.N.R., Boningari T., Suidan M., Smirniotis P.G., [Stabilization of Cr in Ti/Si/Cr Ternary Composites by Aerosol Flame Spray-Assisted Synthesis for Visible-Light-Driven Photocatalysis](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**(46): 11839-11849 (2016).
- [7] Barreca D., Carraro G., Warwick M.E.A., Kaunisto K., Gasparotto A., Gombac V., Sada C., Turner S., Tendeloo G.V., Maccato C., Fornasiero P., [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanosystems by a Hybrid PE-CVD/ALD Approach: Controllable Synthesis, Growth Mechanism, and Photocatalytic Properties](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **17**: 6219-6226 (2015).
- [8] Zhang Z., Wang W., Wang L., Sun S., [Enhancement of Visible-Light Photocatalysis by Coupling with Narrow-Band-Gap Semiconductor: A Case Study on Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **4**:5 93-597 (2012).
- [9] Baia M., Melinte G., Barbu-Tudoran L., Diamandescu L., Iancu V., Cosoveanu V., Danciu V., Baia L., [Highly Porous Nanocomposites Based on TiO<sub>2</sub>-Noble Metal Particles for Sensitive Detection of Water Pollutants by SERS](#), *In: J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing*, p 12059 (2011).
- [10] Sharma V., Kumar S., Krishnan V., [Shape Selective Au-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Photocatalytic Applications](#), *Mater. Today Proc.*, **3**: 1939-1948 (2016).
- [11] Sun G., Zhu C., Zheng J., Jiang B., Yin H. Wang H., Qiu S., Yuan J., Wu M., Wu W., Xue Q., [Preparation of Spherical and Dendritic CdS@TiO<sub>2</sub> Hollow Double-Shelled Nanoparticles for Photocatalysis](#), *Mater. Lett.*, **166**: 113-115 (2016).
- [12] Zhao D., Yang C-F., [Recent Advances in the TiO<sub>2</sub>/CdS Nanocomposite Used for Photocatalytic Hydrogen Production and Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells](#), *Renew Sustain Energy Rev.*, **54**:1 048-1059 (2016).
- [13] Pouretedal H.R., Bastani S., [Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO, ZnS, ZnO/ZnS, CdO, CdS and CdO/CdS Nanoparticles in Mesoporous SBA-15](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34**(1): 11-19 (2015).
- [14] Fernandes J.A., Khan S., Baum F., Kohlrausch E.C., Lucena Dos Santos J.A., Baptista D.L., Teixeira S.R., Dupont J., Santos M.J., [Synergizing Nanocomposites of CdSe/TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Improved Photoelectrochemical Activity via Thermal Treatment](#), *Dalton Trans.*, **45**(24): 9925-31 (2016).
- [15] Toyoda T., Yindeesuk W., Kamiyama K., Katayama K., Kobayashi H., Hayase S., Shen Q., [The Electronic Structure and Photoinduced Electron Transfer Rate of CdSe Quantum Dots on Single Crystal Rutile TiO<sub>2</sub>: Dependence on the Crystal Orientation of the Substrate](#), *J. Phys. Chem. C*, **120**: 2047-2057 (2016).
- [16] Al-Haddad A., Wang Z., Zhou M., Tarish S., Vellacheri R., Lei Y., [Constructing Well-Ordered CdTe/TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanowire Arrays for Solar Energy Conversion](#), *Small*, **12**: 5538-5542 (2016).
- [17] Zhuo S., Shao M., Lee S-T., [Upconversion and Downconversion Fluorescent Graphene Quantum Dots: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis](#), *ACS Nano*, **6**: 1059-1064 (2012).

- [18] Yoon H.J., Shanker A., Wang Y., Kozminsky M., Jin Q., Palanisamy N., Burness M.L., Azizi E., Simeone D.M., Wicha M.S., Kim J., [Tunable Thermal-Sensitive Polymer–Graphene Oxide Composite for Efficient Capture and Release of Viable Circulating Tumor Cells](#), *Adv. Mater.*, **28**: 4891-4897 (2016).
- [19] Chen L.C., Yeh T.F., Lee Y.L., Teng H., [Incorporating Nitrogen-Doped Graphene Oxide Dots with Graphene Oxide Sheets for Stable and Effective Hydrogen Production Through Photocatalytic Water Decomposition](#), *Appl. Catal. A Gen.*, **521**: 118-124 (2016).
- [20] Yang K., Feng L., Liu Z., [Stimuli Responsive Drug Delivery Systems Based on Nano-Graphene for Cancer Therapy](#), *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **105**(Pt B): 228-241 (2016).
- [21] Darabdhara G., Boruah P.K., Borthakur P., Hussain N., R. Das RM., Ahamad T., Alshehri S.M., Malgras, V., Wu C.W.M., Yamauchi Y., [Correction: Reduced Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Au-Pd Bimetallic Alloy Nanoparticles Towards Efficient Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds in Water](#), *Nanoscale*, **8**: 19174-75 (2016).
- [22] Janitabar Darzi S., Movahedi M., [Visible Light Photodegradation of Phenol Using Nanoscale TiO<sub>2</sub> and ZnO Impregnated with Merbromin Dye: A Mechanistic Investigation](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **3**(2): 55-64 (2014).
- [23] Wittenberg R., Pradera M.A., Navio J.A., [Cumene Photo-Oxidation over Powder TiO<sub>2</sub> Catalyst](#), *Langmuir*, **13**: 2373–2379 (1997).
- [24] Yang M-Q., Zhang N., Xu Y-J., [Synthesis of Fullerene–, Carbon Nanotube–, and Graphene–TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Photocatalysts for Selective Oxidation: A Comparative Study](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**: 1156-1164 (2013).
- [25] Ribao P., Rivero M.J., Ortiz I., [TiO<sub>2</sub> Structures Doped with Noble Metals and/or Graphene Oxide to Improve the Photocatalytic Degradation of Dichloroacetic Acid](#), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1–10 (2016).
- [26] Trapalis A., Todorova N., Giannakopoulou T., Boukos N., Speliotis T., Dimotikali D., Yu J., [TiO<sub>2</sub>/Graphene Composite Photocatalysts for NO<sub>x</sub> Removal: A Comparison of Surfactant-Stabilized Graphene and Reduced Graphene Oxide](#), *Appl. Catal. B Environ.*, **180**: 637-647 (2016).
- [27] Hummers Jr W.S., Offeman R.E., [Preparation of Graphitic Oxide](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **80**: 1339 (1958).
- [28] Hosseini F., Mohebbi S., [Photocatalytic Oxidation Based on Modified Titanium Dioxide with Reduced Graphene Oxide and CdSe/CdS as Nanohybrid Materials](#), *J. Cluster Sci.*, **29**: 289-300 (2018).
- [29] Jingshan L., Lin Ma., Tingchao H., Chin F.N., Shijie W., Handong S., Hong J.F., [TiO<sub>2</sub>/\(CdS, CdSe, CdSeS\) Nanorod Heterostructures and Photoelectrochemical Properties](#), *J. Phys. Chem. C*, **116**: 11956-11963 (2012).
- [30] Liuan G., Jingyu W., Hao C., Yizhi Z., Lifei L., Xijiang H., [One-Step Preparation of Graphene-Supported Anatase TiO<sub>2</sub> with Exposed {001} Facets and Mechanism of Enhanced Photocatalytic Properties](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**: 3085-3093 (2013).