



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



افزایش بازده فوتوکاتالیست در محیط میزبان متیلن بلو با بهره‌گیری از سیستم ترکیبی نانوذره-نقطه کوانتومی

سیده طاهره سجادیان^۱، یاسرالعیسی^۱، سیده مهری حمیدی^۱، محمود کاظم زاد^۲، امیررضا صدرالحسینی^۱

^۱آزمایشگاه مگنتوپلاسمونیک، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
^۲پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

چکیده - همراه با تشدید مشکلات زیست محیطی آلودگی آب، تبدیل انرژی خورشیدی از طریق فوتوکاتالیز مورد توجه بسیاری در زمینه تصفیه آب قرار گرفته است. فوتوکاتالیز به عنوان یک فناوری تبدیل انرژی "سبز" در زمینه انرژی پاک و پایان ناپذیر شناخته شده است. در این میان نقاط کوانتومی (QDs) با توجه به ویژگی‌های منحصر بفرد، می‌توانند در طراحی فوتوکاتالیست‌هایی با بازدهی بالا استفاده شوند و نقش‌های مهمی مانند واسطه الکترون، مبدل طیفی و حساس کننده را ایفا کنند. در این پژوهش با استفاده از نمونه لایه نشانی شده با تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)، نقاط کوانتومی کربن (CQDs) و نانوسیم‌های نقره (AgNWs) توانستیم به درصد بالایی از تخریب دست پیدا کنیم.

کلید واژه-فوتوکاتالیست، تصفیه آب، تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)، نقاط کوانتومی کربن (CQDs)، نانو سیم‌های نقره (AgNWs)

Increasing the photocatalyst efficiency in the methylene blue host medium using a hybrid nanoparticle-quantum dot system

S. T. Sajjadian, Y. Alisa, S. M. Hamidi*, M. Kazemzad, A. R. Sadrolhosseini

^۱ آزمایشگاه مگنتوپلاسمونیک، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

University.

^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

*m_hamidi@sbu.ac.ir

Abstract- Along with the aggravation of environmental problems of water pollution, conversion of solar energy through photocatalysis has received much attention in the field of water treatment. Photocatalysis is known as a "green" energy conversion technology in the field of clean and inexhaustible energy. Quantum dots (QDs), due to their unique properties, can be used in the design of high-efficiency photocatalysts and play important roles such as electron mediation, spectral converter and sensitizer. In this study, using a sample layered with titanium dioxide (TiO_2), carbon quantum dots (CQDs) and Ag nanowires, we were able to achieve a high percentage of degradation.

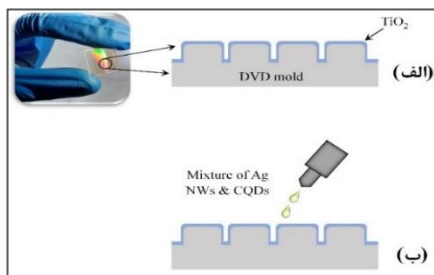
Keywords: Photocatalyst; titanium dioxide (TiO_2), carbon quantum dots (CQDs); Ag nanowires

مقدمه

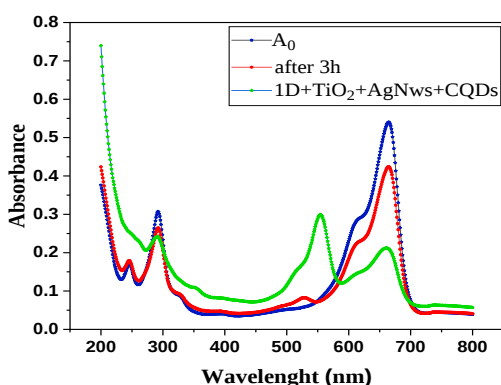
یکی از مسائل مهم زیست محیطی که به شدت بر زندگی بشر تاثیر می‌گذارد، آلودگی روز افزون آب‌های شیرین در سراسر جهان است [۱]. در حال حاضر، آلودگی آب‌های سطحی، تبخیر آب و همچنین کمبود آب آشامیدنی به عنوان مشکلات بحرانی جامعه در نظر گرفته شده است. چندین فناوری متداول در سال‌های اخیر برای تصفیه آلاینده‌های آلی استفاده شده است. در میان آن‌ها برخی از فناوری‌ها مانند جذب، انعقاد، فیلتراسیون غشایی و ته نشینی وجود دارد که تنها می‌تواند آلاینده‌های آلی را از آلاینده‌های سمی اولیه به آلاینده‌های ثانویه در فرآیند تصفیه تبدیل کند تا اینکه آن‌ها را به طور کامل تخریب کند [۲]. در فناوری نوین روش فوتوکاتالیستی به عنوان یک تکنولوژی سریع و موفق معرفی شده است. فوتوکاتالیزورها معمولاً اکسیدهای فلزی نیمه رسانا هستند که در فرآیندهای فوتوشیمیایی ناهمگن برای تخریب آلاینده‌ها به کار می‌روند. هنگامی که نیمه رساناها در مقابل تابش طول موج مناسبی از نور قرار می‌گیرند که انرژی نور بیشتر یا مساوی شکاف انرژی نیمه رسانا باشد، الکترون‌های نوار ظرفیت، انرژی را جذب کرده، برانگیخته می‌شوند و به نوار هدایت با انرژی بالاتر می‌روند. در نتیجه‌ی این برانگیختگی یک حفره با بار مثبت در نوار ظرفیت و یک الکترون با بار منفی در نوار هدایت ایجاد می‌شود. الکترون نوار هدایت یک کاهنده قوی و حفره نوار ظرفیت یک اکسند قوی هستند. نیمه رساناهای فوتوکاتالیزوری به کاربرده شده در تصفیه آب، بایستی از لحاظ شیمیایی و بیولوژیکی خنثی و از نظر فوتوکاتالیزوری فعال باشند، به راحتی تولید و استفاده شوند و همچنین با نور خورشید فعال گردند. در سال‌های اخیر نیمه‌رساناهایی همچون: TiO_2 , Fe_2O_3 , WS_2 , ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 و CeO_2 در

فرآیندهای فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته است. اما این مواد به دلیل شکاف باندی پهن فقط در ناحیه فرابنفش برانگیخته می‌شوند بنابراین دارای محدودیت‌های طیفی در فرآیند فوتوکاتالیستی هستند. بسیاری از سیستم‌های فوتوکاتالیستی کنونی از استفاده کم نور خورشید و نرخ بالای ترکیب مجدد حامل‌های بار رنج می‌برند، که بازدهی کلی کوانتومی و کاربردهای عملی فوتوکاتالیز را به طور جدی محدود می‌کند. بنابراین نیاز است مواد جدید با قدرت فوتوکاتالیستی و بازدهی بالاتر در فوتوکاتالیزهای ناهمگن استفاده شود. در میان کاتالیزورهای مورد مطالعه، نانو مواد نیمه رسانای صفر بعدی (به عنوان مثال نقاط کوانتومی)، به دلیل خواص نوری منحصر به فرد، حلالیت بالا، هزینه کم، سازگاری با محیط زیست، پایداری شیمیایی و سنتز ساده، کاندیدای امیدوار کننده‌ای برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری به ویژه در تجزیه آلاینده‌ها توجه بسیاری شده است [۳]. علاوه بر این، نقاط کوانتومی به عنوان ذرات نیمه رسانا جدید در مقیاس‌های نانومتری دارای نسبت سطح به حجم بالاتری نسبت به همتایان بالکی خود هستند و بنابراین جذب فوتون بیشتری را بر روی سطح فوتوکاتالیست امکان پذیر می‌سازد. همچنین، ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره در ذره نیمه رسانا با کاهش اندازه ذرات به شدت کاهش می‌یابد. بنابراین، انتظار می‌رود که نیمه رساناهای نانو مقیاس فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نیمه رسانای بالکی خود داشته باشد. این مواد به دلیل تولید سریع جفت‌های حفره الکترون با تحریک نوری و ایجاد تله‌های جدید در سطح نقاط کوانتومی منجر به بازدهی بالای واکنش‌های ناشی از نور در سطح می‌شود. بنابراین نقاط کوانتومی با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، می‌توانند در طراحی فوتوکاتالیست‌هایی با بازدهی بالا استفاده شوند و نقش‌های مهمی مانند واسطه الکترون، مبدل طیفی و

شکل (۲). طول موج ۶۶۱ نانومتر به عنوان پیک مشخصه محلول متیلن بلو در نظر گرفته شد. همان گونه که از نمودار مشخص است با قرار دادن نمونه در محلول بعد از گذشت زمان مورد نظر جذب بسیار پایینی مشاهده می شود که بیانگر تخریب بالای نمونه مورد نظر است شکل (۳).



شکل ۱. مراحل آماده سازی نمونه (الف) آماده سازی زیر لایه و (ب) چکاندن AgNWs-CQDs بر روی زیر لایه



شکل ۲. میزان جذب در نمونه TiO2/AgNWs-CQDs

بحث و نتیجه گیری

زمانی که نقاط کوانتومی کربن (CQDs) با نانوسیم های نقره ترکیب می شود باعث تعامل بیشتر متیلن بلو با نانوکامپوزیت های نقره و نقاط کوانتومی کربن و در نتیجه تخریب بیشتر آلاینده های موجود در آب می شود. شکل ۴ مکانیسم فوتوکاتالیستی را AgNWs-CQDs را نشان می دهد. در این ساختار نانوسیم های نقره (AgNWs) به عنوان آنتن های نوری عمل می کنند و باعث تمرکز فوتون های فرودی می شود. این انرژی باعث تحریک

حساس کننده را ایفا کنند. در این پژوهش با ترکیب تیتانیوم دی اکسید، نقاط کوانتومی کربن و نانوسیم های نقره توانستیم به تخریب ۵۰ درصد از دای مورد نظر دست پیدا کنیم.

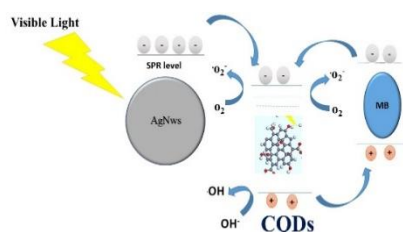
مواد و روش کار

در ابتدا برای تهیه نقاط کوانتومی کربن (CQDs) حدود ۱۰ گرم برگ خشک گیاهان را با حلال ارگانیک (اتانول) استخراج نموده و پس از جداسازی حلال با استفاده از روش تقطیر در خلا، جامد باقیمانده مستقیماً در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون حل می شود. محلول حاوی عصاره گیاهی در داخل اتوکلاو با پوشش تفلونی قرار گرفته و در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳-۴ ساعت تحت واکنش هیدروترمال قرار گرفته و سپس به آرامی تا دمای اتاق سرد می شود. محصول بدست آمده که حاوی نقطه کربنی است بدون تصفیه استفاده می شود. همچنین از DVD جهت استفاده از زیر لایه و با هدف پوشش دهی با TiO2 لایه نشانی شد. به منظور بررسی پدیده فوتوکاتالیزوری، ترکیبی از نقاط کوانتومی کربن (CQDs) و نانو سیم های نقره با نسبت های برابر به وسیله میکرو پیپت بر روی سطح نمونه مورد نظر چکانده شد شکل (۱). در مرحله بعد، می بایست نمونه تحت تابش شبیه به نور خورشید قرار می گرفت و میزان تخریب دای در مدت زمان ۳ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، نمونه در محلول متیلن بلو با غلظت ۱ ppm قرار داده شده و میزان تخریب با رابطه:

$$\% \frac{A_0 - A}{A_0}$$

اندازه گیری شد که در این رابطه، A و A₀ به ترتیب مقادیر جذب اولیه و نهایی فرایند فوتوکاتالیستی است. همچنین در مدت زمان ۳ ساعت محلول تحت تابش قرار گرفت تا میزان جذب محلول بدون نمونه بررسی شود

این سازوکار بر اساس تقویت میدان الکتریکی در نزدیکی سطح نیمه رسانا از طریق تحریک رزونانس پلاسمون سطحی موضعی نانوذرات فلزی رخ می‌دهد که موجب افزایش جذب نیمه رسانا می‌شود. تحریک پلاسمون در فلز موجب تولید دو قطبی‌های قوی می‌شود. انرژی در فلز می‌تواند با برهمکنش دوقطبی-دو قطبی به نیمه رسانا منتقل شود و جفت الکترون-حفره تولید می‌شود و در نتیجه باعث جلوگیری از بازترکیب جفت الکترون-حفره و در نهایت بازدهی و تخریب بالا در فوتوکاتالیست می‌شود.

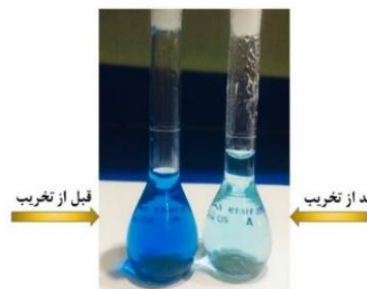


شکل ۴. مکانیسم پیشنهادی برای تخریب نوری MB با استفاده از AgNWs-CQDs

مراجع

- [۱] A. Inyinbor Adejumo, O. Adebese Babatunde, P. Oluyori Abimbola, A. Adelani Akande Tabitha, O. Dada Adewumi, and A. Oreofe Toyin, "Water pollution: effects, prevention, and climatic impact", *Water Challenges of an Urbanizing World*, Vol. ۳۳, pp. ۳۳-۴۷, ۲۰۱۸.
- [۲] S. Phanichphant, A. Nakaruk, K. Chansaenpak, and D. Channei, "Evaluating the photocatalytic efficiency of the BiVO₄/rGO photocatalyst", *Scientific reports*, Vol. ۹, pp. ۱, ۲۰۱۹.
- [۳] Z. W. Heng, W. C. Chong, Y. L. Pang, and C. H. Koo, "An overview of the recent advances of carbon quantum dots/metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, pp. ۹, ۱۰۵۱۹۹, ۲۰۲۱.

الکترون‌های بیشتر می‌شود. الکترون‌ها از باند LUMO متیلن بلو به نوار رسانش نقاط کوانتومی کربن می‌روند همچنین حفره‌ها در باند HOMO متیلن بلو در مکان‌های مختلف حرکت می‌کنند. این فرآیند باعث به دام انداختن الکترون‌ها و جلوگیری از بازترکیب جفت الکترون-حفره و در نهایت تخریب مولکول‌های دای می‌شود. به این صورت که الکترون‌ها با اکسیژن محلول واکنش داده و رادیکال‌های سوپراکسید فعال تولید می‌کنند و حفره‌ها توسط یون‌های هیدروکسیل در سطح فوتوکاتالیست به دام می‌افتند تا رادیکال‌های واکنش پذیر هیدروکسیل (OH·) تولید شوند. رادیکال‌های واکنشی تولید شده با متیلن بلو جذب شده در سطح فوتوکاتالیست واکنش داده و مولکول‌های رنگ آبی را تخریب می‌کنند. از سوی دیگر، تجمع نقاط کوانتومی در اطراف نانوسیم‌های نقره و فاصله بسیار نزدیک آن‌ها با یکدیگر، باعث ایجاد سطوح میانی می‌شود و از ترکیب مجدد الکترون‌های باند رسانایی و حفره‌های باند ظرفیتی کاسته می‌شود. همچنین انتقال الکترون‌های رزونانس پلاسمون سطحی به نوار رسانایی نقاط کوانتومی نیز می‌تواند به افزایش الکترون‌های تشکیل دهنده رادیکال و در نهایت افزایش تخریب ذرات متیلن بلو کمک کند. همچنین توانایی تخریب نمونه TiO₂/AgNWs-CQDs می‌تواند به مکانیسم انتقال انرژی رزونانس پلاسمون مربوط باشد که میدان الکتریکی نوسانی شدید را در مورد فلز در نظر می‌گیرد.



شکل ۳. میزان تخریب نمونه در مدت زمان ۳ ساعت.