

ORIGINAL RESEARCH PAPER

Synthesis, Characterization, and Efficiency Testing of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ Heterogeneous Nano-Photocatalyst in Removing Gaseous Formaldehyde as an Occupational Carcinogen

Asghar Hadji¹, Aligholi Niaei², Azam Seifi^{3, 4}, Yahya Rasoulzadeh^{1, 5*}

¹ Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

² Department of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

³ Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

⁴ Department of Chemistry, Gebze Technical University, Gebze, Turkey

⁵ Road Traffic Injury Research Center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

Received: 2022-7-4

Accepted: 2022-8-10

ABSTRACT

Introduction: Rapid population growth and industrialization have increased chemical pollutants. Some studies show that employee exposure to formaldehyde in industrial places, hospitals, and laboratory settings is more than the allowed limits. Therefore, it is necessary to implement a proper control system to reduce this exposure. This study aimed to synthesize $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite, determine its morphological and structural characteristics, and test the degradation efficiency of this photocatalyst on formaldehyde.

Material and Methods: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ composites were synthesized via an in-situ precipitation method. The physicochemical, morphological, and optical properties of the synthesized sample were investigated by employing the BET method, X-ray diffraction (XRD), UV-visible absorption spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The photocatalyst degradation efficiency test was performed on gaseous formaldehyde in a 3.2-liter photoreactor under visible light radiation.

Results: The UV-Vis absorption spectrum of the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ sample noticeably shifted to the visible light region compared to that of the TiO_2 . The bandgap energy of the nanocomposite was 2.3 eV. The SEM image demonstrated that the average particle size of the nanocomposite was about 102 nm. The result of the degradation efficiency tests revealed that 63% of the formaldehyde was removed under visible light irradiation after 90 minutes by the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ photocatalyst.

Conclusion: The adopted synthesis method adopted was highly efficient and appropriate for the synthesis of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite according to the analyses. The $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ photocatalyst performed well under visible light radiation and could be used in pollution control systems.

Keywords: Pollution control, Formaldehyde, Photocatalyst, Degradation efficiency

HOW TO CITE THIS ARTICLE

Hadji A, Niaei A, Seifi A, Rasoulzadeh Y. Synthesis, Characterization, and Efficiency Testing of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ Heterogeneous Nano-Photocatalyst in Removing Gaseous Formaldehyde as an Occupational Carcinogen. *J Health Saf Work*. 2022; 12(3): 499-513.

1. INTRODUCTION

Rapid population growth and industrialization have increased chemical pollutants. Among all the chemical hazards that reduce air quality, volatile organic compounds (VOCs) are recognized as one of the most important groups of indoor air pollutants. Exposure to VOCs may reduce worker

* Corresponding Author Email: rasoulzadehy@tbzmed.ac.ir

productivity and may also cause acute health effects such as eye irritation, respiratory disorders, headaches, fatigue, asthma symptoms, and chronic diseases such as cancer. Among all VOCs, formaldehyde is one of the most common and well-known air pollutants due to its wide distribution in the air and its highly toxic nature.

Exposure to formaldehyde has been shown to

Copyright © 2022 The Authors.

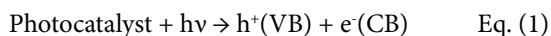
Published by Tehran University of Medical Sciences

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

irritate the mucous membranes of the eyes and upper respiratory tract and may cause allergic contact dermatitis and contact urticaria. Chronic formaldehyde exposure can cause cancer, which is the reason for the classification of formaldehyde as “carcinogenic to humans (group 1)” by the International Agency for Research on Cancer (IARC).

Formaldehyde is the precursor of numerous industrial processes. It is also used as a preservative, disinfectant, and biocide in hospitals and medical laboratories. Some studies have reported that employees exposure to formaldehyde in industrial places, hospitals, and laboratory settings is beyond the allowed limits. Therefore, it is vital to implement a proper control system to reduce employees exposure.

Various control equipment and approaches such as physical adsorption, biodegradation, catalytic combustion, photocatalysis, and plasma technology have been developed to remove VOCs. Photocatalytic oxidation, using semiconductors that are activated by visible light has been considered a potential strategy for the removal of contaminants arising from organic chemicals. In fact, the process of photocatalytic degradation is a green technology that occurs with solar energy and free radicals produced by the photocatalyst at ambient temperature and pressure. In the advanced oxidation process (AOP), contaminants are converted into water and carbon dioxide by free radicals and are entirely mineralized. This process involves the absorption of photons with energy ($h\nu$) greater than the energy of the bandgap (BG) of the photocatalyst, which results in the transfer of the electron (e^-) from the valence bond (VB) to the conduction band (CB). This process creates a hole (h^+) in the valence bond and an excited electron in the catalyst's conduction band (Eq. (1)). Electrons and holes destroy organic pollutants directly or by producing free radicals.



TiO_2 is known as one of the most efficient photocatalysts due to its unique properties such as suitable energy band position, unique surface structure for electrolyte and organic matter adsorption, and long chemical stability. ZnO , WO_3 , SnO_2 , and BiOCl have also been extensively studied, but because of their wide bandgap, like TiO_2 , they can only absorb UV light, which constitutes about 4%

of the solar spectrum. Furthermore, several narrow bandgap (NBS) semiconductors have recently been synthesized as visible light photocatalysts. Bi_2WO_6 , BiVO_4 , Ag_2CrO , etc., are significantly activated by visible light. However, these one-component systems have limited photocatalytic efficiencies due to the rapid recombination of electrons and holes.

Hence, new mechanisms have been developed by researchers to prevent recombination. One way to stop recombination is to conduct the produced electrons and holes on the surfaces of different catalysts. This is done using heterogeneous photocatalysts with different potentials of the conduction and valence bands. The limitations of single-component systems as visible light photocatalysts can be overcome by constructing heterogeneous photocatalysts consisting of two different semiconductors with suitable energy band locations. Such a system will have the advantages of efficient use of sunlight and effective separation of electrons and holes. This means that the electrons produced in CB and VB holes of one semiconductor can be transferred to CB and/or VB of another semiconductor. As a result, the produced electrons and holes in both semiconductors can be spatially separated, thus preventing the recombination of electrons and holes.

This study aimed to synthesize and characterize heterogeneous nano-photocatalyst $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ and investigate its efficiency in removing gaseous formaldehyde.

2. MATERIAL AND METHODS

Materials

Titanium dioxide (TiO_2 , US-NANO), silver nitrate (AgNO_3 , Samchun), sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4 , Merck), and 99.5% ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck) were used to synthesize $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$.

Synthesis

For $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ synthesis, 1.6 gr of commercial TiO_2 was first added to 50 ml of deionized water and placed in an ultrasonic bath for 15 minutes to form a homogeneous suspension. Then, 3.06 gr of AgNO_3 was added to the suspension which was placed on the magnetic stirrer for 15 minutes at room temperature. Next, 1.91 gr of NaH_2PO_4 was dissolved in 50 ml of water and added dropwise to the TiO_2 suspension to change its color to yellow. After mixing the material on the magnetic stirrer for 4 hours, the formed $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ was filtered

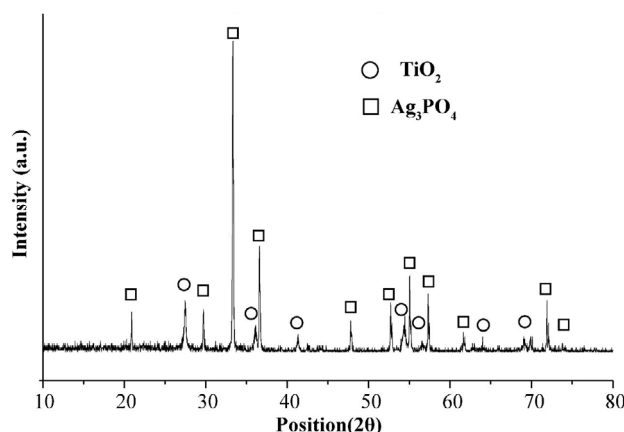


Fig. 1. XRD pattern of the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ sample

and washed in triplicate with a solution containing equal volumes of distilled water and ethanol. The resulting yellow powder was placed in an oven at 60 °C for 12 hours to dry.

Photocatalytic tests

Briefly, 0.5 gr of the synthesized photocatalyst was coated on a glass with a diameter of 8 cm by a spin coating method, and the coated glass was placed in a 3.2-liter photoreactor. A fan was used to circulate the air inside the photoreactor. After placing the photocatalyst-coated glass in the photoreactor, a concentration of 3 ppm of formaldehyde was generated by sublimation of paraformaldehyde from the photoreactor's paraformaldehyde tank. The amount of formaldehyde entering the photoreactor was controlled with a gas valve. After adjusting the favorable concentration, photocatalyst exposure was started using a 150-watt xenon lamp. The air inside the reactor was sampled by the acetylacetone method to determine the concentration of formaldehyde and was analyzed using a spectrophotometer at 412 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD pattern of the synthesized nanocomposite is shown in Figure 1. According to the proposed results of the Xpert High Score software, the obtained peaks have the maximum similarity to 00-006-0505 and 00-021-1276 references, which are related to silver phosphate and titanium dioxide. This indicates that Ag_3PO_4 and TiO_2 have been successfully formed in the synthesized composite. X-ray diffraction results reveal the effectiveness of the synthesis method, and all the peaks in the diffraction diagram were identified. Hence, there were no impurities in the

synthesized sample. The presence of peaks related to Ag_3PO_4 and TiO_2 in the diagram in accordance with the existing standards indicates the lack of chemical reaction between these two components and the formation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ composite during the synthesis process. Furthermore, the peaks of both Ag_3PO_4 and TiO_2 components in the diffraction diagram were quite sharp and intense, showing the crystalline structure of the synthesized photocatalyst.

The SEM image of the synthesized sample and particle size distributions are shown in Figure 2. According to SEM images, the average particle size was 102 nm.

According to the results of BET analysis, the specific surface area of the synthesized nanocomposite was 12.82 m^2/g .

SEM results show that the synthesized photocatalyst particles are in the nanometer range. Having a particle size in the nanometer range increases the efficiency of the photocatalyst in the degradation of chemical contaminants. By reducing the particle size, the specific surface area of the particles rises, which increases the probability of contaminant contact with the photocatalyst surface and enhances the degradation efficiency of the synthesized photocatalyst.

The results of UV-visible absorption spectroscopy for $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ are displayed in Figure 3. As can be seen, the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ composite has a good absorption in the visible light range.

Based on the results of UV-Vis absorption spectroscopy, it can be concluded that the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ photocatalyst could absorb the photons in the visible region, while also being active in the

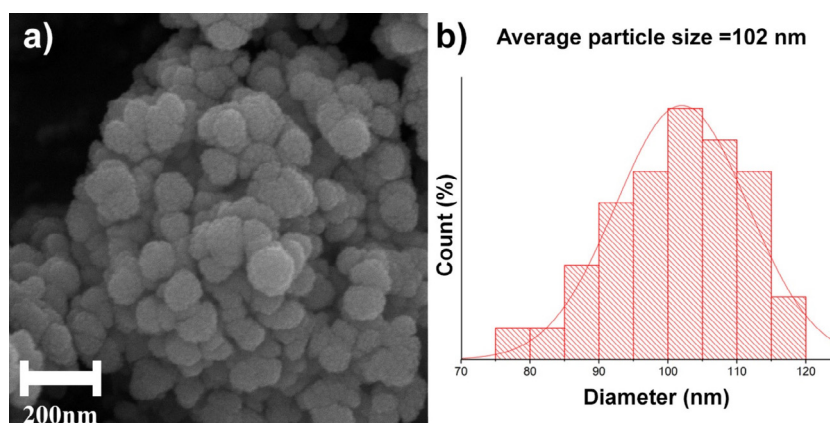


Fig. 2. a) Scanning electron microscope image. b) Particle size distribution diagram

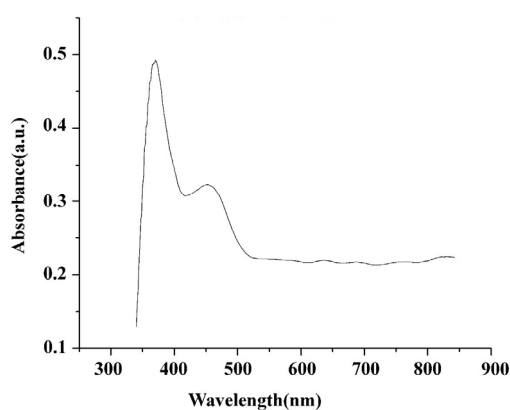


Fig. 3. UV-Vis absorption spectra of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$

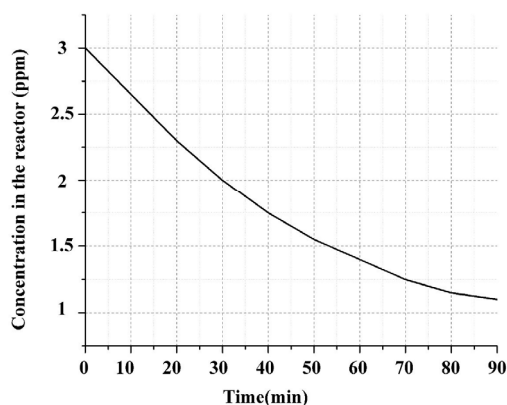


Fig. 4. Concentration-time diagram of formaldehyde degradation in the photoreactor

ultraviolet wavelength regions. The synthesized photocatalyst maintains half of its maximum absorbance up to the 800 nm range, indicating that it can perform well up to this range. The bandgap of the synthesized photocatalyst was 2.3

eV, which is less than the values obtained for the same photocatalyst in other synthesis methods. The narrow bandgap improves the performance of the photocatalyst in the visible range and promotes the efficiency of air pollutant degradation.

This study evaluated the performance of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ photocatalyst for the degradation of gaseous formaldehyde under visible light. As shown in Figure 4, 63% of the formaldehyde in the photoreactor was destroyed after 90 minutes by the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ photocatalyst. According to Figure 4, the synthesized photocatalyst performed well in the visible light range. Under visible light radiation, the Ag_3PO_4 photocatalyst is activated, and an electron is transferred from its valence band to the conduction band, thereby creating a hole in its valence band. The hole is transferred to the TiO_2 photocatalyst valence band to achieve stability. This reduces the

possibility of electron and hole recombination, and the hole created in the TiO_2 valence band can be used in various oxidation reactions to remove contaminants.

4. CONCLUSIONS

The synthesis method used in this study was highly efficient and appropriate for the synthesis of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite according to the performed analyses. The $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ photocatalyst performed well under visible light radiation and could be used in pollution control systems.

سنتز، مشخصه یابی و تست راندمان نانوفتوکاتالیست ناهمگن $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ در حذف فرمالدئید گازی به عنوان یک سرطان‌زای شغلی

اصغر هادی^۱، علیقلی نیایی^۲، اعظم سیفی^۳، یحیی رسول زاده^{۴،۵}*

^۱ گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

^۲ گروه مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۳ گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۴ گروه شیمی، دانشگاه صنعتی قیزه، قیزه، ترکیه

^۵ مرکز تحقیقات پیشگیری از آسیب حوادث جاده ای، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۰۹

چکیده

مقدمه: رشد سریع جمعیت و صنعتی شدن باعث افزایش روزافزون آلاینده‌های شیمیایی شده است. فرمالدئید به دلیل توزیع گسترده در هوا و ماهیت بسیار سمی آن، یکی از رایج‌ترین و شناخته‌شده‌ترین آلاینده‌های هوا می‌باشد. نتایج برخی مطالعات نشان می‌دهد که مواجهه کارکنان، هم در محیط‌های صنعتی و هم در محیط‌های بیمارستانی و آزمایشگاهی بیش از حد مجاز مواجهه می‌باشد؛ بنابراین وجود یک سیستم کنترلی مناسب برای کاهش میزان مواجهه کارکنان ضروری است. لذا این مطالعه با هدف سنتز و مشخصه یابی نانوفتوکاتالیست ناهمگن $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ و بررسی کارایی این فتوکاتالیست در حذف فرمالدئید گازی انجام شد.

روش کار: از روش ترسیب درجا برای سنتز نانوکامپوزیت $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ استفاده شد. خواص ساختاری و مورفولوژی فتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی جذبی مرئی-فرابنفش و آنالیز مساحت ویژه سطح (BET) تعیین گردید. تست راندمان تخریب فتوکاتالیست ناهمگن سنتز شده بر روی فرمالدئید گازی با استفاده از یک فتوراکتور استاتیک ۳/۲ لیتری انجام گرفت.

یافته‌ها: طیف جذبی UV-Vis نمونه $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ سنتز شده به‌طور قابل توجهی در مقایسه با TiO_2 به ناحیه نور مرئی گسترش پیدا کرده است. باند گپ نانوکامپوزیت سنتز شده ۲/۳ eV محاسبه شد. تصاویر SEM نشان داد که اندازه متوسط ذرات نانوکامپوزیت حدود ۱۰۲ نانومتر می‌باشد. نتایج تست راندمان تخریب نشان داد که ۶۳٪ فرمالدئید موجود در داخل فتوراکتور تحت تابش نور مرئی پس از ۹۰ دقیقه به‌وسیله فتوکاتالیست $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ حذف شده است.

نتیجه گیری: روش سنتز به کار گرفته‌شده در این مطالعه جهت سنتز نانوکامپوزیت $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ با توجه به آنالیزهای انجام‌گرفته بسیار کارآمد و مناسب بود. فتوکاتالیست $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ عملکرد مناسبی تحت تابش نور مرئی داشت و از آن می‌توان در سیستم‌های کنترل آلاینده استفاده نمود.

کلمات کلیدی: کنترل آلودگی، فرمالدئید، فتوکاتالیست، راندمان تخریب

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبه: rasoulzadehy@tbzmed.ac.ir

همچنین به‌عنوان نگه‌دارنده و ضدعفونی‌کننده در بیمارستان‌ها و آزمایشگاه‌های پزشکی به کار می‌رود (۴). نتایج برخی مطالعات نشان می‌دهد که مواجهه کارکنان هم در محیط‌های صنعتی و هم در محیط‌های بیمارستانی و آزمایشگاهی بیش‌ازحد مجاز مواجهه می‌باشد؛ بنابراین وجود یک سیستم کنترلی مناسب برای کاهش میزان مواجهه کارکنان ضروری می‌باشد (۳).

تجهیزات و رویکردهای کنترلی مختلفی از جمله جذب فیزیکی، تجزیه زیستی، احتراق کاتالیزوری، فوتوکاتالیز و ... برای حذف VOC ها توسعه یافته است (۵). برخی از این روش‌ها دارای اشکالات خاصی هستند. به‌عنوان مثال، جذب یک تکنیک پیچیده است که هزینه‌های زیادی را در بر دارد. اکسیداسیون شیمیایی از نظر اقتصادی فقط برای حذف VOC ها در غلظت‌های بالا مناسب است. حذف بیولوژیکی به‌شدت توسط دما، pH و رشد میکروارگانیسم‌ها محدود شده است (۶).

در مطالعات اخیر، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی با استفاده از نیمه‌هادی‌ها که توسط نور مرئی فعال می‌شوند، به‌عنوان یک استراتژی بالقوه برای حذف آلاینده‌های ناشی از مواد شیمیایی آلی در نظر گرفته شده است (۱، ۷). در واقع فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی یک فناوری سبز است که با انرژی خورشیدی و رادیکال‌های آزاد تولیدشده توسط فوتوکاتالیست در دما و فشار محیط اتفاق می‌افتد (۸).

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) فرآیندی است که طی آن آلاینده‌ها به کمک رادیکال‌های آزاد به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شوند. این فرآیند شامل جذب فوتون‌هایی با انرژی (hv) بیشتر از انرژی باند گپ (BG) فوتوکاتالیست است که منجر به انتقال الکترون‌ها (e^-) از باند ظرفیت (VB) به باند هدایت (CB) می‌شود. این فرآیند طبق واکنش ۱ باعث ایجاد یک حفره (h^+) در باند ظرفیت و یک الکترون برانگیخته در باند هدایت کاتالیست می‌شود. الکترون‌ها و حفره‌ها یا به‌طور مستقیم و یا با تولید رادیکال‌های آزاد باعث تخریب آلاینده‌های آلی می‌شوند (۸).

رشد سریع جمعیت و صنعتی شدن باعث افزایش روزافزون آلاینده‌های شیمیایی شده است (۱). در میان همه مخاطرات شیمیایی کاهنده کیفیت هوا، ترکیبات آلی فرار (VOCs: Volatile Organic Compounds) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین گروه‌های آلاینده هوای داخل ساختمان شناخته شده‌اند. VOC های متداول موجود در محیط‌های داخلی شامل فرمالدئید، بنزن، تولوئن، زایلن، استایرن، استالدئید، نفتالین، لیمونن و هگزانال می‌باشد. قرار گرفتن در معرض VOC ها ممکن است باعث کاهش بهره‌وری کارگران، اثرات حاد سلامتی مانند تحریک چشم، اختلالات تنفسی، سردرد، خستگی و علائم آسم و بیماری‌های مزمن مانند سرطان شود (۲).

در میان تمام VOC های موجود، فرمالدئید به دلیل توزیع گسترده در هوا و ماهیت بسیار سمی آن یکی از رایج‌ترین و شناخته‌شده‌ترین آلاینده‌های هوا است. برخلاف بسیاری از VOC ها که مایع یا جامد هستند، فرمالدئید یک گاز بی‌رنگ با بوی تند در دما و فشار اتاق می‌باشد. فرمالدئید، محلول در آب است و عموماً به‌صورت محلول یا به شکل پلیمریزه آن، پارافرمالدئید، استفاده می‌شود. از دهه ۱۸۸۰ فرمالدئید به‌صورت تجاری تولید شده است و در سال‌های اخیر تولید صنعتی فرمالدئید در جهان به بیش از ۲۰ میلیون تن رسیده است (۲).

طبق مطالعات انجام‌شده، مواجهه شغلی با فرمالدئید می‌تواند باعث تحریک مخاط چشم و دستگاه تنفسی فوقانی شود و ممکن است باعث درماتیت تماسی آلرژیک و کهیر تماسی شود. قرار گرفتن در معرض فرمالدئید به‌صورت مزمن می‌تواند باعث سرطان شود، به همین دلیل فرمالدئید توسط آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) به‌عنوان "سرطان‌زا برای انسان (گروه ۱)" طبقه‌بندی شده است (۲، ۳).

فرمالدئید به‌عنوان یک ماده شیمیایی اولیه در بسیاری از صنایع مانند صنایع بر پایه چوب، مواد پوشش‌دهنده، رنگ‌ها، لوازم‌آرایشی و منسوجات استفاده می‌شود.

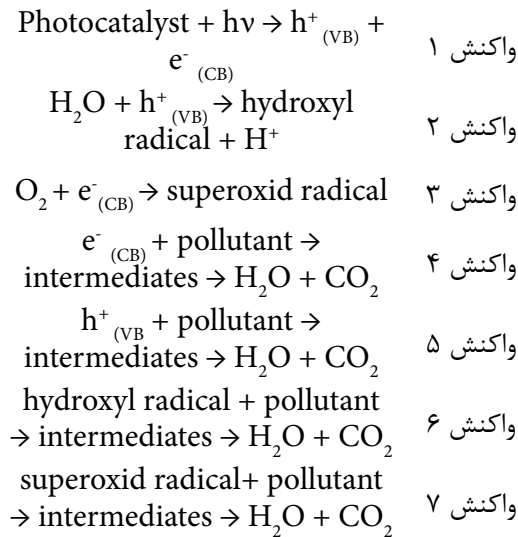
الکترون و حفره تولیدشده به روی سطوح کاتالیزورهای مختلف می‌باشد. این کار با استفاده از فوتوکاتالیست‌های ناهمگن با پتانسیل‌های مختلف نوار هدایت و نوار ظرفیت انجام می‌شود. محدودیت‌های سیستم‌های تک جزئی به‌عنوان فوتوکاتالیست نور مرئی را می‌توان با ساخت ساختارهای ناهمگون متشکل از دو نیمه‌رسانای مختلف با مکان‌های باند انرژی مناسب برطرف کرد. چنین سیستم‌هایی از مزایای استفاده مؤثر از نور خورشیدی و جداسازی مؤثر الکترون و حفره برخوردار خواهند بود؛ یعنی الکترون‌های تولیدشده در CB و حفره‌های VB یک نیمه‌هادی می‌توانند به CB و/یا VB نیمه‌هادی دیگر منتقل شود. در نتیجه، الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده در هر دو نیمه‌رسانا را می‌توان از نظر فضایی از هم جدا کرد که در نتیجه از بازترکیب الکترون و حفره جلوگیری می‌شود (۱۷-۱۹).

فوتوکاتالیست ناهمگن Ag_3PO_4/TiO_2 با توجه به حضور فوتوکاتالیست Ag_3PO_4 هم توانایی فعال شدن در نور مرئی را دارد و هم با دارا بودن موقعیت مناسب باند گپ و با توجه به ترکیب دو فوتوکاتالیست Ag_3PO_4 و TiO_2 با جداسازی فضایی الکترون و حفره مانع از بازترکیب بارها شده و باعث افزایش راندمان تخریب خواهد شد. لذا هدف از مطالعه حاضر سنتز و مشخصه‌یابی نانوفتوکاتالیست ناهمگن Ag_3PO_4/TiO_2 و بررسی کارایی این فوتوکاتالیست در حذف فرمالدئید گازی می‌باشد.

روش کار

مواد

تیتانیوم دی‌اکسید (US-NANO, TiO_2)، نقره نیترات ($AgNO_3$, Samchun)، سدیم دی‌هیدروژن فسفات (NaH_2PO_4 , Merck) و اتانول ۹۹/۵٪ (C_2H_5OH , Merck) برای سنتز Ag_3PO_4/TiO_2 استفاده شدند. همچنین برای فیلتر کردن و جدا کردن پودر Ag_3PO_4/TiO_2 سنتز شده از سوسپانسیون، از فیلتر واتمن ۴۰ استفاده گردید.



تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود از جمله موقعیت باند انرژی مناسب، ساختار سطحی منحصربه‌فرد برای جذب الکترولیت‌ها و مواد آلی و پایداری شیمیایی طولانی به‌عنوان یکی از کارآمدترین فوتوکاتالیست‌ها شناخته شده است. زینک اکسید (ZnO)، تنگستن تری اکسید (WO_3)، قلع دی‌اکسید (SnO_2) و بیسموت اکسی کلرید ($BiOCl$) نیز به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما همانند TiO_2 به دلیل باند گپ گسترده‌ای که دارند، فقط می‌توانند پرتو UV را جذب کنند که تقریباً ۴٪ از طیف خورشیدی را تشکیل می‌دهد (۹-۱۲).

همچنین اخیراً چندین نیمه‌رسانا با باند گپ باریک به‌عنوان فوتوکاتالیست نور مرئی سنتز و بررسی شده‌اند. بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6)، بیسموت وانادات ($BiVO_4$)، کرومات نقره (Ag_2CrO_4)، نقره فسفات (Ag_3PO_4) و... به‌طور قابل توجهی در نور مرئی فعال می‌شوند (۱۳-۱۶). باین‌حال، این سیستم‌های تک جزئی بازده فوتوکاتالیستی محدودی را به دلیل بازترکیب سریع الکترون و حفره نشان می‌دهند (۱).

از این‌رو مکانیسم‌های جدیدی توسط محققان برای جلوگیری از بازترکیب بارهای تولیدشده توسعه یافته است. یکی از روش‌های متوقف کردن بازترکیب، هدایت

(Analytik Jena, Specord 250) به منظور بررسی خواص جذب نوری نمونه سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت.

حذف گاز فرمالدئید

کلیه تست‌های حذف گاز فرمالدئید در دمای محیط 21 ± 2 و همچنین رطوبت نسبی 3 ± 15 انجام گردید. چند تست با وزن‌های مختلف فتوکاتالیست سنتز شده برای رسیدن به یک مقدار مناسب تخریب در یک زمان ماند مشخص انجام گردید و راندمان تخریب در مقدار 0.5 گزارش شد. 0.5 گرم از فتوکاتالیست سنتز شده به روش اسپین کوتینگ روی شیشه به قطر 8 سانتی‌متر کوت گردید و شیشه کوت شده داخل یک فتوراکتور با حجم $3/2$ لیتر قرار داده شد. از یک فن برای گردش هوا در داخل راکتور استفاده شد. برای غلظت سازی فرمالدئید در داخل راکتور از تصعید پارافمالدئید، از مخزن پارافمالدئید که به وسیله یک شیر گاز به راکتور وصل بود استفاده گردید. پس از ایجاد غلظت 3 ppm در راکتور، ارتباط مخزن پارافمالدئید و راکتور قطع گردید. پس از تکمیل فرآیند غلظت سازی، نوردهی فتوکاتالیست با استفاده از یک لامپ زنون 150 وات شروع شد. برای تعیین غلظت ثانویه گاز فرمالدئید در راکتور به روش استیل استون از هوای داخل راکتور نمونه برداری شد. شماتیک فتوراکتور مورد استفاده در شکل 1 آورده شده است.

تهیه محلول معرف، نمونه برداری و آنالیز

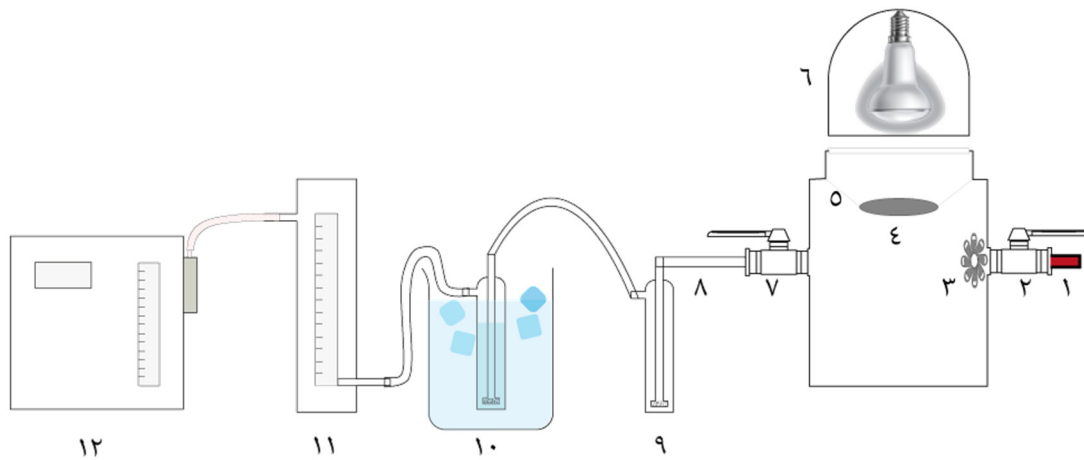
برای تهیه محلول معرف، $15/4$ گرم آمونیوم استات در یک بالن 100 میلی‌لیتری در 50 میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس 0.2 میلی‌لیتر استیل استون و 0.3 میلی‌لیتر استیک اسید یخی به آن اضافه گردید و تا 100 میلی‌لیتر به حجم رسانده شد (22).

برای نمونه برداری از دو ایمپینجر که به صورت سری به هم وصل شده اند استفاده گردید. ایمپینجر اول به عنوان ایمپینجر ترپ و ایمپینجر دوم به عنوان ایمپینجر اصلی که حاوی 20 میلی‌لیتر آب مقطر به عنوان جاذب

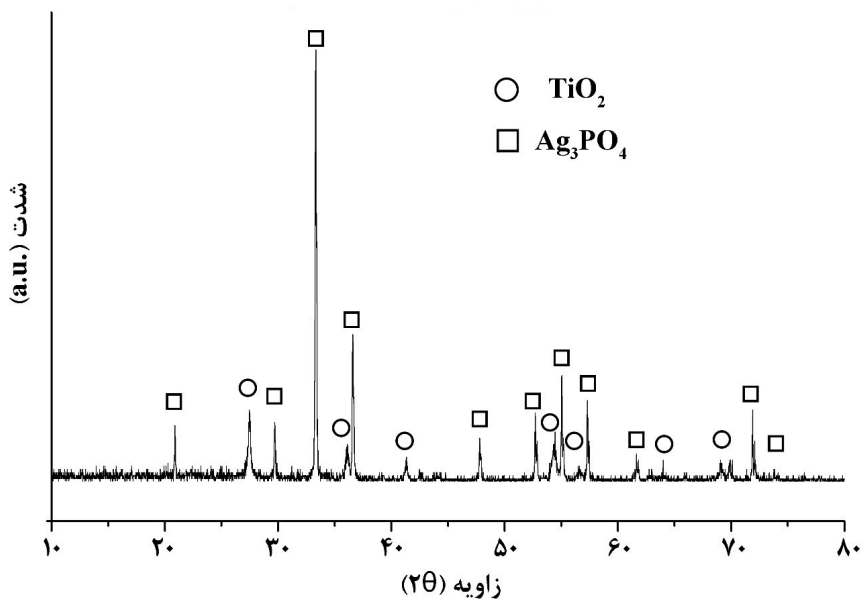
برای سنتز Ag_3PO_4/TiO_2 با نسبت مولی $25/75$ ، ابتدا $1/6$ گرم از TiO_2 به مدت 15 دقیقه همراه با 50 میلی‌لیتر آب دی یونیزه داخل التراسونیک قرار گرفت تا یک سوسپانسیون همگن تشکیل شود. سپس $3/06$ گرم $AgNO_3$ به سوسپانسیون اضافه شد و به مدت 15 دقیقه در دمای محیط روی استایرر قرار گرفت. $1/91$ گرم NaH_2PO_4 در 50 میلی‌لیتر آب حل شد و به صورت قطره‌ای به سوسپانسیون TiO_2 اضافه شد تا رنگ سوسپانسیون به زرد تغییر کند. پس از 4 ساعت اختلاط مواد در روی استایرر، Ag_3PO_4/TiO_2 تشکیل شده فیلتر شد و 3 بار با محلول حاوی حجم‌های یکسان آب مقطر و اتانول شسته شد. پودر زرد رنگ حاصل به مدت 12 ساعت در آون با دمای $60^\circ C$ قرار گرفت تا خشک شود (20).

مشخصه یابی کاتالیست

برای بررسی مشخصات ساختاری نانو کامپوزیت تهیه‌شده، از آنالیزهای مختلفی استفاده شد. با تابش پرتو ایکس (Tongda, TD-3700) به سطح نمونه، اطلاعات ساختار بلوری نمونه به دست آمد. در این مطالعه پرتو ایکس توسط لامپ Cu تحت زوایای 02 برابر 10 تا 80 درجه به سطح نمونه تابانده شد و الگوی XRD حاصل با استفاده از نرم‌افزار Xpert HighScore 3.0 جهت تشخیص فازهای تشکیل‌شده در نمونه سنتز شده مورد تحلیل قرار گرفت. جهت اندازه‌گیری میزان سطح ویژه نانوکامپوزیت سنتز شده از فرآیند جذب و واجذب گاز نیتروژن بر روی سطح نمونه استفاده شد (BEL, BELSORP MINI II). به منظور بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (TESCAN, MIRA III) در بزرگ‌نمایی‌های مختلف استفاده شد. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترون روبشی برای به دست آوردن توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار ImageJ 1.52 به کار گرفته شدند (21). آنالیز طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی



شکل ۱. شماتیک فتوراکتور و سیستم نمونه‌برداری. ۱- ویال ۴ میلی‌لیتری به‌عنوان مخزن پارافرمالدئید متصل به شیر گاز؛ ۲- شیر کنترل گاز برای کنترل مقدار فرمالدئید تصعید شده ورودی به داخل راکتور؛ ۳- فن جهت ایجاد گردش هوا در داخل راکتور؛ ۴- شیشه کوت شده با فتوکاتالیست؛ ۵- توری نگه‌دارنده شیشه جهت تنظیم فاصله فتوکاتالیست با منبع نور؛ ۶- منبع نور؛ ۷- شیر کنترل جهت نمونه‌برداری از داخل راکتور؛ ۸- شلنگ‌های رابط؛ ۹- ایمپینجر تریپ؛ ۱۰- ایمپینجر اصلی داخل ظرف مخلوط آب و یخ؛ ۱۱- روماتر و اوریفیس جهت پایش و کنترل دبی؛ ۱۲- پمپ نمونه‌برداری فردی



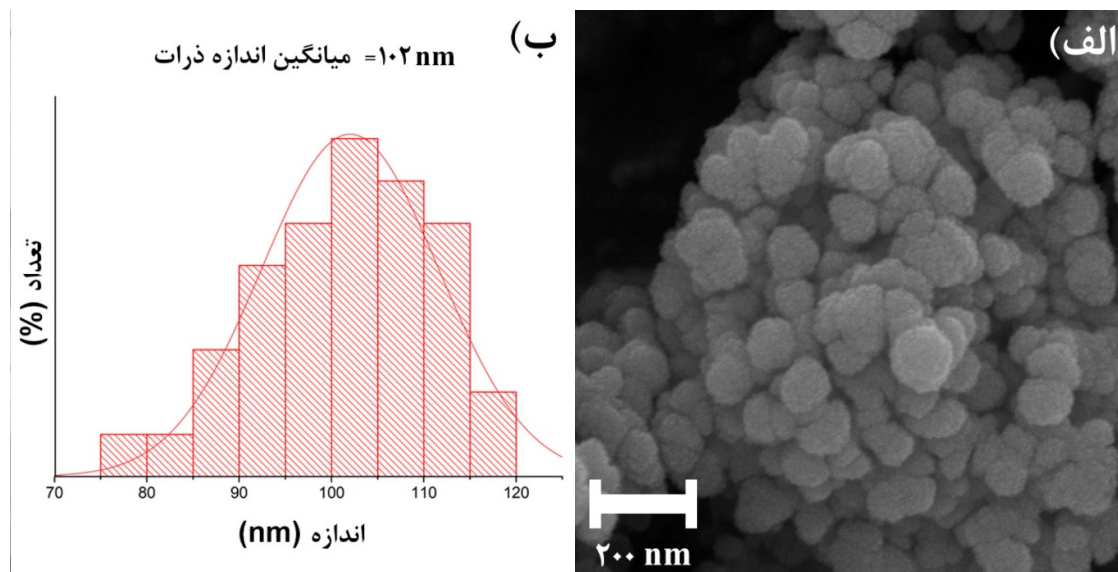
شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$

از اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۱۲ نانومتر مورد آنالیز انجام گرفت (۲۲).

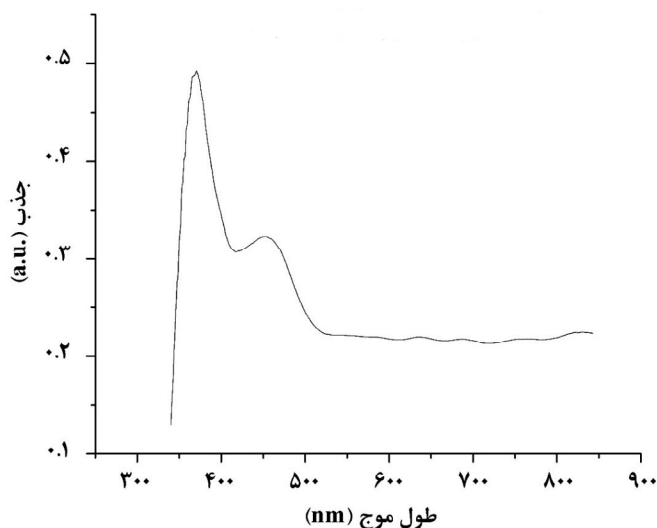
یافته‌ها

نمودار XRD نانو کامپوزیت سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. طبق نتایج پیشنهادی نرم‌افزار، پیک‌های

فرمالدهید بود، عمل می‌کرد. دبی نمونه‌برداری از راکتور بر روی ۰/۲ لیتر بر دقیقه تنظیم گردید. پس از پایان نمونه‌برداری ۲ میلی‌لیتر از محلول ایمپینجر اصلی با ۲ میلی‌لیتر محلول معرف مخلوط شدند و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام آب با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند سپس مقدار جذب محلول موردنظر با استفاده



شکل ۳. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فتوکاتالیست سنتز شده، ب) توزیع اندازه ذرات



شکل ۴. طیفسنجی جذبی فراینش-مرئی

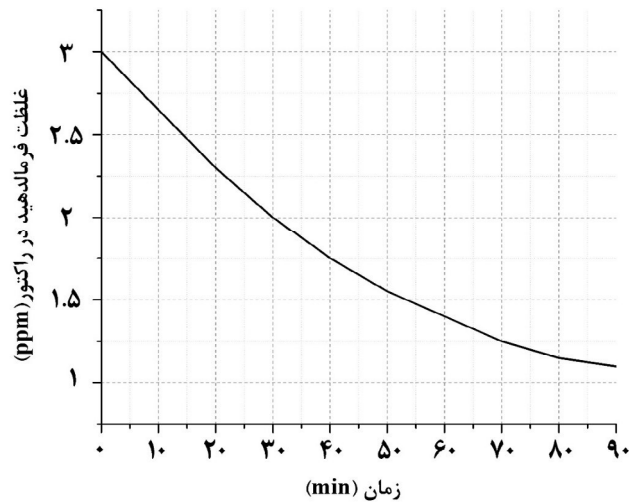
ساختار کریستالی TiO_2 ، چهارضلعی^۲ و از نوع P42/mmm تشخیص داده شد.

تصاویر SEM نمونه سنتز شده و همچنین توزیع اندازه ذرات در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به تصاویر SEM، میانگین اندازه ذرات ۱۰۲ نانومتر با انحراف معیار ۹/۵ تعیین گردید که نشان می‌دهد ذرات در اندازه‌های

به دست آمده حداکثر تشابه را با رفرنس‌های ۰۰۶-۰۰-۰۵۰۵ و ۱۲۷۶-۰۲۱-۰۰ که مربوط به ماده نقره فسفات و تیتانیوم اکساید می‌باشد را دارد که نشان‌دهنده این است که هر دو ماده TiO_2 و Ag_3PO_4 در کامپوزیت سنتز شده تشکیل شده‌اند. ساختار کریستالی Ag_3PO_4 مکعبی^۱ و از نوع P-43n تشخیص داده شد. همچنین

2 Tetragonal

1 Cubic



شکل ۵. نمودار غلظت-زمان حذف فرمالدئید در راکتور

هر دو فتوکاتالیست Ag_3PO_4 و TiO_2 در نمودار پراش به صورت کاملاً تیز و با شدت قابل قبولی بودند که نشان‌دهنده ساختار متبلور فتوکاتالیست سنتز شده می‌باشد (۲۳).

آنالیزهای مورفولوژیک مربوط به نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد ذرات فتوکاتالیست سنتز شده در محدوده نانومتر قرار دارند (۲۴). فرار گرفتن اندازه فتوکاتالیست سنتز شده در محدوده نانو باعث افزایش کارایی فتوکاتالیست در تخریب آلاینده‌های شیمیایی می‌شود، به این صورت که با کاهش اندازه ذرات، مساحت سطح ویژه ذرات افزایش می‌یابد که به دنبال آن احتمال تماس آلاینده با سطح فتوکاتالیست افزایش می‌یابد و باعث افزایش راندمان تخریب فتوکاتالیست سنتز شده می‌شود (۲۵، ۲۶).

بر اساس نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی مربوط به فتوکاتالیست سنتز شده می‌توان چنین دریافت که فتوکاتالیست $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ در نواحی مرئی جذب مناسبی دارد، اما در نواحی طول موج فرابنفش نیز فعالیت خواهد داشت. فتوکاتالیست سنتز شده در محدوده ۳۹۰ نانومتر حداکثر جذب را دارد. فتوکاتالیست سنتز شده تا محدوده ۸۰۰ نانومتر نصف

مختلف می‌باشند ولی نزدیک به میانگین توزیع شده‌اند. مساحت سطح ویژه نانوکامپوزیت سنتز شده برابر m^2/g ۱۲ به دست آمد. نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی برای $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کامپوزیت $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ در محدوده نور مرئی جذب مناسبی دارد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود بعد از گذشت ۹۰ دقیقه ۶۳ درصد فرمالدئید موجود در راکتور حذف شده است.

بحث

نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان‌دهنده مؤثر بودن روش سنتز می‌باشد؛ به طوری که تمام پیک‌های موجود در نمودار پراش شناسایی شدند و پیک شناسایی نشده در نمودار که نشان‌دهنده وجود ناخالصی در نمونه سنتز شده باشد مشاهده نشد. وجود پیک‌های هر دو جزء فتوکاتالیست سنتز شده (TiO_2 و Ag_3PO_4) در نمودار مطابق با استانداردهای موجود، نشان‌دهنده عدم واکنش شیمیایی این دو جزء و تشکیل کامپوزیت $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ در طی فرآیند سنتز می‌باشد. همچنین پیک‌های

در این مطالعه عملکرد فتوکاتالیست Ag_3PO_4/TiO_2 جهت حذف گاز فرمالدئید تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. با افزایش مقدار فتوکاتالیست تا $0/5$ گرم، راندمان تخریب افزایش یافت. در مقادیر بالاتر از $0/5$ گرم، در راندمان تخریب افزایش قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. از علل عدم افزایش راندمان تخریب در مقادیر بالاتر از $0/5$ گرم، پوشانده شدن فتوکاتالیست‌های لایه‌های زیرین با لایه‌های بالایی می‌باشد که به این ترتیب تنها فتوکاتالیست‌های لایه‌های بالایی در معرض تابش قرار می‌گیرند و فتوکاتالیست‌های لایه‌های زیرین، در اثر ایجاد پوشش فتوکاتالیست‌های لایه‌های بالایی، فعال نمی‌شوند (۳۰). مطابق شکل ۵ فتوکاتالیست سنتز شده عملکرد مناسبی در محدوده نور مرئی داشت. تحت تابش نور مرئی، فتوکاتالیست Ag_3PO_4 فعال می‌شود و الکترون از باند ظرفیت این کاتالیست به باند هدایت منتقل می‌شود و یک حفره در باند ظرفیت آن ایجاد می‌شود. حفره جهت رسیدن به پایداری به باند ظرفیت فتوکاتالیست TiO_2 انتقال پیدا می‌کند. به این ترتیب احتمال باز ترکیب الکترون و حفره کاهش می‌یابد و حفره ایجاد شده در باند ظرفیت TiO_2 می‌تواند در واکنش‌های مختلف اکسیداسیون جهت حذف آلاینده استفاده شود (۲۳). ژانگ^۵ و همکاران به مطالعه تأثیر وارد کردن نیکل و نیتروژن بر روی راندمان حذف فرمالدئید گازی با استفاده از فتوکاتالیست TiO_2 پرداختند. در این مطالعه با استفاده از فتوکاتالیستی که دارای نسبت اتمی TiO_2 به N برابر $0/01$ و نسبت اتمی TiO_2 به Ni برابر $0/015$ بود و در دمای 500 درجه سانتی‌گراد کلسینه شده بود بعد از گذشت ۹۰ دقیقه به راندمان تخریب 60 درصد رسیدند که برابر با راندمان تخریب فتوکاتالیست Ag_3PO_4/TiO_2 در این مطالعه می‌باشد. البته با توجه به متغیرهای فراوان تأثیرگذار بر راندمان تخریب از جمله نوع آلاینده مورد مطالعه، غلظت اولیه آلاینده، زمان ماند یا تماس آلاینده با فتوکاتالیست، نوع منبع نور مورد استفاده، توان منبع نور، فاصله منبع نور با فتوکاتالیست، میزان

5 Zhang

حداکثر مقدار جذب خود را حفظ می‌کند که نشان‌دهنده این واقعیت می‌باشد که تا این محدوده می‌تواند فعالیت مناسبی را از خود نشان دهد. این فتوکاتالیست در محدوده 390 نانومتر یک قله برای حداکثر جذب دارد که مربوط به جذب TiO_2 می‌باشد. قله دیگر نمودار در محدوده 470 نانومتر مربوط به Ag_3PO_4 می‌باشد. علت پیک بلندتر ایجاد شده در ناحیه فرابنفش درصد مولی بیشتر تیتانیوم دی‌اکسید نسبت به نقره فسفات (نسبت ۳ به ۱) در ترکیب سنتز شده می‌باشد. وجود دو قله در طیف‌سنجی این فتوکاتالیست که هر یک مربوط به دو جزء تشکیل‌دهنده آن می‌باشد، نشان‌دهنده عدم واکنش شیمیایی بین TiO_2 و Ag_3PO_4 طی مراحل سنتز می‌باشد.

باند گپ فتوکاتالیست سنتز شده برابر $2/3$ eV به دست آمد که کمتر از مقادیر به دست آمده برای همین فتوکاتالیست در مطالعه راول^۳ و همکاران می‌باشد که به روش دیگری فتوکاتالیست Ag_3PO_4/TiO_2 را سنتز کرده‌اند (۲۳). احتمالاً دلیل این کمتر بودن باند گپ فتوکاتالیست سنتز شده در این مطالعه نسبت به مطالعه راول و همکاران، اندازه بزرگ‌تر TiO_2 سنتز شده در این مطالعه باشد. طبق مطالعه سینگ^۴ و همکاران، با کاهش اندازه ذرات، باند گپ نیمه‌هادی‌ها افزایش می‌یابد (۲۷). کمتر بودن باند گپ باعث بهبود عملکرد فتوکاتالیست در محدوده ناحیه مرئی شده و افزایش راندمان حذف آلاینده از هوا را به دنبال خواهد داشت (۲۶).

یکی از پارامترهای تأثیرگذار در راندمان حذف آلاینده توسط فتوکاتالیست‌ها، مقدار مساحت سطح ویژه فتوکاتالیست می‌باشد. همان‌طور که ذکر شد هرچقدر مساحت سطح ویژه بیشتر باشد، به علت احتمال تماس بیشتر آلاینده با کاتالیست، راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد (۲۸). در این مطالعه مساحت سطح ویژه نانوکامپوزیت سنتز شده برابر $12/m^2/g$ به دست آمد که در مقایسه با مساحت سطح ویژه فتوکاتالیست Ag_3PO_4 به‌تنهایی افزایش چشمگیر داشت (۲۹).

3 Rawal
4 Singh

فتوکاتالیست Ag_3PO_4/TiO_2 عملکرد مناسبی تحت تابش نور مرئی داشت و از آن می‌توان در سیستم‌های کنترل آلاینده در محیط‌های صنعتی و بیمارستانی استفاده نمود. با توجه به این‌که بعد از ۹۰ دقیقه غلظت فرمالدئید موجود در داخل فتوراکتور به کمتر از میزان حد تشخیص متد اندازه‌گیری رسید، نمونه‌برداری متوقف گردید که از جمله محدودیت‌های این مطالعه می‌باشد. بررسی کارایی فتوکاتالیست سنتز شده برای استفاده مجدد و همچنین بررسی تأثیر فاکتورهای عملیاتی در راندمان حذف برای مطالعات بعدی پیشنهاد می‌گردد.

رطوبت موجود در راکتور، نوع راکتور از نظر استاتیک یا دینامیک بودن، مقدار فتوکاتالیست مورد استفاده در راکتور، که در مطالعات مختلف تفاوت‌های زیادی با هم دارند مقایسه مطالعات مختلف از نظر راندمان تخریب بسیار سخت می‌باشد (۳۱-۳۳).

نتیجه‌گیری

روش سنتز به کارگرفته شده در این مطالعه جهت سنتز نانوکامپوزیت Ag_3PO_4/TiO_2 با توجه به آنالیزهای انجام‌گرفته بسیار کارآمد و مناسب بود.

REFERENCES

- Bera S, Won D-I, Rawal SB, Kang HJ, Lee WI. Design of visible-light photocatalysts by coupling of inorganic semiconductors. *Catal Today*. 2019;335:3-19.
- Liu Z, Little JC. 4 - Materials responsible for formaldehyde and volatile organic compound (VOC) emissions. In: Pacheco-Torgal F, Jalali S, Fucic A, editors. *Toxicity of Building Materials*: Woodhead Publishing; 2012. p. 76-121.
- Soltanpour Z, Mohammadian Y, Fakhri Y. The exposure to formaldehyde in industries and health care centers: A systematic review and probabilistic health risk assessment. *Environ Res*. 2022;204:112094.
- Salthammer T, Mentese S, Marutzky R. Formaldehyde in the indoor environment. *Chem Rev*. 2010;110(4):2536-72.
- Dai Y, Guo Y, Wang J, Li Y, Zhang L, Liu X. A vertically configured photocatalytic-microbial fuel cell for electricity generation and gaseous toluene degradation. *Chemosphere*. 2021;285:131530.
- Tsang CHA, Li K, Zeng Y, Zhao W, Zhang T, Zhan Y, et al. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. *Environ Int*. 2019;125:200-28.
- Truong PL, Kidanemariam A, Park J. A critical innovation of photocatalytic degradation for toxic chemicals and pathogens in air. *J Ind Eng Chem*. 2021;100:19-39.
- Bora LV, Mewada RK. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2017;76:1393-421.
- Georgieva J, Valova E, Armyanov S, Philippidis N, Poullos I, Sotiropoulos S. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO_2-WO_3 photoanodes. *J Hazard Mater*. 2012;211-212:30-46.
- Kumar SG, Rao KSRK. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *RSC Adv*. 2015;5(5):3306-51.
- Ye L, Su Y, Jin X, Xie H, Zhang C. Recent advances in $BiOX$ ($X = Cl, Br$ and I) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms. *Environ Sci Nano*. 2014;1(2):90-112.
- Zhang H, Chen G, Bahnemann DW. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(29):5089-121.
- Liu Y, Yu H, Cai M, Sun J. Microwave hydrothermal synthesis of Ag_2CrO_4 photocatalyst for fast degradation of PCP-Na under visible light irradiation. *Catal Commun*. 2012;26:63-7.
- Tachikawa T, Ochi T, Kobori Y. Crystal-Face-Dependent Charge Dynamics on a $BiVO_4$ Photocatalyst Revealed by Single-Particle Spectroelectrochemistry. *ACS Catal*. 2016;6(4):2250-6.
- Wu J, Duan F, Zheng Y, Xie Y. Synthesis of Bi_2WO_6 Nanoplate-Built Hierarchical Nest-like Structures with Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. *The*

- Journal of Physical Chemistry C. 2007;111(34):12866-71.
16. Ghazalian E, Ghasemi N, Amani-Ghadim AR. Effect of gadollunium doping on visible light photocatalytic performance of Ag₃PO₄: Evaluation of activity in degradation of an anthraquinone dye and mechanism study. *J Mol Catal A Chem*. 2017;426:257-70.
 17. Wang H, Zhang L, Chen Z, Hu J, Li S, Wang Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem Soc Rev*. 2014;43(15):5234-44.
 18. Wang Y, Wang Q, Zhan X, Wang F, Safdar M, He J. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*. 2013;5(18):8326-39.
 19. Zhang L, Jaroniec M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Appl Surf Sci*. 2018;430:2-17.
 20. Taheri ME, Petala A, Frontistis Z, Mantzavinos D, Kondarides DI. Fast photocatalytic degradation of bisphenol A by Ag₃PO₄/TiO₂ composites under solar radiation. *Catal Today*. 2017;280:99-107.
 21. Igathinathane C, Pordesimo L, Columbus E, Batchelor W, Methuku S. Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ. *Comput Electron Agric*. 2008;63(2):168-82.
 22. "Air quality-determination of formaldehyde-acetylacetone spectrophotometric method" Chinese national standard GB/T 15516-1995.
 23. Rawal SB, Sung SD, Lee WI. Novel Ag₃PO₄/TiO₂ composites for efficient decomposition of gaseous 2-propanol under visible-light irradiation. *Catal Commun*. 2012;17:131-5.
 24. Aschner M. Chapter 8 - Nanoparticles: Transport across the olfactory epithelium and application to the assessment of brain function in health and disease. In: Sharma HS, editor. *Progress in Brain Research*. 180: Elsevier; 2009. p. 141-52.
 25. Li D, Song H, Meng X, Shen T, Sun J, Han W, et al. Effects of Particle Size on the Structure and Photocatalytic Performance by Alkali-Treated TiO₂. *Nanomaterials*. 2020;10(3).
 26. Lin H, Huang CP, Li W, Ni C, Shah SI, Tseng Y-H. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Appl Catal B*. 2006;68(1):1-11.
 27. Singh M, Goyal M, Devlal K. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. *J Taibah Univ Sci*. 2018;12(4):470-5.
 28. Cheng H, Wang J, Zhao Y, Han X. Effect of phase composition, morphology, and specific surface area on the photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterials. *RSC Adv*. 2014;4(87):47031-8.
 29. Lee Y-J, Kang J-K, Park S-J, Lee C-G, Moon J-K, Alvarez PJJ. Photocatalytic degradation of neonicotinoid insecticides using sulfate-doped Ag₃PO₄ with enhanced visible light activity. *Chem Eng J*. 2020;402:126183.
 30. Mansoubi H, Mansourpour Z, Fatemi S. High photocatalytic efficiency of spouting reactor compared with fluidized bed with top irradiation source. *Particuology*. 2017;33:123-8.
 31. Shojaeimehr T, Tasbihi M, Acharjya A, Thomas A, Schomäcker R, Schwarze M. Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2020;388:112182.
 32. Babić K, Tomašić V, Gilja V, Le Cunff J, Gomzi V, Pintar A, et al. Photocatalytic degradation of imidacloprid in the flat-plate photoreactor under UVA and simulated solar irradiance conditions—The influence of operating conditions, kinetics and degradation pathway. *J Environ Chem Eng*. 2021;9(4):105611.
 33. Shayegan Z, Lee C-S, Haghghat F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. *Chem Eng J*. 2018;334:2408-39.