فصلنامه علمی-پژوهشی
بهداشت در عرصه
دوره ۱۳ شماره ۴، زمستان ۱۴۰۴، صفحات ۱ تا ۱۵
Journal homepage: https://journals.sbmu.ac.ir/jhf

مفاهیم بنیادی و کاربردهای نیمه رساناهای فروالکتریک بر پایه $BaTiO_3$ در حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های نو ظهور: از مبانی تا امکان کاربرد عملی

مینا قهرچی[۱]، سید غلامرضا موسوی*[۱] مینو کرباسی[۲]

[۱] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

[۲] گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.

مقاله مروری

چکیده

زمینه و اهداف: اخیرا نگرانی‌ها در مورد حضور آلاینده‌های نوظهور در منابع آبی، به گسترش تحقیقات در زمینه‌ی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان روشی مؤثر برای حذف این ترکیبات مقاوم و پایدار منجر شده است. در میان انواع این فرآیندها، فناوری‌های فتوکاتالیستی مبتنی بر نیمه رساناها به دلیل بهره‌گیری از انرژی نور خورشید و تولید جفت‌های الکترون- حفره، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این مقاله مفاهیم بنیادی، ویژگی‌ها، خواص و کاربردهای نیمه رساناهای فروالکتریک، به ویژه باریم تیتانات، در تخریب آلاینده‌های نو ظهور بررسی و ارائه شده است.

مواد و روش‌ها: این پژوهش از نوع «مرور روایتی» است و داده‌ها از مقالات پژوهشی و مروری منتشر شده در مجلات معتبر بین‌المللی طی دهه‌ی اخیر گردآوری شده است. انتخاب منابع بر اساس ارتباط با موضوع، نوآوری و کیفیت علمی آن‌ها صورت گرفت. اطلاعات استخراج شده در محورهایی چون ساختار، ویژگی‌ها و مکانیزم فتوکاتالیستی، چشم‌انداز و کاربردهای محیط زیست تحلیل و طبقه‌بندی گردید. موازین اخلاقی درانجام این پژوهش و استفاده از منابع، رعایت گردید.

یافته‌ها: بررسی‌ها نشان می‌دهد، فتوکاتالیست‌های فروالکتریک بر پایه باریم تیتانات ($BaTiO_3$) در حذف آلاینده‌های نوظهور نظیر داروها، رنگ‌های سنتزی و ترکیبات آلی مقاوم عملکرد بالایی دارند و برای برخی ترکیبات دارویی تا ۱۰۰٪ راندمان حذف نیز گزارش شده است. ترکیب خاصیت فروالکتریک با رفتار پیزوکاتالیستی موجب بهبود جداسازی حامل‌های بار و افزایش بازده معدنی‌سازی می‌شود.

نتیجه‌گیری: باریم تیتانات به عنوان فتوکاتالیستی فروالکتریک، گزینه‌ای نویدبخش برای توسعه‌ی فناوری‌های پایدار، کم هزینه و دوست‌دار محیط‌زیست برای تصفیه‌ی آب است. بررسی ارتباط میان ویژگی‌های فروالکتریک و کارایی فتوکاتالیستی می‌تواند راه‌گشای طراحی مواد پیشرفته برای تصفیه‌ی مؤثر آب و فاضلاب باشد.

کلید واژه‌ها: فرایندهای فتوکاتالیستی؛ آلاینده های پایدار؛ نیمه رساناهای فروالکتریک؛ پیزوکاتالیست؛ باریم تیتانات.

Please cite this article as: Ghahrchi M, Moussavi G, Karbasi M. Predicting stress, anxiety, and depression in military personnel: A multivariate regression analysis. Journal of Health in the Field 2025; 13(4):1-15. https://doi.org/10.22037/jhf.v13i4.51091

***نویسنده مسئول:** گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

Email: moussavi@modares.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۱۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۳/۲۰

مقدمه

آلاینده‌های نو ظهور (Emerging Contaminants)، که منشاء آنها منابعی مانند پساب‌های دارویی، شهری، صنعتی و کشاورزی است، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط زیست به شمار می‌روند. در میان روش‌های مختلف حذف این آلاینده‌ها، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Proceses: AOPs) به دلیل توانایی در تولید رادیکال‌های قوی مانند هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) جایگاه ویژه‌ای دارند. فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن به دلیل کارایی بالا در حذف آلاینده‌های نو ظهور، قابلیت استفاده از انرژی تجدیدپذیر نور خورشید در مقابل منابع انرژی پرهزینه، بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست جامد که منجر به کاهش هزینه‌های عملیاتی و عدم تولید لجن ثانویه می‌شود، مورد توجه می‌باشند. در میان فتوکاتالیست‌های ناهمگن، باریم تیتانات ($BaTiO_3$) به دلیل دارا بودن قطبش خود به خودی فروالکتریک، برتری آشکاری نسبت به نیمه‌رساناهای مرسوم مانند TiO_2 دارد. میدان الکتریکی داخلی ناشی از قطبش در $BaTiO_3$، بازترکیب جفت‌های الکترون– حفره را به شدت کاهش داده و تولید $^{\bullet}OH$ را افزایش می‌دهد. این ویژگی برای تخریب آلاینده‌های نو ظهورکه در غلظت‌های بسیار پایین (ng/L تا µg/L) حضور دارند و مقاومت بالایی در برابر تصفیه معمولی نشان می‌دهند، حیاتی است. در ادامه، تعریف آلاینده‌های نو ظهور و انواع آن، فرایند های AOPs، مکانیزم فتوکاتالیستی $BaTiO_3$، عوامل مؤثر بر کارایی آن و نقش قطبش فروالکتریک در حذف آلاینده‌های نو ظهور به تفصیل ارائه خواهد شد.

انواع آلاینده‌های نو ظهور و نقش AOPs در حذف آلاینده‌ها

در سال‌های اخیر، رشد سریع و بی‌رویه فعالیت‌های انسانی در حوزه‌های صنعتی، کشاورزی، حمل و نقل و خدمات بهداشتی، منجر به افزایش تولید و مصرف طیف وسیعی از ترکیبات شیمیایی شده است که تحت عنوان «آلاینده‌های نو ظهور» شناخته می‌شوند. اصطلاح آلاینده‌های نو ظهور به ترکیباتی اشاره دارد که یا پیش‌تر در محیط وجود نداشته‌اند، یا به دلیل محدودیت‌های فناوری، شناسایی و پایش آنها ممکن نبوده است، و یا هنوز استانداردی برای آن ها تدوین نشده است. طبق تعریف USEPA، آلاینده‌های نو ظهور ترکیباتی هستند که پتانسیل ایجاد اثرات نامطلوب بر سلامت انسان و محیط زیست را دارند و هنوز مقررات مشخصی برای کنترل و حذف آنها وضع نشده است. تاکنون بیش از ۷۰۰ ترکیب مختلف به عنوان آلاینده نو ظهور شناسایی شده‌اند که در حدود ۲۰ گروه اصلی از جمله داروها، محصولات مراقبت شخصی، آفت‌کش‌ها، مواد شیمیایی صنعتی، هورمون‌ها، ترکیبات مقاوم به آنتی‌بیوتیک، پاتوژن‌ها و میکروپلاستیک‌ها دسته‌بندی می‌شوند [۱،۲]. در جدول شماره ۱، مهم‌ترین گروه‌های آلاینده‌های نو ظهور، منابع انتشار و اثرات محیط زیستی آنها ارائه شده است [۶-۲]. این ترکیبات به دلیل پایداری بالا، زیست تخریب‌پذیری پایین و قابلیت انتقال گسترده در محیط، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم محسوب می‌شوند. یکی از چالش‌های اساسی در مدیریت این آلاینده‌ها، غلظت بسیار پایین اما اثرگذار آنها در محیط است. غلظت آلاینده‌های نو ظهور معمولاً در محدوده‌ی نانوگرم بر لیتر (ng/L) تا میکروگرم بر لیتر (µg/L) گزارش شده است؛ با این حال، مطالعات نشان می‌دهند مواجهه‌ی طولانی مدت حتی با مقادیر کمتر از ng/L نیز می‌تواند اثرات مزمن بر سلامت انسان، مانند اختلالات هورمونی، مقاومت آنتی‌بیوتیکی و تأثیر بر رشد و تولیدمثل آبزیان ایجاد کند [۷،۸]. به دلیل نبود استانداردهای رسمی و محدودیت روش‌های حذف سنتی، آلاینده‌های نو ظهور به عنوان یک دغدغه‌ی جهانی محیط زیستی مطرح شده‌اند. از این رو، تصفیه و بازیافت فاضلاب به گونه‌ای که بتواند این آلاینده‌ها را به طور مؤثر حذف کند، ضرورتی انکارناپذیر برای حفاظت از منابع آبی و سلامت اکوسیستم‌ها به شمار می‌آید [۱،۸]. AOPs یکی از کارآمدترین روش‌های حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب به شمار می‌روند و در سال‌های اخیر به ویژه برای حذف آلاینده‌های مقاوم و نو ظهور توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. این فرایندها بر پایه تولید درجا و کنترل شده‌ی رادیکال‌های بسیار فعال اکسیدکننده، به ویژه $^{\bullet}OH$، عمل می‌کنند و توانایی بالایی در تخریب آلاینده‌های آلی پیچیده دارند. به‌طور کلی AOPs به چهار گروه اصلی فرآیندهای مبتنی بر ازن، فرآیندهای مبتنی بر تابش، فرآیندهای کاتالیستی و سایر روش‌های نوین اکسیداسیون پیشرفته تقسیم می‌شوند [۹،۱۰] . در فرآیندهای ازن محور، ترکیب ازن با اکسیدان‌هایی مانند H_2O_2 یا افزایش pH موجب افزایش بازده رادیکال‌زایی می‌شود [۹،۱۱]. روش‌های نوری مانند UV/H_2O_2 و UV/O_3 با استفاده از تابش فرابنفش یا نور مرئی و فتوکاتالیست‌های نیمه رسانا نظیر TiO_2 و ZnO، کارایی بالایی در تخریب آلاینده‌ها دارند. در فرآیندهای کاتالیستی نیز رادیکال‌ها از طریق فعال‌سازی اکسیدان‌ها به‌وسیله‌ی کاتالیست‌های نوین از جمله نانومواد و MOFs تولید می‌شوند. سایر فناوری‌ها مانند پلاسما، فراصوت و اکسیداسیون الکتروشیمیایی برای آلاینده‌های بسیار مقاوم به‌کار می‌روند، هر چند به دلیل هزینه و پیچیدگی بالا، اغلب در مقیاس آزمایشگاهی باقی مانده‌اند. از مهم‌ترین مزایای AOPs، می‌توان به کارایی بالا در حذف آلاینده‌های مقاوم، عدم تولید زیاد لجن ثانویه، امکان یکپارچه‌سازی با سایر فرایندهای تصفیه و طیف وسیع کاربرد در تصفیه آب شهری، صنعتی و بازگردش آب اشاره کرد. با این حال، مسائلی نظیر هزینه‌ی انرژی، تولید محصولات جانبی و طراحی مناسب راکتور همچنان از چالش‌های کلیدی در توسعه و تجاری‌سازی این فناوری‌ها به شمار

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

جدول ۱– انواع آلاینده‌های نو ظهور، نمونه ترکیبات، اثرات محیط زیست و بهداشتی و منابع اصلی ورود آنها به محیط [۶-۲]

Table 1- Types of emerging contaminants, sample compounds, environmental and health effects, and main sources of their entry into the environment

گروه آلاینده نو ظهور	نمونه ترکیبات	اثرات زیست‌محیطی و بهداشتی	منابع اصلی ورود به محیط
سورفکتانت‌ها	LAS، SDS، آلکیل‌فنول‌ها	سمیت برای آبزیان، اختلال در غشاء سلولی، کاهش اکسیژن محلول	مواد شوینده، صنایع نساجی و شیمیایی
آنتی‌بیوتیک‌ها و سایر داروها	تتراسایکلین، ایبوپروفن، دیکلوفناک	ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی، اختلال در رشد آبزیان، اثرات مزمن بر انسان	فاضلاب بیمارستانی، شهری و داروسازی
هورمون‌های استروئیدی و ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز)	استرادیول، بیسفنول A، NP	تغییر در سیستم تولیدمثل ماهی‌ها و دوزیستان، سرطان‌زایی در انسان	محصولات پلاستیکی، فاضلاب دارویی، پساب صنعتی
بازدارنده‌های شعله	PBDEs، TBBPA	تجمع زیستی در زنجیره غذایی، اثرات نوروتوکسیک، سرطان‌زایی	صنایع الکترونیک، نساجی و مبلمان
ترکیبات ضدآفتاب	Oxybenzone، Octocrylene	اختلال هورمونی، سفیدشدگی مرجان‌ها، اثر بر تولیدمثل آبزیان	محصولات آرایشی–بهداشتی، فاضلاب شهری
محصولات جانبی گندزدایی	تری‌هالومتان‌ها (THMs)، هالواستیک اسیدها	سرطان‌زایی، مشکلات کبدی و کلیوی، سمیت مزمن	فرآیندهای کلرزنی و ازنیزاسیون آب آشامیدنی
آفت‌کش‌های جدید و متابولیت‌های آن‌ها	نئونیکوتینوئیدها، گلیفوسیت	مرگ زنبورها، سمیت برای حشرات مفید و پرندگان، تجمع زیستی	کشاورزی و باغداری
سموم طبیعی جلبکی	میکروسیستین‌ها، ساپوکسین‌ها	سمیت کبدی، ایجاد شکوفایی مضر جلبکی (HABs)، مرگ و میر آبزیان	رشد بیش‌ازحد جلبک‌ها در اثر غنی‌سازی مواد مغذی
پلاستیک‌ها و نرم‌کننده‌ها	فتالات‌ها، میکروپلاستیک‌ها	اختلال هورمونی، انتقال فلزات سنگین، اثرات مزمن بر سلامت انسان	بسته‌بندی، بطری‌ها، فاضلاب صنعتی
افزودنی‌های سوخت	MTBE، اتیل‌تری‌سیکلوپنتادین	آلودگی آب زیرزمینی، سمیت برای سیستم عصبی	حمل‌ونقل و نشت سوخت‌ها

می‌رود [۹،۱۲]. در مجموع، AOP ها به عنوان بخشی حیاتی از راهکارهای نوین مدیریت آلودگی منابع آبی، نقش چشمگیری در تحقق اهداف توسعه پایدار و حفاظت از محیط زیست ایفا می‌کنند.

اصول فرایندهای فتوکاتالیستی در تخریب آلاینده‌ها

در میان طیف گسترده‌ای از AOPs، فرآیندهای فتوکاتالیستی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود جایگاه ویژه‌ای در تصفیه آلاینده‌های نو ظهور پیدا کرده‌اند. مهم‌ترین دلیل این توجه، ماهیت مصرف پایین انرژی و سازگاری با محیط زیست این روش است [۱۳،۱۴]. در فرایند فتوکاتالیستی استفاده از مواد شیمیایی پرهزینه و بالقوه خطرناک مطرح نیست و از انرژی نور به عنوان محرک اصلی واکنش بهره گرفته می‌شود. همچنین در صورت طراحی مناسب فتوکاتالیست، این انرژی می‌تواند مستقیما از نور خورشید تأمین شود. همین ویژگی سبب می‌شود تا فرآیند فتوکاتالیستی نسبت به بسیاری از روش‌های اکسیداسیون شیمیایی دیگر از نظر محیط زیستی و اقتصادی برتری داشته باشد.

پیشرفت‌های اخیر در طراحی نانو ساختارها و بهره‌گیری از مواد نوینی مانند فروالکتریک‌ها نیز کارایی این فناوری را به ویژه در نور مرئی به طور قابل توجهی افزایش داده است. مکانیزم فرآیند فتوکاتالیستی بر مبنای نیمه رساناها به تعامل نور با ساختار انرژی ماده وابسته است و نقش کلیدی در تولید گونه‌های فعال اکسیدکننده دارد [۱۵،۱۷].

به طور کلی، نیمه رساناها دارای دو ناحیه انرژی اصلی هستند: نوار ظرفیت (Valence Band-VB) که محل قرارگیری الکترون‌ها در حالت پایه است و نوار هدایت (Conduction Band-CB) که الکترون‌ها در صورت دریافت انرژی کافی می‌توانند به آن منتقل شوند. این دو ناحیه با شکاف انرژی (Band Gap) از یکدیگر جدا شده‌اند. هنگامی که فوتون‌هایی با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف انرژی به سطح نیمه رسانا برخورد می‌کنند، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند و در نتیجه حفره‌هایی (h^+) در نوار ظرفیت باقی می‌مانند. این تحریک الکترونی منجر به تشکیل جفت الکترون– حفره

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

(e^-/h^+ pair) می‌شود که محرک اصلی واکنش‌های اکسایش و کاهش سطحی می‌باشد [۱۸،۲۱–۱۵].

فرایندهای فتوکاتالیستی به دو دسته فرایندهای فتوکاتالیستی همگن (Homogeneous Photocatalysis) و فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن (Heterogeneous photocatalysis) تقسیم می‌شوند [۱۵،۲۲،۲۳]. در فرایندهای فتوکاتالیستی همگن، عامل فتوکاتالیست و آلاینده یا واکنش‌گر در یک فاز واحد (معمولاً محلول آبی یا آلی) حضور دارند و فرآیندهای فتوشیمیایی از طریق برانگیختگی الکترونیکی کمپلکس‌ها یا ترکیبات آلی– فلزی محلول آغاز می‌شود. در مقابل، فرآیندهای فتوکاتالیستی ناهمگن به دسته‌ای از واکنش‌های اکسیداسیون پیشرفته گفته می‌شود که در آن فتوکاتالیست به صورت جامد و واکنشگرها در فاز مایع یا گاز حضور دارند. برخلاف سیستم‌های همگن که فتوکاتالیست محلول است، در این روش سطح جامد فتوکاتالیست نقش اصلی را در جذب نور، تولید حامل‌های بار و انتقال آن‌ها به سطح واکنش ایفا می‌کند. به همین دلیل، فتوکاتالیز ناهمگن در حوزه‌هایی مانند تصفیه آب، سنتز آلی سبز، شکافت آب و حذف آلاینده‌های نوظهور به یکی از مهم‌ترین فناوری‌های فتوکاتالیستی تبدیل شده است [۲۴،۲۵]. اگرچه فتوکاتالیز ناهمگن دارای مزایای فراوانی از جمله بازیابی آسان، استفاده مجدد از فتوکاتالیست جامد و عدم ایجاد آلودگی ثانویه است؛ اما با چالش‌هایی نیز رو به روست. یکی از مشکلات اساسی، باز ترکیب سریع الکترون و حفره است که منجر به کاهش بازده فرآیند می‌شود. همچنین، بسیاری از نیمه رساناهای متداول مانند TiO_2 تنها در محدوده UV فعال هستند و در بخش وسیع طیف مرئی خورشید غیرفعال می‌باشند. از این رو، اخیرا تحقیقات گسترده‌ای با هدف سنتز فتوکاتالیست‌های نوینی صورت گرفته که بتوانند حامل‌های بار را به طور مؤثر از هم جدا نموده و همزمان واکنش‌های اکسایش– کاهش سطحی را به شکل خودبه‌خود ارتقا دهند [۱۶،۲۶،۲۷]. نتایج این تحقیقات منجر به ظهور گروهی از مواد نیمه رسانای فروالکتریک شده است که به دلیل وجود قطبش خود به خودی و پایداری شیمیایی عالی، پتانسیل کاربرد در فرآیندهایی مانند اکسیداسیون پیشرفته آلاینده‌های محیطی، دهیدروژناسیون اکسایشی هیدروکربن‌ها، تجزیه الکل‌ها و پراکسید هیدروژن، تصفیه گازهای خروجی، اکسایش ترکیباتی نظیر CO، H_2، CH_4 و کلروبنزن و بسیاری کاربردهای دیگر را دارند [۲۸]. این مواد به دلیل دارا بودن قطبش خود به خودی دائمی، مزایای قابل توجهی در کاربردهای محیط زیستی و انرژی دارند که شامل موارد زیر می باشد:

• جداسازی موثر حامل‌های بار: میدان الکتریکی داخلی باعث کاهش قابل توجه ترکیب مجدد الکترون–حفره می‌شود. این جداسازی کارایی فتوکاتالیستی را به شدت افزایش می‌دهد، زیرا تعداد بیشتری از حامل‌های بار فعال برای واکنش‌های شیمیایی در دسترس قرار می‌گیرند [۲۹].

• قابلیت بهره‌برداری از چندین منبع انرژی: این فتوکاتالیست‌ها می‌توانند نه تنها از نور (فتوکاتالیز) بلکه از ارتعاشات مکانیکی (پیزوکاتالیز) و نوسانات حرارتی (پیروکاتالیز) نیز برای تولید انرژی و تجزیه آلاینده‌ها استفاده کنند. این قابلیت چندگانه، آنها را برای کاربردهای عملی به ویژه در استفاده از گرمای اتلافی یا ارتعاشات محیطی، بسیار جذاب می‌کند.

• جداسازی فضایی مکان‌های اکسایش–کاهش: قطبش فروالکتریک می‌تواند سطوح مثبت و منفی متمایزی ایجاد کند که منجر به انجام واکنش‌های اکسیداسیون و کاهش به صورت فضایی گزینشی می‌شود.

• اثر پیزوالکتریک: مواد فروالکتریک به طور ذاتی پیزوالکتریک نیز می باشند، یعنی این ترکیبات می‌توانند تحت تنش مکانیکی (مانند ارتعاشات التراسونیک یا مکانیکی)، پتانسیل الکتریکی تولید کنند. این پتانسیل پیزوالکتریک می‌تواند با قطبش خودبه‌خودی ماده ترکیب شود و یک میدان الکتریکی داخلی محلی قوی ایجاد کند. این میدان، جداسازی و مهاجرت جفت‌های الکترون–حفره تولید شده را هدایت می‌کند و منجر به تولید گونه‌های فعال اکسیژن مانند $^{\bullet}OH$ و $O_2^{\bullet-}$ می‌شود [۳۰].

• اثر پیروالکتریک: علاوه بر پیزوالکتریک، برخی مواد فروالکتریک می‌توانند خاصیت پیروالکتریک نیز از خود نشان دهند. این خاصیت به آن‌ها اجازه می‌دهد تا تحت نوسانات دما، انرژی حرارتی را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. میدان قطبش ناشی از تغییرات دما می‌تواند الکترون‌های آزاد را به سمت سطح مثبت کاتالیست سوق دهد تا واکنش‌های کاهشی مانند کاهش CO_2 را تسهیل کند؛ در حالی که حفره‌ها به سطح منفی می‌روند. این فرآیند نیز منجر به تولید گونه‌های واکنش‌گر اکسیژن می‌شود [۳۱].

• قابلیت تنظیم میدان قطبش: بردار قطبش می‌تواند با اعمال تنش یا تغییر دما، تغییر کند که این امر از بازترکیب حامل‌های بار آزاد جلوگیری می‌کند.

• توانایی اکسایش– کاهش قوی: با طراحی مناسب مانند اتصال‌های غیرهمگن Z-scheme، می‌توانند همزمان قابلیت‌های اکسیداسیون و کاهش قوی خود را حفظ کنند [۲۹].

• وجود جاهای خالی اکسیژن (Oxygen Vacancies, OVs): جاهای خالی اکسیژن می‌توانند سطوح نقص در ساختار ایجاد کنند که جداسازی و انتقال حامل‌های بار شده توسط نور را تسهیل کرده، انتقال جهت‌دار الکترون‌ها را تقویت و طول عمر حامل‌های بار را افزایش می‌دهند [۳۲].

• تغییرات نوار انرژی: قطبش می‌تواند باعث خمیدگی نوار شود و الکترون‌ها و حفره‌ها را به سمت دامنه‌های مختلف در جهت‌های مخالف حرکت دهد. این امر کارایی جداسازی بار را افزایش می‌دهد [۲۴].

•تنظیم قابلیت جذب: دو سطح متمایز مواد فروالکتریک در حالت‌های قطبش مختلف، می‌توانند قدرت جذب واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را تغییر دهند که منجر به افزایش فعالیت و کنترل بهتر بر انتخاب‌پذیری محصولات می‌شود [۳۳].

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

• مقاومت در برابر بازترکیب: میدان‌های الکتریکی داخلی یا خارجی در مواد فروالکتریک به طور موثری از باز ترکیب حامل‌های بار جلوگیری می‌کنند.

• سازگاری با محیط زیست و سمیت کم: بسیاری از مواد فروالکتریک مورد استفاده، مانند $(K,Na)NbO_3$ و $BaTiO_3$، بدون سرب هستند و به عنوان مواد سازگار با محیط زیست در نظر گرفته می‌شوند [۳۴].

• پایداری و قابلیت استفاده مجدد: این کاتالیست‌ها می‌توانند پایداری شیمیایی خوبی داشته و در چندین چرخه واکنش، بازدهی خود را حفظ کنند [۲۹،۳۳،۳۵]. فروالکتریک‌ها بر اساس ترکیب شیمیایی و کاتیون B در ساختار پروسکایت ABO_3، به سه دسته‌ی اصلی تیتانات‌ها (Titanates)، نیوبات‌ها (Niobates) و تانتالات‌ها (Tantalates) تقسیم می‌شوند. هر یک از این دسته‌ها ویژگی‌های بلوری، الکترونیکی و نوری متفاوتی دارند که بر عملکرد فتوکاتالیستی آنها اثرگذار است. برخی از ویژگی‌های فروالکتریک‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است [۲۹،۳۱،۳۶].

جدول ۲- انواع فروالکتریک‌ها و ویژگی‌های آنها [۲۹،۳۱،۳۶].

Table 2- Types of ferroelectrics and their characteristics

فروالکتریک	نام ترکیب	شکاف انرژی(eV)	قطبش ($\mu C/cm^2$)	نقطه کوری (°C)	ویژگی‌ها و مزایا	محدودیت‌ها
تیتانات‌ها$(ATiO_3)$ *	$BaTiO_3$ $PbTiO_3$	۳/۲≈	۲۶	۱۲۰	قطبش مناسب، شناخته‌شده‌ترین سیستم فروالکتریک، فعالیت UV	شکاف انرژی وسیع، نیاز به اصلاح برای نور مرئی، از بین رفتن خاصیت در نانوذرات بسیار کوچک
نیوبات‌ها$(ANbO_3)$ **	$LiNbO_3$ $KNbO_3$ $AgNbO_3$	۳/۲≈	۵۲–۷۸	تا ۱۲۱۰	پایداری بالا، غیرسمی، مناسب برای PEC	محدودیت جذب در نور مرئی
تانتالات‌ها$(ATaO_3)$ ***	$AgTaO_3$ $NaTaO_3$	۳/۶–۴/۷	متغیر	بالا	شکاف انرژی قابل تنظیم، عملکرد مناسب در واکنش‌های شکافت آب	باز هم عمدتاً فعال در UV ، نیازمند مهندسی بیشتر

* A= Ba, Pb, Sn
**A = Li, K, Na, Ag
***A = Li, K, Na, Ag

در میان گروه‌های مختلف فروالکتریک‌ها، تیتانات‌ها به دلیل ساختار ساده پروسکایتی، پایداری شیمیایی بالا و امکان اصلاح ساختاری گسترده، بیشترین توجه را در زمینه فتوکاتالیز به خود جلب کرده‌اند. در این گروه، $BaTiO_3$ به عنوان یکی از پرکاربردترین و شناخته‌شده‌ترین ترکیبات فروالکتریک مطرح است. $BaTiO_3$ یک نیمه هادی فروالکتریک با ساختار پروسکایتی است که به دلیل پایداری شیمیایی بالا، غیرسمی بودن، هزینه پایین و خواص فروالکتریک و دی‌الکتریک منحصر به فرد به طور گسترده در کاربردهای فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۴]. این ماده به ویژه به دلیل وجود میدان الکتریکی درونی ناشی از قطبش خود بخودی، در جداسازی الکترون– حفره‌های فتو تولید شده عملکرد بسیار مناسبی دارد و می‌تواند بازدهی فرآیندهای تخریب آلاینده‌ها را نسبت به بسیاری از نیمه هادی‌های مرسوم (مانند TiO_2) افزایش دهد. کاربردهای بالقوه آن شامل تخریب رنگ‌ها و داروهای آلی، شکافت آب برای تولید هیدروژن و از بین بردن باکتری‌هاست [۳۷،۳۸]. با توجه به اهمیت این ترکیب فروالکتریک در کاربردهای فتوکاتالیستی، در ادامه به بررسی ساختار و کارایی پیزوفتوکاتالیستی $BaTiO_3$ بر حذف آلاینده‌های نو ظهور پرداخته خواهد شد.

باریم تیتانات ($BaTiO_3$)

ساختار و ویژگی‌های $BaTiO_3$

ترکیب $BaTiO_3$ نخستین‌بار در دهه‌ی ۱۹۴۰ میلادی در ایالات متحده، روسیه و ژاپن شناسایی شد و وجود خاصیت فروالکتریک آن توسط Von Hippel و Wul و Goldman به اثبات رسید. این ترکیب به دلیل پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن، هزینه‌ی پایین و در دسترس بودن در اشکال و اندازه‌های گوناگون، یکی از شناخته‌شده‌ترین فروالکتریک‌ها در حوزه‌ی نانوفناوری و فتوکاتالیز محسوب می‌شود. $BaTiO_3$ یک نیمه هادی پیزوالکتریک و بدون سرب است که به دلیل ویژگی‌های فیزیکی، ساختاری و الکترونیکی منحصر به فرد، توجه گسترده‌ای در زمینه‌ی فرایندهای فتوکاتالیستی و سایر کاربردهای انرژی و محیط زیستی به خود جلب کرده است [۳۹،۴۰].

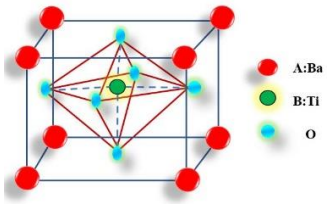
$BaTiO_3$ دارای ساختار پروسکایتی ABO_3 است که در آن Ba در موقعیت A، Ti در موقعیت B و اکسیژن در گوشه‌های ساختار قرار می‌گیرد (شکل ۱–آ). هر اتم Ti با شش اتم اکسیژن احاطه شده و یک

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

واحد اکتاهدرال [TiO_6] را تشکیل می‌دهد، در حالی که Ba با ۱۲ اتم اکسیژن هماهنگ است و واحد [BaO_{12}] را می‌سازد. این ترکیب چندین فاز بلوری شامل مکعبی (Pm_3m)، چهارگوش(P_4mm) ، ارتورومبیک (Amm_2)و رومبوهدرال (R_3m) را نشان می‌دهد. یکی از ویژگی‌های مهم $BaTiO_3$ وجود گذارهای فازی دمایی است: در دمای بالاتر از ۳۲۰ کلوین در فاز مکعبی قرار دارد که خاصیت فروالکتریک ندارد. با کاهش دما به ۳۲۰ کلوین، گذار به فاز چهارگوش فروالکتریک رخ می‌دهد، سپس در ۲۸۰ کلوین به فاز ارتورومبیک و در نهایت در ۲۴۰ کلوین به فاز رومبوهدرال تبدیل می‌شود. تغییر فازها ناشی از جابه‌جایی کاتیون Tiاز مرکز اکتاهدرال و به دنبال آن تغییر توزیع چگالی الکترونی است. این جابه‌جایی باعث القای میدان الکتریکی درونی در ساختار می‌شود که یکی از عوامل کلیدی در بهبود کارایی فتوکاتالیستی این ماده است [۴۰،۴۱]. ساختار نواری $BaTiO_3$ از برهم‌کنش اوربیتال‌های Ti و O ناشی می‌شود. در همه‌ی پلی‌مورف‌ها، بیشینه‌ی نوار ظرفیت (VB) اغلب از اوربیتال‌های 2p اکسیژن تشکیل شده و کمینه‌ی نوار رسانش (CB)ناشی از اوربیتال‌های 3d تیتانیوم است. در ساختار مکعبی، تمامی اوربیتال‌های 3d تیتانیوم (3dxy, 3dyz, 3dzx, 3dz2, 3dx2-y2) نقش دارند، در حالی که در ساختارهای چهارگوش، ارتورومبیک و رومبوهدرال، سهم غالب با اوربیتال‌های 3dz2 و 3dxy است. مقدار شکاف انرژی برای $BaTiO_3$ حدود ۳ تا ۳٫۲ الکترون ولت است که باعث می‌شود این ماده عمدتاً در ناحیه‌ی فرابنفش فعال باشد. با این حال، ساختار نواری مناسب و موقعیت مناسب CB و VB نسبت به پتانسیل واکنش‌های اکسایش- کاهش، آن را برای کاربردهای فتوکاتالیز بسیار مناسب می‌کند [۴۰،۴۲]. یکی از مشخصه‌های منحصر به فرد $BaTiO_3$، عدم تقارن مرکزی (Non-centrosymmetric) در ساختار آن در فازهای فروالکتریک است. این ویژگی منجر به شکل‌گیری میدان الکتریکی قطبشی درونی می‌شود که جهت آن از ناحیه بار منفی (C- domain) به ناحیه بار مثبت (C+ domain) است. این میدان الکتریکی درونی، در هنگام تابش نور به ماده، موجب جداسازی مؤثر حامل‌های بار فتو تولید شده می‌شود. به عبارت دیگر، الکترون‌ها و حفره‌ها به طور طبیعی به سمت نواحی مخالف در ساختار حرکت می‌کنند و این امر احتمال باز ترکیب آنها را به طور چشمگیری کاهش می‌دهد. نتایج تجربی نشان داده‌اند که فاز چهارگوش فروالکتریک $BaTiO_3$ نسبت به فاز مکعبی غیر فروالکتریک، بازده فتوکاتالیستی حدود سه برابر بیشتر دارد. همچنین این ماده دارای ثابت دی‌الکتریک بالا و اتلاف دی‌الکتریک پایین است که در انتقال مؤثر بارها نقش مهمی ایفا می‌کند [۴۰،۴۳،۴۴]. شکل ۱ (ب)، موقعیت مواد پیزوالکتریک، پیروالکتریک و فروالکتریک را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد به طور پیش‌فرض، همه‌ی مواد فروالکتریک همزمان پیروالکتریک و پیزوالکتریک نیز هستند [۴۲]. هنگامی که مواد پیزوالکتریک با خواص فروالکتریک به عنوان فتوکاتالیست به کار گرفته می‌شوند یا با سایر فتوکاتالیست‌ها ترکیب می‌شوند، میدان الکتریکی درونی در مجاورت ماده پیزوالکتریک، به فرآیند جداسازی حامل‌های بار کمک می‌کند. $BaTiO_3$ نیز یک فروالکتریک با خاصیت پیزوالکتریک می‌باشد که در گروه سرامیک‌های پیزوالکتریک مصنوعی قراردارد. این فتوکاتالیست فروالکتریک، تحت تحریک مکانیکی (امواج اولتراسوند و همزن) قطبش پیزوالکتریک موقتی تولید می‌کند که منجر به جداشدن و توزیع بارهای الکترون- حفره در سطح ساختار می‌شود. این پیزوالکتریک باعث رانش الکترون‌ها به سمت سطح می‌گردد و انتقال بار را تسهیل می‌کند؛ شواهد تجربی شامل افزایش جریان گذرا در حضور تنش مکانیکی و کاهش نیم‌دایره در طیف امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای نانو سیم‌هاست که نشان‌دهنده کارایی بالاتر انتقال حامل و هدایت الکترون بهتر است [۳۰،۴۵،۴۶].



(ب)



(آ)

شکل ۱- (آ): ساختار پروسکایتی باریم تیتانات، (ب): رابطه بین ترکیبات پیزوالکتریک، پیروالکتریک و فروالکتریک

Figure 1- (a) Perovskite structure of $BaTiO_3$, (b) relationship between piezoelectric, pyroelectric, and ferroelectric materials

روش‌های سنتز $BaTiO_3$

انتخاب روش سنتز، یکی از عوامل تعیین‌کننده در ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و عملکرد فتوکاتالیستی باریم تیتانات محسوب می‌شود. این ماده با ساختار پروسکایتی (ABO_3) به دلیل خواص فروالکتریک، پیزوالکتریک و فتوکاتالیستی خود توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. با این حال، عملکرد آن به شدت به فاز بلوری، اندازه ذرات، مورفولوژی، میزان تخلخل و خلوص ساختار وابسته است که همگی

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

مستقیما از مسیر سنتز و شرایط فرآیندی ناشی می‌شوند [۲۹]. روش‌های متنوعی برای تهیه $BaTiO_3$ به‌کار گرفته شده‌اند؛ از جمله روش‌های حالت جامد، سل-ژل، هیدروترمال، سولووترمال، هم رسوبی و سنتز با کمک مایکروویو می‌باشد. هر یک از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. به عنوان نمونه، روش هیدروترمال به دلیل کنترل‌پذیری عالی بر اندازه و مورفولوژی و تولید فازهای بلوری خالص در دمای پایین، یکی از پرکاربردترین مسیرها در مقیاس نانو به شمار می‌رود؛ در حالی که روش سل- ژل با توزیع یکنواخت عناصر و قابلیت داپینگ، برای تولید کامپوزیت‌های اصلاح شده مناسب‌تر است [۱۲،۴۱]. در مقابل، روش‌های حالت جامد و هم‌رسوبی به علت سادگی و هزینه‌ی کمتر، برای تولید انبوه مقرون به صرفه‌اند، ولی یکنواختی ساختار و کنترل فاز در آنها محدود است [۴۱،۴۳]. در جدول ۳، مقایسه‌ای جامع از روش‌های مختلف سنتز باریم تیتانات ارائه شده است که شامل دما و شرایط واکنش، مزایا، معایب و مورفولوژی‌های غالب در هر روش است. این مقایسه می‌تواند به انتخاب مسیر بهینه برای سنتز فتوکاتالیست‌های $BaTiO_3$ با کارایی بالا در کاربردهای محیط زیستی کمک کند [۴۴،۴۷،۴۱-۵۳].

جدول ۳- مقایسه روش‌های مختلف سنتز $BaTiO_3$ و ویژگی های حاصل از آن‌ها [۴۱ ,۴۴ ,۴۷-۵۳]

Table 3- Comparison of different synthesis methods of $BaTiO_3$ and the resulting characteristics

روش سنتز	دما و شرایط واکنش	مزایا	معایب	مورفولوژی رایج
هیدرو ترمال	۱۰۰-۱۸۰ °C، ۲۴-۷۲ ساعت، محیط قلیایی (NaOH 5 M)	کنترل دقیق اندازه و شکل ذرات، ایجاد نانوساختارهای یکنواخت (مکعبی یا کروی)، راندمان بالای تخریب در نور مرئی و UV	نیاز به زمان طولانی واکنش، احتمال تجمع ذرات	نانوذرات مکعبی، کروی و نامنظم، نانوشش‌ضلعی، نانوپودر
سُل- ژل	۷۰۰-۸۰۰ °C برای کلسیناسیون	توزیع یکنواخت عناصر، کنترل دقیق استوکیومتری، مناسب برای دوپینگ فلزی و ترکیبات پلاسمونیک	نیاز به حرارت بالا برای بلورینگی کامل، امکان ایجاد ناخالصی‌های سطحی	ذرات نامنظم، توده‌ای، میکروکلاستر
هم رسوبی	۱۰۰-۱۵۰ °C، pH کنترل شده	فرایند ساده، اقتصادی، مناسب برای تولید انبوه	کریستالینیتی پایین، نیاز به عملیات حرارتی پسین، کنترل محدود بر مورفولوژی	خوشه مرجانی‌شکل یا نامنظم
سنتز با کمک مایکروویو	۱۵۰-۲۰۰ °C، زمان کوتاه (≥۲ ساعت)	سرعت بالا، یکنواختی حرارتی عالی، رشد بلور سریع	کنترل دشوار اندازه در مقیاس نانو، احتمال تشکیل نقاط داغ	نانوذرات کروی و نامنظم
سولووترمال	۱۶۰-۲۰۰ °C، در حلال‌های آلی (اتانول، DMF)	تولید نانوساختارهای متخلخل با سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی عالی	هزینه حلال‌ها بالا، کنترل دشوار استوکیومتری	میکروکره متخلخل و نانوصفحه
تبدیل ژل به فاز بلوری	۶۰۰-۷۰۰ °C محیط آبی	ساخت ساده، مناسب برای واکنش‌های فنتون و اکسایش	ساختار ناهمگن، کارایی کمتر در نور مرئی	نانوذرات نامنظم

راهکارهای بهبود عملکرد فتوکاتالیستی باریم تیتانات

چالش‌های اصلی در استفاده از $BaTiO_3$ به عنوان فتوکاتالیست عبارت‌اند از شکاف انرژی وسیع (۳/۱-۳/۳ eV) که باعث محدودیت پاسخ به طیف مرئی می‌شود و باز ترکیب سریع حامل‌های بار که بازده عملیاتی را کاهش می‌دهد [۴۱]. هر راهکار بهینه‌سازی در پژوهش‌های اخیر یا با هدف گسترش طیف جذب، یا کاهش باز ترکیب و/ یا افزایش تعداد سایت‌های واکنش‌پذیر سطحی طراحی شده است که در ادامه به آنها می‌پردازیم.

کنترل مورفولوژی و اندازه ذرات

تنظیم اندازه و شکل (نانو مکعب، نانو ورقه، میکرو کره متخلخل، cuboid/VLD) می‌تواند شکاف انرژی و چگالی نقاط نزدیک سطح (surface disorder, Ti-rich nonstoichiometry) را تغییر دهد و به جذب نور مرئی و افزایش کارایی کمک کند. مطالعات هیدروترمال که موجب ایجاد cuboid (VLD) شده‌اند، عملکرد فتوالکتریکی و فتوکاتالیستی برتر گزارش کرده‌اند [۴۹]، کنترل پارامتر زمان واکنش برای دست‌یابی به مورفولوژی مطلوب اهمیت ویژه‌ای دارد. باید توجه داشت که جلوگیری از آگلومراسیون و یافتن شرایط پیش‌ماده/pH/زمان/توان میکروویو بهینه برای حفظ سطح ویژه بالا ضروری است [۵۴،۵۵].

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

داپینگ فلزی و غیر فلزی

داپینگ با یون‌های گذار (Cu, Cr, W، Nb و غیره) یا نیتروژن/ فلور/ کربن می‌تواند شکاف انرژی را کاهش دهد، مراکز نقص (oxygen vacancies) ایجاد کند و جذب در طیف مرئی را بهبود بخشد. با این حال، اثر داپینگ وابسته به غلظت، محل جایگزینی و اندازه‌ی یون دوپانت است؛ داپینگ نامناسب ممکن است سطح حامل‌های گرفتار را افزایش دهد و عملکرد را تضعیف کند [۴۰،۵۶،۵۷].

بارگذاری پلاسمونیک (نانوذرات فلزی)

بارگذاری Ag یا Au (به ویژه Ag) روی سطح $BaTiO_3$ از طریق اثر پلاسمون سطحی (Surface Plasmon Resonance: SRP) جذب نور مرئی را تقویت و با ایجاد مانع شاتکی یا لایه Stern به جداسازی حامل‌ها کمک می‌کند. مطالعات مروری نشان می‌دهند $Ag\text{-}BaTiO_3$ اغلب عملکرد بهتری نسبت به Au-BaTiO3 نشان می‌دهد (افزایش VL absorption، band bending، افزایش طول عمر حامل‌ها). اما هزینه و پایداری (photo-corrosion) باید مدنظر باشد [۵۸،۵۹].

ساخت اتصال ناهمگن (Heterojunction) و کامپوزیت‌ها (Type-II, Z-scheme)

تشکیل اتصال ناهمگن با نیمه رساناهای پاسخگو به نور مرئی (g-C_3N_4، In_2S_3، $CuBi_2O_4$ و ...)، یا آرایش‌های Z-scheme، انتقال بار و تفکیک فضایی الکترون- حفره را به طور چشمگیری بهبود می‌بخشد؛ $BaTiO_3$ به عنوان یک فروالکتریک می‌تواند با ایجاد میدان‌های داخلی قطبی، راندمان جابجایی بار را افزایش دهد [۲۹،۶۰،۶۱].

ایجاد نقص‌ها و جاهای خالی اکسیژن (O-vacancies: OVs)

وکینسی‌ها می‌توانند سطح انرژی‌ها را تعدیل، مراکز جذب نور را افزایش و مسیرهای یونیزاسیون میان حالت‌ها فراهم کنند؛ در برخی گزارش‌ها Ti-rich nonstoichiometry و surface disorder کاهش شکاف انرژی و افزایش فعالیت را توضیح می‌دهد، اما کنترل مقدار نقص برای جلوگیری از مراکز تله‌دهی ضروری است [۱۲،۲۹].

کمک- کاتالیست‌ها و اصلاح سطحی

افزودن کمک-کاتالیست (Co-catalyst) احیا/ اکسید (مانند MnOx، فلزات غیر نجیب، یا نقاط کربنی) می‌تواند مسیرهای اکسایش- کاهش مکمل ایجاد و مهاجرت بار را تسریع کند؛ ترکیب‌های دوکاتالیستی (مثلاً $Ag/BaTiO_3/MnOx$) گزارش شده که هم‌زمان اکسایش و کاهش را بهینه می‌کنند [۱۲].

بهره‌گیری از خواص فروالکتریک و پیزو-فتوکاتالیسیتی

قطبش خودبه‌خودی $BaTiO_3$ میدان‌های داخلی ایجاد می‌کند که حامل‌ها را به صورت فضایی جدا می‌سازند؛ استفاده هم زمان از تاثیرات فروالکتریک و رزونانس پلاسمون سطحی یا اتصال ناهمگن می‌تواند بازده را به طور قابل توجهی افزایش دهد. با این وجود، مکانیزم دقیق وابسته به جهت‌گیری قطبش و انحنا در نوار انرژی (Band Bending) هنوز نیازمند مطالعات تجربی و محاسبات نظری است [۱۲].

بهینه‌سازی مسیر سنتز و پارامترهای عملیاتی

انتخاب روش سنتز (هیدروترمال، سالووترمال، سل- ژل، میکروویو و ...)، دمای کلسینه‌سازی، نسبت پیش‌ماده، pH و زمان واکنش باید به دقت تنظیم شود تا جمع‌شدگی ذرات کاهش یابد و فاز تتراگونال مطلوب ایجاد گردد؛ گزارش‌ها نشان می‌دهند که فاز تتراگونال عملکرد فتوکاتالیستی بهتری نسبت به فاز مکعبی دارد [۱۲،۴۱].

محدودیت‌ها و چالش‌های فرایند

با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در توسعه و اصلاح فتوکاتالیست‌های باریم تیتانات، چالش‌ها و محدودیت‌های متعددی همچنان مانع بهره‌برداری کامل از ظرفیت این ماده در تصفیه پساب‌های واقعی هستند. یکی از مهم‌ترین چالش‌ها، ابهام در مکانیزم قطبش فروالکتریک و نقش آن در جداسازی حامل‌های بار نوری است. اگر چه مشخص شده است که میدان‌های قطبی در $BaTiO_3$ موجب انتقال جهت‌دار الکترون‌ها و حفره‌ها و در نتیجه کاهش باز ترکیب می‌شوند، اما ماهیت دقیق این اثر هنوز به طور کامل درک نشده است [۴۰،۴۱،۶۲]. مطالعات آینده باید با استفاده از روش‌های پیشرفته مانند میکروسکوپ نیروی کلوینی (KPFM)، طیف‌سنجی نسل دوم هارمونیک (SHG) و محاسبات نظری (DFT) رابطه‌ی بین جهت‌گیری قطبش و بازده فتوکاتالیستی را روشن کنند [۴۰،۶۳]. از سوی دیگر، تنها دو فاز بلوری تتراگونال و مکعبی در کاربردهای فتوکاتالیستی بررسی شده‌اند، در حالی که تأثیر فازهای دیگر مانند ارتورومبیک یا رده‌های دفرمه شده بر فعالیت نوری هنوز ناشناخته است. همچنین، به علت شکاف انرژی وسیع (حدود ۳،۲ eV) استفاده از طیف مرئی خورشید محدود است و لازم است از طریق کنترل اندازه، مورفولوژی و داپینگ، جذب نور مرئی افزایش یابد. در سطح ساختاری، عدم تطابق گزارش‌ها درباره‌ی ترازهای نوار ظرفیت (VB) و رسانش (CB) در مقالات مختلف، تفسیر مقایسه‌ای نتایج را دشوار کرده است [۶۳،۶۴]. بنابراین تعیین دقیق موقعیت‌های VB و CB با استفاده از روش‌های تجربی (XPS,UPS) و محاسبات نظری ضروری است [۴۵]. پدیده‌ی تجمع ذرات (agglomeration) نیز مانعی اساسی برای عملکرد محسوب می‌شود که باید با کنترل دقیق غلظت پیش‌ماده‌ها، pH و شرایط سنتز رفع گردد. علاوه‌براین، بسیاری از تلاش‌های دوپینگ فلزی و غیرفلزی نتوانسته‌اند افزایش قابل‌توجهی در کارایی ایجاد کنند؛ چراکه تله انداختن حامل‌های بار در ترازهای میانی هنوز به‌درستی درک نشده است [۶۵]. در همین راستا، بهینه‌سازی اندازه، غلظت و روش درون‌نشانی دوپانت‌ها به ویژه برای کاتالیست‌های پلاسمونیک (Ag, Au) اهمیت زیادی دارد؛ زیرا اثر SPR و نحوه‌ی

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

انتقال بار میان نانوذرات فلزی و سطح $BaTiO_3$ هنوز به صورت جامع مدل‌سازی نشده است [۶۴،۶۶].

از نظر طراحی کامپوزیت‌ها، بسیاری از اتصال ناهمگن‌های نوع II عملکرد ضعیفی در نور مرئی نشان داده‌اند، در حالی که آرایش‌های Z-scheme نسل دوم و سه‌تایی امیدبخش‌تر به نظر می‌رسند. با این حال، ساخت ساختارهای پایدار با تماس مؤثر بین اجزاء و جلوگیری از بازترکیب میان‌فازی همچنان از چالش‌های کلیدی محسوب می‌شود. از دید کاربردی، اغلب مطالعات بر روی رنگ‌های آلی مانند RhB و MB متمرکز بوده‌اند و ارزیابی عملکرد $BaTiO_3$ در برابر آلاینده‌های بی‌رنگ، دارویی و آفت‌کش‌ها بسیار محدود است [۴۱،۶۵،۶۷].

حذف آلاینده‌های نو ظهور از آب با فتوکاتالیست‌های مبتنی بر $BaTiO_3$

مواد فروالکتریک با ساختار پروسکایت از جمله $BaTiO_3$ به دلیل قطبش خود به خودی و ایجاد میدان الکتریکی داخلی تحت تابش نور و تنش مکانیکی، از باز ترکیب سریع جفت‌های الکترون- حفره جلوگیری می‌کنند. این هم‌افزایی منجر به افزایش طول عمر حامل‌های بار و در نتیجه تولید بیشتر گونه‌های فعال اکسیژن (مانند رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکسید و اکسیژن منفرد) می‌شود که قادر به تخریب طیف وسیعی از آلاینده‌های نوظهور از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها، رنگ‌های صنعتی و داروها هستند. در این مطالعه، عملکرد نمونه‌های مختلف مبتنی بر $BaTiO_3$ در حذف آلاینده‌های نو ظهور بررسی و در جدول ۴، گزارش شده است. برای درک بهتر سازوکار، نتایج در سه دسته اصلی تحلیل می‌شوند:

- نقش مهندسی نقص و جای خالی اکسیژن: نتایج نشان داد که ایجاد حفره‌های اکسیژن سطحی در $BaTiO_3$ دارای اثر دوگانه است. از یک سو، OVs با ایجاد ترازهای میانی انرژی، جذب نور مرئی را افزایش داده و به عنوان مراکز گیراندازی الکترون، بازترکیب بار را کاهش می‌دهند که منجر به افزایش ۳/۵ برابری فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود از سوی دیگر، OVs باعث کاهش فاز تتراگونال و در نتیجه تضعیف خاصیت پیزوالکتریک می‌شوند که منجر به افت ۱/۵ برابری فعالیت پیزوکاتالیستی می‌گردد. با این وجود، در فرآیند ترکیبی پیزو- فتوکاتالیست، اثر مثبت OVs بر فرایند غالب شده و راندمان تخریب رنگ‌های رودامین B و متیلن بلو از ۸۱٪ به حدود ۹۵٪ افزایش می‌یابد [۶۸].

- پیزوفتوکاتالیست‌های اتصال ناهمگن: تشکیل اتصال ناهمگن با نیمه هادی‌های دارای شکاف انرژی باریک، راهبردی موثر برای بهره‌گیری همزمان از نور مرئی و ارتعاشات مکانیکی است. برای نمونه، اتصال ناهمگن S-Scheme 15% $AgVO_3/BaTiO_3$ با شکاف انرژی ۲/۶۳ الکترون ولت، تحت تأثیر همزن مغناطیسی (منبع تنش مکانیکی) و نور مرئی، توانست در مدت تنها ۶۰ دقیقه، آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را به طور کامل (۱۰۰ ٪) تخریب کند [۶۹]. در مقابل، اتصال ناهمگن دوگانه $BaTiO_3/BiVO_4/g\text{-}C_3N_4$ در غیاب تنش مکانیکی و تنها با نور UV، برای تخریب ۹۱/۵ ٪ از متیل اورانژ، ۱۸۰ دقیقه زمان نیاز داشته است [۷۰]. این مقایسه به وضوح نشان می‌دهد که اعمال میدان پیزوالکتریک، سینتیک حذف آلاینده را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد. براساس سایر مطالعات، اتصال ناهمگن های S-Scheme (مانند $BaTiO_3/ZnO$ و $AgVO_3/BaTiO_3$) اگر چه شکاف انرژی را کاهش می‌دهند، اما همچنان در نور UV عملکرد بهتری دارند. در نمونه $BaTiO_3$/10% ZnO ، علی رغم کاهش شکاف انرژی به ۲/۱ eV، راندمان تخریب در نور UV (۹۹/۶ ٪) به مراتب بیشتر از نور مرئی (۲۹٪) می‌باشد که نشان دهنده‌ی توان بالای لامپ UV و ماهیت غالب فرآیند فوتوکاتالیستی در این ناحیه می‌باشد [۷۱]. در مقابل، پیزوکاتالیست اصلاح شده $BaTiO_3$ با استفاده از مهندسی مرز فازی (Rhombohedral-Orthorhombic) و بدون نیاز به نور، راندمان تخریب ۹۷/۲ ٪ برای رودامین B در ۶۰ دقیقه با امواج فراصوت به دست آورده است [۷۲،۷۳].

- سیستم‌های فعال‌سازی پراکسیمونوسولفات (PMS): ترکیب کاتالیست‌های مبتنی بر $BaTiO_3$ با پراکسیمونوسولفات (PMS) یک استراتژی اکسیداسیون پیشرفته کارآمد است. در این میان، دوپینگ فلز کبالت (Co) در ساختار $BaTiO_3$ یا ایجاد چرخه ردوکس Co^{2+}/Co^{3+} و تغییر ساختار الکترونی، منجر به فعال‌سازی بسیار موثر PMS می‌شود [۷۴]. نمونه 3.5% Co-BTO در حضور نور خورشید و PMS، قادر به حذف ۹۵/۳٪ کاربامازپین از محلول آبی بود. در مطالعه‌ای دیگر، Wei و همکاران، با طراحی یک راکتور لوله‌ای و استفاده از جریان آب به عنوان منبع انرژی مکانیکی تجدیدپذیر و در حضور نانومیله‌های $CoTiO_3/BaTiO_3$، گزارش دادند بدون مصرف انرژی الکتریکی اضافی، آلاینده بربرین با راندمان ۱۰۰٪ و در زمان واکنش ۳۰ دقیقه توسط این فرایند حذف شده است. این روش پایدار و کم هزینه، پتانسیل بالایی برای کاربردهای عملی دارد [۷۵]. به طور کلی، نتایج مطالعات نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیست‌های $BaTiO_3$ به نوع آلاینده و شرایط عملیاتی بستگی دارد. برای حذف سریع آلاینده‌های دارویی، سیستم‌های ترکیبی پیزوفتوکاتالیست با اتصال ناهمگن S-Scheme و یا سیستم‌های فعال‌سازی PMS با جریان آب، بهترین عملکرد را دارند. همچنین، مهندسی نقص و به ویژه حفره‌های اکسیژن، ابزاری دو لبه است که باید با دقت در طراحی کاتالیست‌های نسل آینده مورد توجه قرار گیرد.

چشم‌انداز فرایند برای کاربرد عملی $BaTiO_3$

در دهه‌ی اخیر، نیمه رساناهای فروالکتریک فتوکاتالیستی مانند $BaTiO_3$ به عنوان نسل نوینی از مواد کارآمد در حذف آلاینده‌های نوظهور مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند. این ترکیبات با بهره‌گیری از قطبش خود به خودی و میدان‌های داخلی دائمی قادرند، جداسازی حامل‌های بار نوری را بهبود داده و نرخ بازترکیب الکترون– حفره را

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

کاهش دهند که در نهایت منجر به افزایش راندمان فتوکاتالیستی می‌شود [۴۰،۴۱]. با وجود این دستاوردها، انتقال این فناوری از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی با موانع فنی متعددی رو به رو است. یکی از چالش‌های اساسی در کاربرد عملی این مواد، پایداری عملکرد در محیط‌های واقعی فاضلاب که حاوی ترکیبات پیچیده آلی و معدنی و یون‌های مزاحم می‌باشند و دارای تغییرات pH بوده که می‌توانند قطبش فروالکتریک را تضعیف یا سایت‌های فعال سطحی را غیرفعال کنند [۴۰]. در این راستا، توسعه‌ی کامپوزیت‌های چند جزئی (Z-scheme، heterojunction و ternary systems) با ساختار پایدار و سطوح تماس بهینه می‌تواند به حفظ فعالیت و کاهش تخریب ساختاری کمک کند. از سوی دیگر، شکاف انرژی وسیع بیشتر فروالکتریک‌ها، مانع استفاده‌ی مؤثر از نور مرئی خورشید است.

به همین دلیل، راهبردهایی مانند دوپینگ با عناصر فلزی (Nb، Cu، Ag) یا غیرفلزی (F، C، N)، ایجاد نقص اکسیژن کنترل شده و بارگذاری نانو ذرات پلاسمونیک برای بهبود جذب نور مرئی پیشنهاد شده‌اند. برای انتقال به مقیاس صنعتی، طراحی مهندسی راکتورهای نوری کارآمد ضرورت دارد [۴۰،۷۸]. راکتورهای جریان پیوسته و سیستم‌های غشایی فتوکاتالیستی با ترکیب $BaTiO_3$ در ساختار غشا، علاوه بر افزایش راندمان، امکان بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست را فراهم می‌کنند. همچنین، ترکیب فناوری فتوکاتالیز با فرآیندهای مکمل مانند الکتروشیمیایی، جذب سطحی و تصفیه‌ی بیولوژیکی، موجب توسعه‌ی سامانه‌های هیبریدی با بازده بالا در حذف آلاینده‌های پیچیده می‌شود [۴۰،۶۴].

جدول ۴- عملکرد نمونه‌های مختلف پیزو/فتوکاتالیست مبتنی بر $BaTiO_3$ در حذف آلاینده‌های نو ظهور

Table 4- Performance of various $BaTiO_3$-based piezo/photocatalyst samples in the removal of emerging contaminants

نام فتوکاتالیست	شکاف انرژی (eV)	نوع فرآیند	غلظت کاتالیست (g/L)	نام آلاینده	غلظت آلاینده (mg/L)	راندمان حذف (%)	منبع
$BaTiO_3$ اصلاح شده	۳/۲	پیزو فتوکاتالیست	۱	رودامین B	۱۰	۹۵	(۶۸)
3.5% Co- $BaTiO_3$	۳/۰۸	فتوکاتالیست + PMS	۰/۲	کاربامازپین	۲۰	۹۵/۳	(۷۴)
$BaTiO_3$/10% ZnO	۲/۱	فوتوکاتالیست	۰/۵	رودامین B	۱/۲	۹۹/۶	(۷۱)
15% $AgVO_3/BaTiO_3$	۲/۶۳	پیزوفتوکاتالیست	۲	تتراسایکلین	۲۰	۱۰۰	(۶۹)
$BaTiO_3$اصلاح شده	۳/۰۸	پیزوفتوکاتالیست	۱	رودامین B	۱۰	۹۷/۲۷	(۷۳)
$BaTiO_3/BiVO_4/g\text{-}C_3N_4$	۲/۴۱	فوتوکاتالیست	۱	متیل اورانژ تتراسایکلین	متیل اورانژ: ۳/۳ تتراسایکلین: ۸/۹	متیل اورانژ : ۹۱/۵ تتراسایکلین: ۸۸/۶	(۷۰)
$BaTiO_3$ اصلاح شده	۳/۲۱	پیزوفتوکاتالیست	۰/۵	ایندیگو کارمین	۱۰	٪ ۹۹/۰۲	(۷۶)
$CoTiO_3/BaTiO_3$	-	پیزوکاتالیست + PMS	۰/۱	بربرین	۲۰	٪ ۱۰۰	(۷۵)
$g\text{-}C_3N_4/BaTiO_3$	۲/۷	فوتوکاتالیست	۰/۸	کنگو رد	۲۰	٪ ۸۵	(۷۷)
$BaTiO_3$–1% MoS_2	۲/۵ –۳	پیزوکاتالیست	۰/۵	رودامین B	۵	٪ ۸۰	(۷۲)

در این میان، استفاده از اثر پیزو-فتوکاتالیستی (Piezo-photocatalysis) که در آن تحریک مکانیکی و نوری به طور همزمان انجام می‌گیرد، توانسته است جداسازی حامل‌های بار را به صورت چشمگیری بهبود دهد و حتی در نور کم نیز عملکرد مناسبی نشان دهد [۶۴]. از دیدگاه محیط زیستی، لازم است علاوه بر بررسی کاهش غلظت آلاینده، معدنی‌سازی کامل و شناسایی محصولات حدواسط نیز مورد ارزیابی قرار گیرد؛ زیرا بسیاری از ترکیبات میانی حاصل از تجزیه می‌توانند سمی‌تر از آلاینده‌ی اولیه باشند. برای این منظور، اندازه‌گیری پارامترهایی مانند کل کربن آلی (TOC)، آزمون‌های سمیت زیستی و شناسایی ترکیبات میانی با روش‌های LC–MS/MS و HPLC–QTOF انجام شده است. نتایج مطالعات نشان می دهد که سیستم‌های پیزوفتوکاتالیستی مبتنی بر $BaTiO_3$ به ویژه هنگامی که با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند فعال‌سازی PMS ترکیب می‌شوند، قادر به معدنی‌سازی کامل آلاینده‌ها و کاهش معنی‌دار سمیت هستند [۷۶،۷۴–۶۹]. افزون بر این، استانداردسازی شاخص‌های عملکرد شامل بازده کوانتومی (Quantum Yield)، انرژی مصرفی ویژه (EEO) و پایداری می‌تواند امکان مقایسه‌ی دقیق‌تر فناوری‌ها را فراهم آورد [۴۰،۷۹].

در چشم‌انداز آینده، توسعه‌ی مواد فروالکتریک هوشمند چند کاره با قابلیت پاسخ‌گویی به نور مرئی، میدان مکانیکی و میدان الکتریکی، همراه با پایداری بالا در محیط‌های واقعی، مسیر اصلی پیشرفت این فناوری است. هم‌افزایی بین مدل‌سازی نظری (DFT)، طراحی نانو ساختارهای بهینه و راکتورهای نوری مقیاس‌پذیر می‌تواند انتقال دانش

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

از سطح پژوهش به کاربرد صنعتی را تسریع کند. در نهایت، نیمه رساناهای فروالکتریک می‌توانند نقشی کلیدی در توسعه‌ی فناوری‌های تصفیه‌ی پایدار، کم مصرف و دوستدار محیط زیست ایفا کنند که در راستای اهداف توسعه‌ی پایدار جهانی قرار دارد [۶۴،۷۹،۸۰].

نتیجه‌گیری

نیمه رساناهای فروالکتریک فتوکاتالیستی، نسل جدیدی از مواد چند کاربردی هستند که با ترکیب ویژگی‌های الکتریکی، نوری و پیزوالکتریکی، مسیر تازه‌ای در فناوری‌های تصفیه آب و محیط زیست گشوده‌اند. در میان این ترکیبات، باریم تیتانات ($BaTiO_3$) به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد پروسکایتی، عملکرد چشمگیری در حذف آلاینده‌های نو ظهور از خود نشان داده است. ویژگی فروالکتریک ذاتی $BaTiO_3$ موجب ایجاد میدان داخلی و قطبش پایدار می‌شود که به تفکیک الکترون‌ها و حفره‌ها و جلوگیری از بازترکیب آنها کمک می‌کند. علاوه بر این، خاصیت پیزوالکتریک آن امکان فعال‌سازی مکانیکی از طریق امواج اولتراسوند یا ارتعاش را فراهم می‌سازد و در نتیجه تولید بارهای سطحی و گونه‌های اکسیدکننده‌ی فعال تسهیل می‌گردد. از سوی دیگر، ترکیب خواص فروالکتریک با فرآیندهای فتوکاتالیستی، به ایجاد پدیده‌ی پیزوفتوکاتالیز منجر شده است که در آن اعمال هم‌زمان تحریک نوری و مکانیکی، بهره‌وری تجزیه آلاینده‌ها را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. در سیستم‌های $BaTiO_3$، این فرآیند قادر است گونه‌های واکنشگر اکسیژن نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل($^{\bullet}OH$)، سولفات ($SO4^{\bullet-}$) و سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) را تولید کرده و موجب تجزیه‌ی ترکیبات مقاوم دارویی، رنگ‌های آلی و ترکیبات آنتی‌بیوتیکی شود. با وجود پیشرفت‌های چشمگیر، چند چالش اساسی باقی مانده است. نخست، شکاف انرژی نسبتاً بالای $BaTiO_3$ (۳٫۲ eV) جذب نور مرئی را محدود می‌کند، که نیاز به اصلاح نوری از طریق داپینگ با فلزات واسطه، ترکیب با گرافن یا نیمه رساناهای دارای شکاف انرژی کوچک را ایجاب می‌نماید. دوم، کنترل دقیق مورفولوژی و مهندسی ساختار (مانند نانوسیم‌ها و نانوصفحات) برای بهینه‌سازی قطبش سطحی و افزایش انتقال حامل‌ها ضروری است. همچنین، پایداری طولانی مدت در سیکل‌های متعدد و بررسی اثرات سمیت احتمالی محصولات تجزیه شده باید به صورت جامع ارزیابی شود. چشم‌انداز آینده این حوزه بر توسعه‌ی نیمه رساناهای فروالکتریک هیبریدی، کاتالیست‌های ناهمگن پایدار و سیستم‌های ترکیبی فتوپیزوکاتالیستی با بازده بالا متمرکز است. استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر مانند نور خورشید و تحریک مکانیکی کم انرژی (فشار یا امواج صوتی) در کنار طراحی مواد نانو ساختار با قطبش قابل تنظیم، می‌تواند راهکارهای سبز و پایدار برای تصفیه‌ی فاضلاب‌های پیچیده فراهم آورد. هنوز شکاف قابل توجهی بین تحقیقات بنیادی و کاربرد عملی وجود دارد. کاربرد این سیستم‌های پیزوفتوکاتالیستی برای تصفیه خانه‌های واقعی فاضلاب، نیازمند حل مسائل حیاتی مانند طراحی راکتور جریان پیوسته، پایداری مکانیکی طولانی مدت کاتالیست، تولید کارآمد انرژی تنش مکانیکی و جلوگیری از آبشویی کاتالیست و آلودگی ثانویه است. در نهایت، گسترش پژوهش‌ها از مقیاس آزمایشگاهی به سیستم‌های نیمه صنعتی، همراه با ارزیابی چرخه عمر و هزینه‌ی اقتصادی، مسیر تبدیل این فناوری نو ظهور به یک گزینه عملی در مدیریت آلودگی‌های نوین را هموار خواهد کرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با هدف بررسی گسترده در زمینه نقش فتوکاتالیست‌ها در حذف آلاینده‌های نو ظهور مصوب مرکز ملی مطالعات و همکاریهای علمی بین المللی در سال ۱۴۰۴ با کد ۴۰۳۰۰۲۵ انجام شده است. نویسندگان از افرادی که در انجام این مطالعه همکاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تضاد منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند هیچگونه تضاد یا تعارض منافعی ندارند.

تامین مالی مقاله

مقاله بدون حمایت مالی انجام شده است.

ملاحظات اخلاقی

در این مقاله تمامی اصول اخلاقی مرتبط با امانتداری در نقل قول، استناد دقیق به منابع، پرهیز از سوگیری در گزینش مقالات، و گزارش صادقانه یافته‌ها توسط پژوهشگران رعایت شده است.

مشارکت مولفین

ایده و طراحی مطالعه: سید غلامرضا موسوی، مینو کرباسی، مینا قهرچی

جمع‌آوری داده‌ها: مینو کرباسی، مینا قهرچی

تجزیه و تحلیل آماری و تفسیر داده‌ها: سید غلامرضا موسوی، مینو کرباسی

نگارش پیش‌نویس مقاله: مینا قهرچی

بازبینی مقاله از نظر محتوا علمی: سید غلامرضا موسوی، مینو کرباسی

استفاده از هوش مصنوعی

بدینوسیله اعلام می‌شود در تدوین مقاله از هوش مصنوعی استفاده نشده است.

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

References

1- Li X, Shen X, Jiang W, Xi Y, Li S. Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. Ecotoxicology and Environmental Safety 2024; 278:116420. Doi: 10. 1016/ j. ecoenv.2024.116420.

2- Wang F, Xiang L, Leung KSY, Elsner M, Zhang Y, Guo Y, et al. Emerging contaminants: A one health perspective. The Innovation 2024; 5(4):100612. Doi: 10. 1016/j.xinn.2024.100612.

3- Kye H, Kim J, Ju S, Lee J, Lim C, Yoon Y. Microplastics in water systems: A review of their impacts on the environment and their potential hazards. Heliyon 2023; 9(3): e14359. Doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e14359.

4- Larsson DJ, Flach CF. Antibiotic resistance in the environment. Nature Reviews Microbiology 2022; 20(5):257-69.

5- Chaturvedi P, Shukla P, Giri BS, Chowdhary P, Chandra R, Gupta P, et al. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. Environmental Research 2021; 194:110664. Doi: 10. 1016/ j. envres. 2020. 110664.

6- Kashi G, Nourieh N. Survey of acetaminophen removal from aqueous solution using peroxy electrochemical method. Journal of Health in the Field 2023; 10(3):1-10 (In Persian).

7- Sauvé S, Desrosiers M. A review of what is an emerging contaminant. Chemistry Central Journal 2014; 8(1):15. Doi: 10.1186/1752-153X-8-15.

8- Taheran M, Naghdi M, Brar SK, Verma M, Surampalli RY. Emerging contaminants: here today, there tomorrow!. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 2018; 10:122-26.

9- Saravanan A, Deivayanai V, Kumar PS, Rangasamy G, Hemavathy R, Harshana T, et al. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. Chemosphere 2022; 308:136524. Doi: 10. 1016/ j. chemosphere. 2022. 136524.

10- Naseri Z, Sadani M, Alavi SN. Mechanochemical destruction of fluoxetine in the presence of ammonium persulfate and magnesium oxide Journal of Health in the Field 2025; 13(2):1-13 (In Persian).

11- Bermúdez LA, Pascual JM, Martínez MdMM, Poyatos Capilla JM. Effectiveness of advanced oxidation processes in wastewater treatment: State of the art. Water 2021; 13(15):2094. Doi: 10.3390/w13152094.

12- Tufail A, Price WE, Hai FI. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes. Chemosphere. 2020; 260:127460. Doi: 10. 1016/ j. chemosphere. 2020. 127460.

13- Loeb SK, Alvarez PJ, Brame JA, Cates EL, Choi W, Crittenden J, et al. The technology horizon for photocatalytic water treatment: sunrise or sunset?. Environmental Science & Technology 2018; 53(6):2937–47.

14- Fattah-Alhosseini A, Sangarimotlagh Z, Karbasi M, Dikici B. Enhancing corrosion resistance in Mg–based alloys through MOF–incorporated coatings: A comprehensive review. Applied Surface Science Advances 2024; 21:100607. Doi: 10. 1016/ j. apsadv. 2024.100607.

15- Karim AV, Krishnan S, Shriwastav A. An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability. Journal of the Indian Chemical Society 2022; 99(6):100480. Doi: 10.1016/j.jics.2022.100480.

16- Jari Y, Najid N, Necibi MC, Gourich B, Vial C, Elhalil A, et al. A comprehensive review on TiO2-based heterogeneous photocatalytic technologies for emerging pollutants removal from water and wastewater: From engineering aspects to modeling approaches. Journal of Environmental Management 2025; 373:123703. Doi: 10. 1016/ j. jenvman. 2024. 123703.

17- Ostovar S, Moussavi G, Mohammadi S, Marin ML, Bosca F, Diego-Lopez A, et al. Rapid degradation of Omeprazole and highly effective inactivation of E. coli in the UVA-light photocatalytic process with Cu-doped in spinel-structured ɣAl2O3 as a stable catalyst. Chemical Engineering Journal 2024; 479:147536. Doi: 10.1016/j.cej.2023.147536.

18- Sewnet A, Abebe M, Asaithambi P, Alemayehu E. Visible-light-driven g-C3N4/TiO2 based heterojunction nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes in wastewater: A review. Air, Soil and Water Research 2022; 15:11786221221117266. Doi: 10. 1177/ 117862212211172.

19- Ge J, Zhang Y, Heo Y-J, Park S-J. Advanced design and synthesis of composite photocatalysts for the remediation of wastewater: A review. Catalysts 2019; 9(2):122. Doi: 10.3390/catal9020122.

20- Hassaan MA, El-Nemr MA, Elkatory MR, Ragab S, Niculescu VC, El Nemr A. Principles of photocatalysts and their different applications: A review. Topics in Current Chemistry 2023; 381(6):31. Doi: 10.1007/s41061-023-00444-7.

21- Khaloo ShS, Ghalkhani M, Sohooli E. Synthesis and application of TiO2/SiO2/rGO photocatalyst for photochemical degradation of erythromycin in aqueous solutions. Journal of Health in the Field 2021; 9(1):22-34 (In Persian).

22- Antonopoulou M, Kosma C, Albanis T, Konstantinou I. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. Science of the total environment 2021; 765:144163. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144163.

23- Mohebali H, Moussavi G, Karimi M, Giannakis S. Development of a magnetic Ce-Zr bimetallic MOF as an efficient catalytic ozonation mediator: preparation, characterization, and catalytic activity. Separation and Purification Technology 2023; 315:123670. Doi: 10.1016/j.seppur.2023.123670.

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

24- Panthi G, Park M. Approaches for enhancing the photocatalytic activities of barium titanate: A review. Journal of Energy Chemistry 2022; 73:160-88.

25- Wang D, Ying Y, Cai L, Cheng H, Giannakis S, Moussavi G, et al. Acid-engineered UiO-66 (Ce): From the limitations of concealed MOF sites to catalytic excellence for rapid atrazine degradation. Chemical Engineering Journal 2025: 163890. Doi: 10.1016/j.cej.2025.163890.

26- Bedia J, Muelas-Ramos V, Peñas-Garzón M, Gómez-Avilés A, Rodríguez JJ, Belver C. A review of photocatalytic water purification with metal organic frameworks. Catalysts 2019, 9(52). Doi:10.3390/catal9010052.

27- Nikoomanzari E, Karbasi M, Melo WC, Moris H, Babaei K, Giannakis S, et al. Impressive strides in antibacterial performance amelioration of Ti-based implants via plasma electrolytic oxidation (PEO): A review of the recent advancements. Chemical Engineering Journal 2022; 441:136003. Doi: 10.1016/j.cej.2022.136003.

28- Gunawan M, Zhou S, Gunawan D, Zhang Q, Hart JN, Amal R, et al. Ferroelectric materials as photoelectrocatalysts: photoelectrode design rationale and strategies. Journal of Materials Chemistry A 2025; 13(3):1612-40.

29- Yogamalar NR, Kalpana S, Senthil V, Chithambararaj A. Ferroelectrics for photocatalysis. In: Lin Z, Ye M, Wang M, editors. Multifunctional photocatalytic materials for energy. 1st ed. Cambridge (UK): Elsevier (Woodhead Publishing) 2018; P:307-24.

30- Li Z, Lan S, Zhu M. Piezoelectricity activates persulfate for water treatment: A perspective. Environmental Science and Ecotechnology 2024; 18:100329. Doi: 10.1016/j.ese.2023.100329.

31- Singh G, Sharma M, Sharma JD, Kumar S, Vaish R. Ferroelectric ceramics for pyrocatalytic applications. Progress in Solid State Chemistry 2023; 72:100428. Doi: 10. 1016/ j. progsolidstchem. 2023.100428.

32- Han R, Huang W, Sun B, Li H, Li R, Wang S, et al. Persulfate-assisted photocatalytic pollutant degradation on ferroelectric $BaTiO_3/CuFe2O_4$ material: ferroelectric polarization enhanced electron transfer and persulfate activation. Applied Catalysis B: Environment and Energy 2025:125452. Doi: 10. 1016/ j. apcatb. 2025. 125452.

33- Liu L, Huang H. Ferroelectrics in photocatalysis. Chemistry–A European Journal 2022; 28(16):e202103975. Doi: 10. 1002/ chem. 202103975.

34- Gupta V, Singh S. Enhanced degradation of organic water pollutants using lead-free ferroelectric photocatalysts. Chemistry of Inorganic Materials 2024; 3:100062. Doi: 10. 1016/ j. cinorg. 2024. 100062.

35- Kumar S, Sharma M, Powar S, Kabachkov E, Vaish R. Impact of remnant surface polarization on photocatalytic and antibacterial performance of BaTiO3. Journal of the European Ceramic Society 2019; 39(9):2915-22.

36- Malathi A, Arunachalam P, Kirankumar V, Madhavan J, Al-Mayouf AM. An efficient visible light driven bismuth ferrite incorporated bismuth oxyiodide ($BiFeO_3$/BiOI) composite photocatalytic material for degradation of pollutants. Optical Materials 2018; 84:227-35.

37- Assavachin S, Sawangphruk M, Osterloh FE. Ferroelectric $BiFeO_3$ and $BaTiO_3$ photocatalysts for photoelectrochemical water splitting. Current Opinion in Chemical Engineering 2025; 48:101123. Doi: 10.1016/j.coche.2025.101123.

38- Chen Y, He L, Wang Y, Li Y, Wang X, Hong D, et al. Polarization mechanism and piezo-photocatalytic application of ferroelectric materials. Molecular Catalysis 2025; 585:115338. Doi: 10.1016/j.mcat.2025.115338.

39- Fan B-y, Liu H-b, Wang Z-h, Zhao Y-w, Yang S, Lyu S-y, et al. Ferroelectric polarization-enhanced photocatalytic performance of heterostructured $BaTiO_3$@ TiO2 via interface engineering. Journal of Central South University 2021; 28(12):3778-89.

40- Ray SK, Cho J, Hur J. A critical review on strategies for improving efficiency of BaTiO3-based photocatalysts for wastewater treatment. Journal of Environmental Management 2021; 290:112679. Doi: 10. 1016/ j. jenvman. 2021.112679.

41- Masekela D, Hintsho-Mbita NC, Sam S, Yusuf TL, Mabuba N. Application of BaTiO3-based catalysts for piezocatalytic, photocatalytic and piezo-photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial disinfection in wastewater: A comprehensive review. Arabian Journal of Chemistry 2023; 16(2):104473.

42- Liang Z, Yan C-F, Rtimi S, Bandara J. Piezoelectric materials for catalytic/photocatalytic removal of pollutants: recent advances and outlook. Applied Catalysis B: Environmental 2019; 241:256-69.

43- Wu M, Ding T, Wang Y, Zhao W, Xian H, Tian Y, et al. Rational construction of plasmon Au assisted ferroelectric-BaTiO3/Au/g-C3N4 Z-scheme system for efficient photocatalysis. Catalysis Today 2020; 355:311-18.

44- Uma P, Shenoy US, Bhat DK. Doped BaTiO3 cuboctahedral nanoparticles: role of copper in photocatalytic degradation of dyes. Applied Surface Science Advances 2023; 15:100408. Doi: 10. 1016/ j. apsadv. 2023.100408.

45- Peng F, Yin R, Liao Y, Xie X, Sun J, Xia D, et al. Kinetics and mechanisms of enhanced degradation of ibuprofen by piezo-catalytic activation of persulfate. Chemical Engineering Journal 2020; 392:123818. Doi: 10. 1016/ j. cej. 2019. 123818.

46- Zhuang W, Zheng Y, Xiang J, Zhang J, Wang P, Zhao C. Enhanced Hydraulic-driven piezoelectric ozonation performance by CNTs/BaTiO3 nanocatalyst for Ibuprofen removal. Chemical Engineering Journal 2023; 454:139928. Doi: 10.1016/j.cej.2022.139928.

47- Li G, Xie J, Wang J, Xia L, Li Y, Hu W. Nanoscale surface disorder for enhanced solar absorption and superior visible-light photocatalytic property in Ti-rich BaTiO3 nanocrystals. ACS Omega 2019; 4(6):9673-79.

48- Lee WW, Chung W-H, Huang W-S, Lin W-C, Lin W-Y, Jiang Y-R, et al. Photocatalytic activity and mechanism of nano-cubic barium titanate prepared by a hydrothermal

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

method. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2013; 44(4):660-69.

49- Jiao H, Zhao K, Ma L, Tang Y. A simple one-step hydrothermal synthesis and photocatalysis of bowl-like $BaTiO_3$ nanoparticles. Inorganic and Nano-Metal Chemistry 2017; 47(5):647-54.

50- Chen C-K, Zhao S-X, Lu Q-L, Luo K, Zhang X-H, Nan C-W. Topochemical synthesis and photocatalytic activity of 3D hierarchical BaTiO 3 microspheres constructed from crystal-axis-oriented nanosheets. Dalton Transactions 2017; 46(15):5017-24.

51- Zamperlin N, Ceccato R, Fontana M, Pegoretti A, Chiappini A, Dirè S. Effect of hydrothermal treatment and doping on the microstructural features of sol-gel derived BaTiO3 nanoparticles. Materials 2021; 14(15):4345. Doi: 10.3390/ma14154345.

52- Almeida G, De Souza R, Lima L, Mohallem NDS, Da Silva E, Silva AMA. The influence of the synthesis method on the characteristics of BaTiO3. Materials 2023; 16(8):3031. Doi: 10. 3390 /ma16083031.

53- Lee HW, Kim NW, Nam WH, Lim YS. Sonochemical activation in aqueous medium for solid-state synthesis of BaTiO3 powders. Ultrasonics Sonochemistry 2022; 82:105874. Doi: 10. 1016 /j. ultsonch. 2021.105874.

54- Mondal D, Roy S, Bardhan S, Roy J, Kanungo I, Basu R, et al. Recent advances in piezocatalytic polymer nanocomposites for wastewater remediation. Dalton Transactions 2022; 51(2):451-62.

55- Wang Z, Li C, Domen K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. Chemical Society Reviews 2019; 48(7):2109-25.

56- Khairy M, Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO2 nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. Egyptian Journal of Petroleum 2014; 23(4):419-26.

57- Wang W, Tadé MO, Shao Z. Nitrogen-doped simple and complex oxides for photocatalysis: A review. Progress in Materials Science 2018; 92:33-63.

58- Chao C, Zhou Y, Han T, Yang Y, Wei J, Li H, et al. Ferroelectric polarization-enhanced photocatalytic properties and photo-induced charge carrier behavior of Au/BaTiO3. Journal of Alloys and Compounds 2020; 825:154060. Doi: 10. 1016/ j. jallcom. 2020.154060.

59- Cui Y, Briscoe J, Dunn S. Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of BaTiO3 Influence on the carrier separation and stern layer formation. Chemistry of Materials 2013; 25(21):4215-23.

60- Zhang Y, Xie M, Adamaki V, Khanbareh H, Bowen CR. Control of electro-chemical processes using energy harvesting materials and devices. Chemical Society Reviews 2017; 46(24):7757-86.

61- Fu J, Yu J, Jiang C, Cheng B. g-C3N4-Based heterostructured photocatalysts. Advanced Energy Materials 2018; 8(3):1701503. Doi: 10. 1002/ aenm. 201701503.

62- Liu X, Lv S, Fan B, Xing A, Jia B. Ferroelectric polarization-enhanced photocatalysis in $BaTiO_3$-TiO_2 core-shell heterostructures. Nanomaterials 2019; 9(8):1116. Doi: 10.3390/nano9081116.

63- Assavachin S, Osterloh FE. Ferroelectric polarization in BaTiO3 nanocrystals controls photoelectrochemical water oxidation and photocatalytic hydrogen evolution. Journal of the American Chemical Society 2023; 145(34):18825-33.

64- Zhang Q, Jia Y, Wu W, Pei C, Zhu G, Wu Z, et al. Review on strategies toward efficient piezocatalysis of BaTiO3 nanomaterials for wastewater treatment through harvesting vibration energy. Nano Energy 2023; 113:108507. Doi: 10.1016/j.nanoen.2023.108507.

65- Luo L, Wang Z. Self-assembled Cu_2-x_S nanochains network with tunable diameters for efficient photothermal conversion. Journal of Alloys and Compounds 2022; 910:164958. Doi: 10. 1016/ j. jallcom. 2022.164958.

66- Chen P, Li X, Ren Z, Wu J, Li Y, Liu W, et al. Enhancing photocatalysis of Ag nanoparticles decorated BaTiO3 nanofibers through plasmon-induced resonance energy transfer turned by piezoelectric field. Catalysts 2022; 12(9):987. Doi: 10.3390/catal12090987.

67- Figuiere R, Waara S, Ahrens L, Golovko O. Risk-based screening for prioritisation of organic micropollutants in Swedish freshwater. Journal of Hazardous Materials 2022; 429:128302. Doi: 10. 1016/ j. jhazmat.2022.128302.

68- Xiao Q, Chen L, Xu Y, Feng W, Qiu X. Impact of oxygen vacancy on piezo-photocatalytic catalytic activity of barium titanate. Applied Surface Science 2023; 619:156794. Doi: 10. 1016 /j. apsusc 2023.156794.

69- Alshaikh H, Khedr TM. The markedly enhanced elimination of tetracycline over a novel mesoporous AgVO3/BaTiO3 piezo-photocatalyst with S-scheme heterojunction and visible light-induced performance. Inorganic Chemistry Communications 2026; 186:116231. Doi: 10. 1016/ j. inoche. 2026. 116231.

70- Swarupa G, Anuradha N, Reddy VN, Singh A, Raavi S, Kumar BV. Fabrication of a dual S-scheme $BaTiO_3$/$BiVO_4$/g-C3N4 heterojunction photocatalyst for enhanced photodegradation of methyl orange and tetracycline. Applied Surface Science 2025; 704:163460. Doi: 10. 1016/ j. apsusc. 2025. 163460.

71- Konstantin I, Eduard M, Maxim P, Nikolay S, Alexander A. ZnO-Doped $BaTiO_3$ S-scheme Heterojunction Photocatalyst: Structural, Optical, and Photocatalytic Properties Under UV/Visible Light. Ceramics International 2026; 52(14):24595-608.

72- Ali M, Singh R, Kumari R, Guin D, Tripathi CSP. Enhanced piezocatalytic degradation of mixed organic dyes using $BaTiO_3$–MoS_2 heterostructure nanocomposites: A mechanistic investigation. Materials Science in Semiconductor Processing 2024; 178:108454. Doi: 10. 1016/ j. mssp. 2024. 108454.

73- Yang L, Zhao D, Du T, Zheng Q, Lin D, He X, et al. Efficient enhancement of piezo-catalytic activity of $BaTiO_3$-

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

based piezoelectric ceramics via phase boundary engineering. Materials Research Bulletin 2025; 183:113188. Doi: 10. 1016/ j. materresbull.2024.113188.

74- Pan B, Xu R, Hao Y, Qin J, Zhang J, Wang C. Engineering electron-rich Co-doped $BaTiO_3$ with light-driven redox cycles for superior peroxymonosulfate activation. Chemical Engineering Journal 2026; 532:174183. Doi: 10. 1016/ j. cej. 2026.174183.

75- Wei J, Sun X, Li F, Deng Z, Han D, Gong J. Synergistic electronic regulation and piezocatalytic effect in $CoTiO_3$-$BaTiO_3$ heterojunction for boosting fenton-like oxidation toward pollutants degradation. Chemical Engineering Journal 2024;499:156524. Doi: 10. 1016 /j. cej. 2024. 156524.

76- Yi Q, Luo H, Xiong H, Liu Q, Zhai D, Sun Q, et al. Enhanced catalytic activity of Molar-like $BaTiO_3$ by oxygen vacancies. Ceramics International 2023; 49(23):39707-18.

77- Jayapriya J, Viruthagiri G, Durairaj N, Babu SM, Raja S. Enhanced visible-light-driven photocatalytic performance of g-C_3N_4/$BaTiO_3$ hybrids for efficient organic dye degradation. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2026; 208:113063. Doi: 10. 1016/ j. jpcs. 2025. 113063.

78- Wu Z, Xu T, Zhang L, Liu T, Wu Z, Zhu G, et al. Ferroelectric $BaTiO_3$/$Pr2O_3$ heterojunction harvesting room-temperature cold–hot alternation energy for efficiently pyrocatalytic dye decomposition. Journal of Advanced Ceramics 2024; 13(1):44-52.

79- Tu S, Guo Y, Zhang Y, Hu C, Zhang T, Ma T, et al. Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: catalysts classification and modification strategy, reaction mechanism, and practical application. Advanced Functional Materials 2020; 30(48):2005158. Doi: 10. 1002/ adfm. 202005158.

80- Touach N, Benzaouak A, Toyir J, El Hamdouni Y, El Mahi M, Lotfi EM, et al. $BaTiO_3$ functional perovskite as photocathode in microbial fuel cells for energy production and wastewater treatment. Molecules 2023; 28(4):1894. Doi: 10. 3390/ molecules28041894.

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

Journal of Behdasht dar Arseh (i.e., Health in the Field)
Journal homepage: https://journals.sbmu.ac.ir/jhf
Vol.13, No.4, Winter 2025

Fundamentals and applications of $BaTiO_3$-based ferroelectric semiconductors in photocatalytic degradation of emerging pollutants: From fundamentals to practical applications

Mina Ghahrchi[1], Gholamreza Moussavi[1]*, Minoo Karbasi[2]

[1] Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

[2] Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Bu-AliSina University, Hamedan, Iran.

Abstract

Background and Aims: Recent concerns regarding the presence of emerging contaminants in water resources have led to increased research on advanced oxidation processes as an effective approach for removing these persistent and recalcitrant compounds. Among these processes, semiconductor-based photocatalytic technologies have attracted considerable attention due to their ability to harness solar energy and generate electron–hole pairs. This article reviews and presents the fundamental concepts, characteristics, properties, and applications of ferroelectric semiconductors, particularly barium titanate in the degradation of emerging contaminants.

Materials and Methods: This study is a narrative review, with data collected from research and review articles published in reputable international journals over the past decade. Literature selection was based on topical relevance, novelty, and scientific quality. The extracted information was analyzed and categorized along key thematic areas, including crystal structure, intrinsic properties, photocatalytic mechanisms, environmental applications, and future perspectives. Ethical standards regarding research conduct and source citation were fully adhered to throughout the study.

Results: Recent studies indicate that ferroelectric photocatalysts based on barium titanate exhibit excellent performance in the removal of emerging pollutants such as pharmaceuticals, synthetic dyes, and resistant organic compounds and for some pharmaceutical compounds, up to 100% removal efficiency has also been reported. The coupling of ferroelectric and piezocatalytic properties enhances charge carrier separation and significantly improves mineralization efficiency.

Conclusion: Barium titanate, as a ferroelectric photocatalyst, represents a promising candidate for the development of sustainable, cost-effective, and environmentally friendly water treatment technologies. Understanding the relationship between ferroelectric properties and photocatalytic performance can pave the way for designing next-generation advanced materials for efficient real wastewater treatment.

Keywords: Photocatalytic processes; Persistent pollutants; Ferroelectric semiconductors; Piezocatalysts; Barium titanate.

Please cite this article as: Ghahrchi M, Moussavi G, Karbasi M. Predicting stress, anxiety, and depression in military personnel: A multivariate regression analysis. Journal of Health in the Field 2025; 13(4):1-15. https://doi.org/10.22037/jhf.v13i4.51091

Corresponding Author: Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Corresponding Author: Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
Email: moussavi@modares.ac.ir.ac.ir
Received: 7 November 2025
Accepted: 10 June 2026