

مطالعه روش‌های تخریب مواد رنگزای آلی توسط نانو ذرات فوتوکاتالیستی با بهره‌گیری از خاصیت پلاسمونیک

سیده حدیث مرتضوی میلانی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، رضا سلیمی^۳، حسن سامعی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، الف) دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ب) پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه

صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۲- دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۳- استاد پژوهشگر، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۶/۲۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۱۲/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۱/۱۸ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۰۴/۱۰

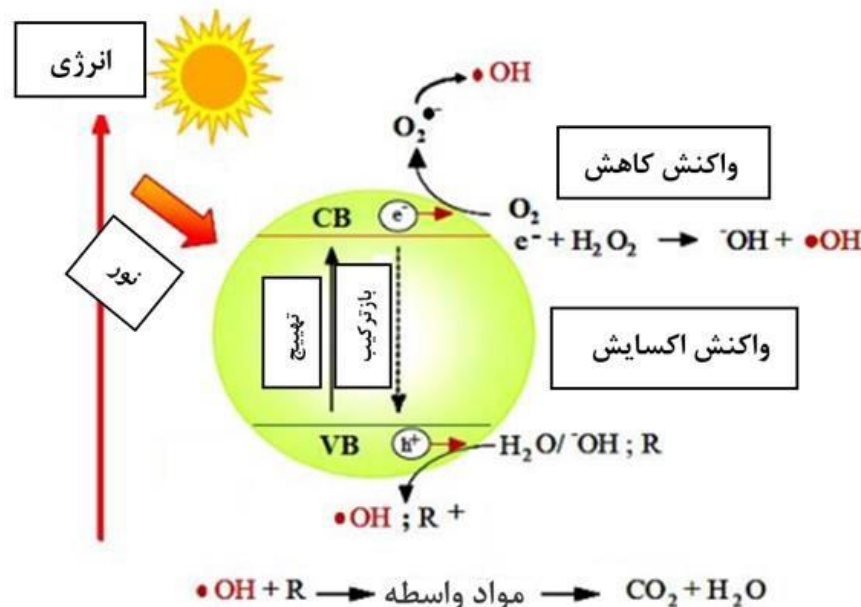
چکیده

آلودگی‌های آبی، افزایش جمعیت و تقاضای روز افزون منابع آب پاک، بشر را به تصفیه آب و استفاده مجدد از آن واداشته است. بنابراین تلاش برای بهبود روش‌های تصفیه پساب و تجزیه ترکیبات سمی به ترکیبات غیرسمی همواره مورد توجه بوده است. در این میان استفاده از کاتالیزورهای نوری، به علت اکسایش و تخریب سریع آلاینده‌ها نسبت به روش‌های سنتی، به عنوان روشی کم هزینه، دوست‌دار محیط‌زیست و کارآمد شناخته می‌شود. کاتالیزورهای نوری نیمه‌رساناهایی هستند که با جذب نور، الکترون و حفره را ایجاد می‌کنند که پس از واکنش با آب و اکسیژن و تولید گونه‌های رادیکالی مانند سوپراکسیدها و غیره سبب تخریب ترکیبات آلی آلاینده می‌شود. تاثیر نانو ساختارهای فلزی با خاصیت پلاسمونیک بر افزایش دامنه جذب نور نیمه‌هادی‌ها اثبات شده است. رزونانس پلاسمون سطحی در نانو ساختارهای فلزی در برابر نور موجب ایجاد انرژی پلاسمونیک می‌شود که این انرژی در فلز با سه سازوکار اصلی به نیمه‌هادی منتقل می‌شود که عبارتند از: انتشار نور، انتقال انرژی رزونانس القا شده توسط پلاسمون (PIRET) و تزیق الکترون داغ که پژوهش‌های متعددی نشان داده این عوامل موجب افزایش بازده فوتوکاتالیستی در تخریب ماده رنگزا می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

کاتالیزور نوری، نانوذرات نقره، خاصیت پلاسمونیک، رزونانس پلاسمون سطحی، تخریب ماده رنگزا، غشا پلیمری.

چکیده تصویری



The Study of Methods for the Degradation of Organic Dyes by Photocatalytic Nanoparticles Using Plasmonic Property

Seyedeh Hadis Mortazavi Milani^{1,2}, Ali Asghar Sabbagh Alvani^{2*}, Reza Salimi², Hassan Sameie²

1- Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

2- Color & Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

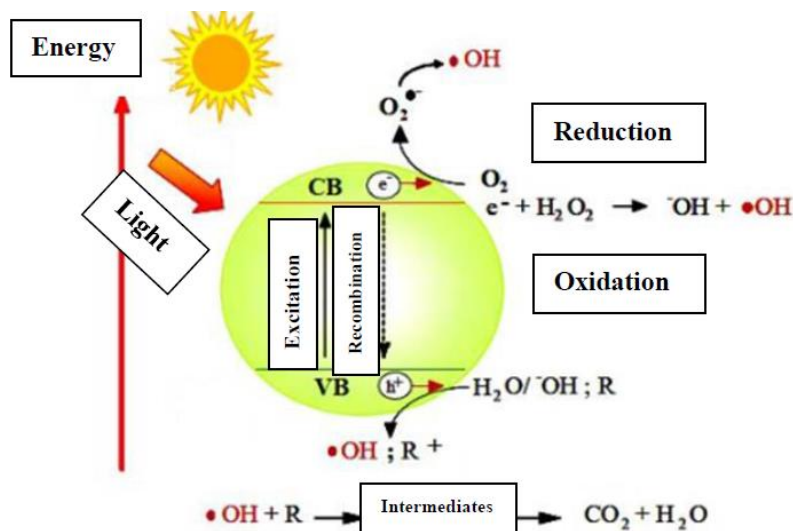
Abstract

Water pollution, population growth and the increasing demand for clean water have led humans to water treatment and reuse. Therefore, efforts to improve wastewater treatment techniques and the degradation of toxic compounds into non-toxic compounds have always been considered. photocatalysts, due to rapid oxidation and degradation of pollutants than traditional methods, as known as low-cost, environmental friendly and efficient method. Photocatalysts are semiconductors that absorb light then generate electrons and holes, which after reacting with water and oxygen, and producing radical species such as superoxide, etc., cause the degradation of organic compounds. The metallic nano-structures with plasmonic effect has an influence on increasing the light absorption amplitude of semiconductors. Surface plasmon resonance in metallic nano-structures against light generates plasmonic energy, which is transmitted to the semiconductor by three main mechanisms: light scattering, PIRET-induced resonance energy transfer and hot electron injection, which researches indicate that these factors increase photocatalytic efficiency in dye degradation.

Keywords

Photocatalyst, Silver nanoparticles, Plasmonic effect, Surface plasmon resonance, Dye degradation, Polymeric membrane

Graphical abstract

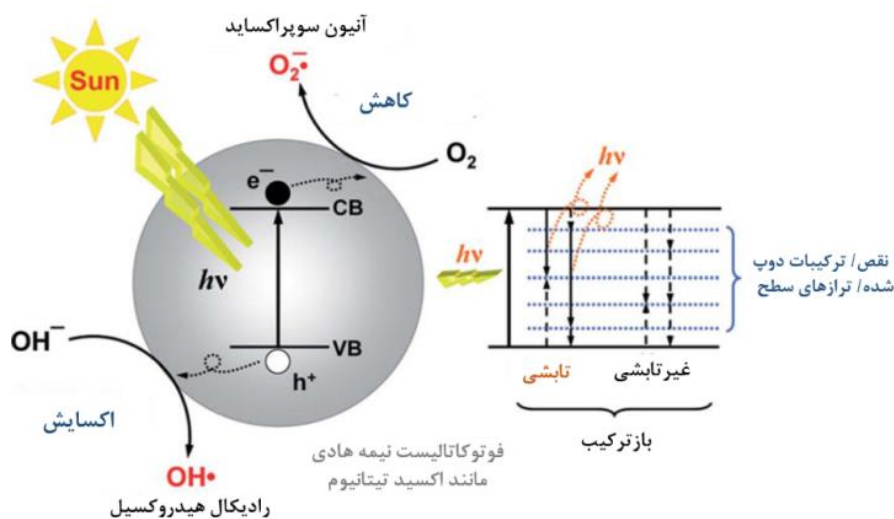


۱- مقدمه

مواد رنگزا نقش مهمی در شاخه‌های مختلف صنعت نساجی و رنگرزی دارند. بیش از صد هزار نوع ماده رنگزا مصنوعی در چنین صنایعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. سالانه بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن مواد رنگزا از دو منبع اصلی زغال‌سنگ و واسطه‌های نفتی، تولید می‌شوند. حدود ۱۵٪ (۱۰۰۰۰۰ تن در سال) از این مواد رنگزای غیرزیست تخریب‌پذیر به عنوان پساب رنگرزی وارد جریان‌های آب می‌شوند. آلودگی‌های آبی ناشی از صنعت نساجی ۲۰٪ از آلودگی‌های آبی صنایع را تشکیل می‌دهد و به همین علت صنعت نساجی دومین صنعت آلوده‌کننده محیط‌زیست شناخته می‌شود. افزایش جمعیت و تقاضای روز افزون منبع آب پاک، بشر را به تصفیه آب و استفاده مجدد از آن واداشته است. همچنین، ورود پساب حاوی مواد شیمیایی و سمی ناشی از کارخانجات، از جمله مواد رنگزای آلی ناشی از کارخانجات رنگرزی، محیط‌زیست و جانداران را با خطر جدی مواجه می‌کند [۳-۱]. بنابراین تلاش برای بهبود روش‌های تصفیه پساب و تجزیه ترکیبات سمی به ترکیبات غیرسمی، همواره مورد توجه بوده است. روش‌های فیزیکی سنتی مانند استفاده از کربن فعال، جذب، اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون و غیره می‌تواند جهت حذف مواد رنگزا مورد استفاده قرار گیرد. در هر حال، این روش‌ها، آلودگی‌ها را با فرآیندی ساده توسط واسطه‌ای انتقال می‌دهند. این فرآیندها با توجه به ضرورت تجدید ماده واسطه جهت جذب، هزینه بر هستند. حذف مواد رنگزا می‌تواند توسط فرآیندهای شیمیایی مانند اکسایش، تجزیه فوتونی از طریق کاتالیزورنوری و غیره نیز انجام گیرد [۴]. در این میان استفاده از کاتالیزورهای نوری، به علت اکسایش و تخریب سریع آلاینده‌ها نسبت به روش‌های سنتی، به عنوان روشی کم هزینه و دوستدار محیط‌زیست و کارآمد شناخته می‌شود که در آن نیمه‌رساناها طی واکنش‌های فوتوکاتالیستی از انرژی پاک و تجدیدپذیر خورشید استفاده می‌کنند. همچنین، روش‌های متعددی جهت بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی وجود دارد که در این میان، می‌توان به استفاده از خاصیت پلاسمونیک در نانو ساختارهای پلاسمونی اشاره کرد [۵، ۳].

۲- کاتالیزورهای نوری

کاتالیزورهای نوری به عنوان ابزاری کارآمد جهت تخریب آلودگی‌های آبی و اتمسفری بکار می‌روند. کاتالیزورهای نوری نیمه‌رساناهایی هستند که با جذب نور، الکترون و حفره را ایجاد می‌کنند که پس از واکنش با آب و اکسیژن و تولید گونه‌های رادیکالی مانند سوپراکسیدها و غیره سبب تخریب ترکیبات آلی آلاینده می‌شود. الکترون‌ها به مولکول پذیرنده در شرایطی که پتانسیل کاهش آن زیر تراز هدایت کاتالیزور نوری قرار بگیرد، انتقال پیدا می‌کند. در حالی که حفره به مولکول دهنده در شرایطی که پتانسیل اکسایش آن بالای تراز ظرفیت قرار بگیرد، منتقل می‌شود [۶، ۷]. شکل ۱ نمای کلی از نحوه عملکرد فوتوکاتالیست را نشان می‌دهد. از جمله ویژگی‌های کاتالیزورنوری مطلوب می‌توان به بازده جذب نور مناسب جهت تشکیل الکترون و حفره، پایداری نوری، سطح ویژه بالا جهت جذب آلاینده‌ها، غیرسمی بودن، شکاف انرژی^۱ و موقعیت تراز هدایت و ظرفیت مناسب و بازترکیب کم الکترون و حفره بعد از برخورد فوتون اشاره کرد. همچنین، فعالیت فوتوکاتالیستی یک کاتالیزور نوری می‌تواند تحت تاثیر عوامل مختلف دیگر مانند شرایط واکنش (pH، غلظت، میزان نوردهی و غیره) و کیفیت کاتالیزورنوری (میزان بلورینگی یا نقص‌های موضعی) باشد [۷]. از ترکیبات استفاده شده در کاتالیزورنوری می‌توان به اکسیدهای فلزی مانند Fe_2O_3 ، GaP ، CuS ، ZnO ، TiO_2 و غیره اشاره کرد. بیشترین کاتالیزورنوری استفاده شده از میان فوتوکاتالیست‌ها، TiO_2 است که به علت شکاف انرژی عریض آن و عدم جذب نور مرئی، کاربردهای آن محدود شده است [۸-۱۱]. روش‌های متعددی جهت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی کاتالیزورهای نوری وجود دارد که از میان آن‌ها می‌توان به دوپ کردن^۲ با عناصر مختلف (فلزی یا غیرفلزی)، استفاده از کاتالیزورنوری کمکی و بهینه‌سازی ریخت اشاره کرد.

¹ Band Gap² Doping

شکل ۱- نمای کلی از طرز عملکرد کاتالیزور نوری [۶].

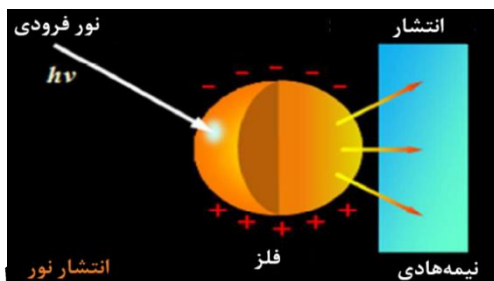
مقاله

تولید می‌شود. سازوکار PIRET در یک لایه عایق بین فلز پلاسمونی و نیمه‌هادی با ضخامت حدود ۲۵ نانومتر رخ می‌دهد (شکل ۳).

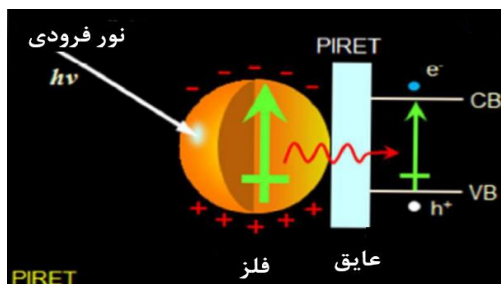
تزریق الکترون داغ: انتقال انرژی پلاسمون می‌تواند موجب تولید حامل‌های بار داغ شود. الکترون‌های داغی که دارای انرژی بالاتر از لایه بازدارنده در فصل مشترک فلز-نیمه‌هادی هستند، می‌توانند به طور مستقیم به نوار هدایت نیمه‌هادی تزریق شوند (شکل ۴) [۱۴، ۱۵].

سه سازوکار اصلی موجب تخریب آلاینده‌ها در کاتالیزورهای نوری فلز-نیمه‌هادی می‌شود که عبارتند از (شکل ۵):

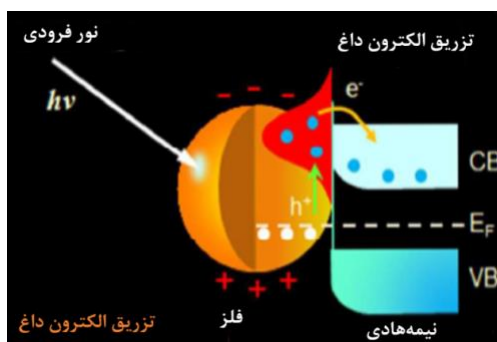
(۱) آلاینده‌ها روی سطح فلز پلاسمونی از طریق حامل‌های داغ پلاسمونی تجزیه می‌شوند. آلاینده‌ها می‌توانند از طریق انتقال مستقیم حامل‌های داغ از فلز پلاسمونی به ماده جذب شده که منجر به نیم واکنش‌های کاهش از طریق الکترون داغ یا اکسایش از طریق حفره می‌شود. سپس، الکترون‌های داغ از طریق سطح جذب اکسیژن شده و رادیکال سوپر اکسید را تولید می‌کنند. حفره‌های داغ نیز می‌توانند با یون هیدروکسیل واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل را تولید کنند (شکل ۵ الف).



شکل ۲- انتشار نور [۱۴].



شکل ۳- سازوکار PIRET [۱۴].



شکل ۴- تزریق الکترون داغ [۱۴].

همچنین نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که استفاده از فلزات نجیب مانند نقره و طلا به علت خاصیت پلاسمونیک آن‌ها می‌تواند موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شود [۱۲].

۳- خاصیت پلاسمونیک

به نوسانات الکترون‌های آزاد یک محیط پلاسمایی، پلاسمون می‌گویند. نور در محدوده طول موج مرئی-فرابنفش می‌تواند موجب تحریک نوسانات جمعی الکترون‌های ظرفیت در نانو ذرات فلزات نجیب شود که این پدیده با عنوان رزونانس پلاسمون سطحی شناخته می‌شود. این نوسانات الکترونی طول عمری در مقیاس فمتو ثانیه دارند و به صورت تابشی و غیرتابشی دمپ می‌شوند. جمعیتی از پلاسمون‌های سطحی که به صورت تابشی دمپ می‌شوند تبدیل به فوتون می‌شوند و جمعیتی که توسط به صورت غیرتابشی دمپ می‌شوند جفت الکترون حفره تشکیل می‌دهند [۱۳]. تشکیل هتروجانکشن^۱ با ترکیب نانوساختارهای پلاسمونی^۲ و نیمه‌هادی‌ها می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیستی را با انتقال انرژی پلاسمونیک از نانوساختار فلز به نیمه‌هادی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش دهد. رزونانس پلاسمون سطحی موضعی^۳ روی سطح نانو ساختارهای فلزی، مانند طلا، نقره، مس و آلومینیم، تشکیل می‌شود. تاثیر اثر پلاسمونیک بر افزایش دامنه جذب نور نیمه‌هادی‌ها اثبات شده است، زیرا نانو ساختارهای فلزی مانند آنتن‌های نوری قابل تنظیم در برابر تمام طیف‌های تابشی خورشید عمل می‌کنند. مطالعه بر روی کاتالیزور نوری پلاسمونیک از اواسط سال ۲۰۰۰ شروع گردید و در دهه گذشته مورد توجه بیشتری قرار گرفت. انرژی پلاسمونیک در فلز با سه سازوکار اصلی به نیمه‌هادی منتقل می‌شود:

(۱) انتشار نور

(۲) انتقال انرژی رزونانس القا شده توسط پلاسمون^۴ (PIRET)

(۳) تزریق الکترون داغ، که به عنوان انتقال مستقیم الکترون (DET)^۵ نیز شناخته می‌شود.

انتشار نور: اگر نانو ذرات فلز پلاسمونی به همراه نیمه‌هادی به کار برده شوند و هتروجانکشن فلز-نیمه‌هادی را تشکیل دهند، نور فرودی توسط نانوذرات فلزی انتشار می‌یابد و به داخل نیمه‌هادی نفوذ می‌کند (شکل ۲)، این سازوکار به علت انتشار نور سبب افزایش جذب شار فوتون و جدایش بار در نیمه‌هادی می‌شود.

انتقال انرژی رزونانس القا شده توسط پلاسمون (PIRET): این سازوکار بر اساس تقویت میدان الکتریکی در نزدیکی سطح نیمه‌هادی از طریق تحریک رزونانس پلاسمون سطحی موضعی نانوذرات فلزی رخ می‌دهد که موجب افزایش جذب نور نیمه‌هادی می‌شود. تحریک پلاسمون در یک فلز می‌تواند موجب تولید دو قطبی‌های قوی شود. انرژی پلاسمونیک در فلز می‌تواند با تعامل دوقطبی-دو قطبی به نیمه‌هادی منتقل شود و جفت الکترون-حفره

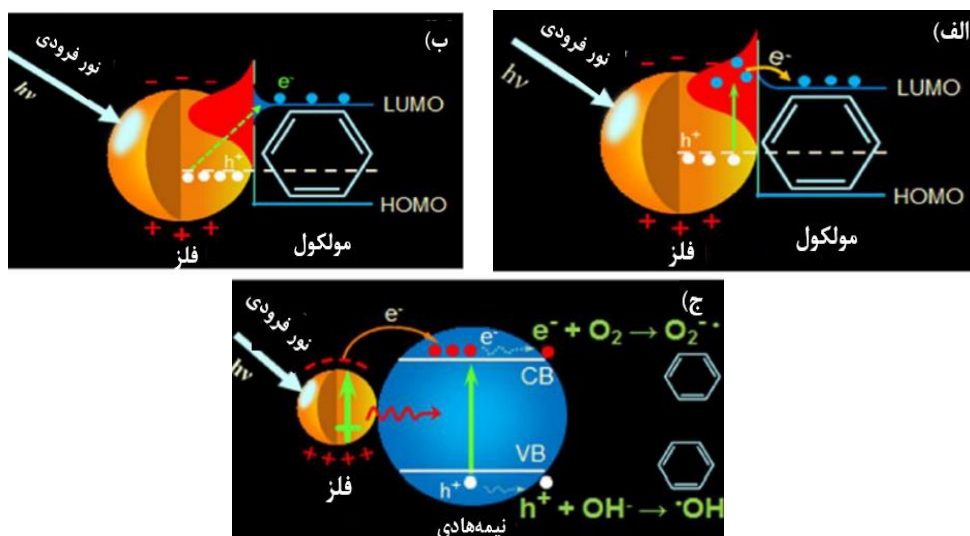
¹ Heterojunction

² Plasmonic Nano Structures

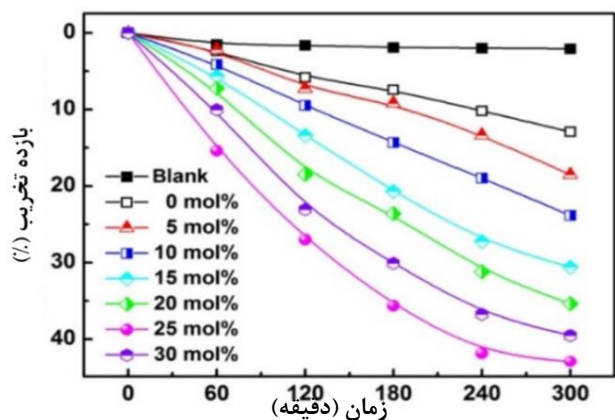
³ Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)

⁴ Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer (PIRET)

⁵ Direct Electron Transfer

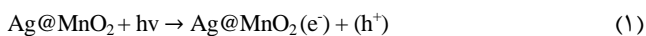


شکل ۵- شمای کلی از روش‌های تخریب ترکیبات، (الف) واکنش روی سطح فلز از تزریق حامل‌های بار داغ، (ب) واکنش روی سطح فلز از طریق اثر استهلاک شیمیایی فصل مشترک و (ج) واکنش روی سطح نیمه‌هادی بعد از انتقال انرژی پلاسمونیک به نیمه‌هادی [۱۴].



شکل ۶- میزان تخریب ویکتوریا آبی تحت زمان‌های نوردی متفاوت با درصدهای مختلف نقره [۱۶].

همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش درصد نقره تا ۵ درصد فعالیت فوتوکاتالیستی تا ۹۸ درصد افزایش یافته است و بعد از بازده کاهش می‌یابد، که علت آن تشکیل تجمعات نقره بوده که مانع تماس فیزیکی بین نقره و MnO_2 می‌شود و فعالیت فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد. در تخریب این ماده رنگزا رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید نقش ویژه‌ای دارند. سازوکار تخریب را می‌توان به ترتیب در رابطه‌های ۱-۵ خلاصه کرد.



در نهایت، رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید با ماده رنگزا واکنش داده و موجب تخریب آن می‌شوند.

۲) آلاینده‌ها روی سطح فلز از طریق اثر استهلاک شیمیایی فصل مشترک تخریب می‌شوند. زمانی که این اثر رخ می‌دهد، نه تنها تولید حامل‌های بار رخ نمی‌دهد، بلکه حامل‌های بار در فلز به طور مستقیم به سطح انرژی لومو مولکول جذب کننده نور برانگیخته می‌شوند (شکل ۵ ب).

۳) آلاینده‌ها روی سطح نیمه‌هادی از طریق واکنش تخریب می‌شوند. ابتدا، نور پلاسمون را تهییج می‌کند، سپس انرژی پلاسمونیک از فلز به الکترون داغ جهت کاهش یا افزایش جدایش بار در نیمه‌هادی منتقل می‌شود. الکترون‌ها در نیمه‌هادی می‌توانند از طریق سطح جذب اکسیژن شوند و رادیکال‌های سوپراکسید را تولید کنند، همچنین حفره‌ها می‌توانند با یون هیدروکسیل واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل را کنند. رادیکال سوپراکسید و رادیکال هیدروکسیل گونه‌های فعالی هستند که آلاینده‌ها را تخریب می‌کنند. در بعضی موارد، الکترون و حفره‌ها به طور مستقیم خود به عنوان گونه‌های فعال آلاینده‌ها را تخریب می‌کنند (شکل ۵ ج).

۳-۱- تاثیر خاصیت پلاسمونیک بر بازده فوتوکاتالیستی

ساراونکومار^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ تاثیر افزودن نانو ذرات نقره به نانوسیم‌های MnO_2 بر بازده فوتوکاتالیستی را مورد بررسی قرار دادند [۱۶]. در این تحقیق کاتالیزور نوری MnO_2/Ag با درصدهای مختلف از نقره به روش هیدوترمال سنتز و مشخصه‌یابی شد. سپس، میزان تخریب ماده رنگزای ویکتوریا آبی^۲ در زمان‌های مختلف نوردی اندازه‌گیری شد. شکل ۶ میزان تخریب ماده رنگزا را در درصدهای مختلف نقره بر حسب زمان نوردی نشان می‌دهد.

¹ Saravanakumar

² Victoria Blue

مقاله

برای محلول رودامین بی به ۴۳ درصد می‌رسد که در $x=25$ حاصل می‌گردد. در این سیستم به جای $x=30$ در $x=25$ که به مقدار قله ۴۳ درصد می‌رسد، معادل با شدیدترین قله‌ی SPR است (شکل ۷).

شکل ۸ تاثیر طول موج‌های مختلف نور برخوردی بر بازده تخریب کاتالیزور نوری را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، بازده تخریب تحت نور مرئی در یک زمان نوردی بیشتری مقدار را دارد. تحت نور فرابنفش در شکل ۹-الف، هنگامی که کاتالیزور نوری در معرض پرتوهای فوتون‌های دارای انرژی برابر فرابنفش قرار می‌گیرد، الکترون تحریک‌شده در نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل می‌شود. از آنجایی که نوار هدایت BTO بالاتر از تراز فرمی^۴ است، انتقال بار از BTO به نانوذرات نقره، که با یک فلش سبز مشخص شده است، صورت می‌گیرد.

۳-۲- تاثیر طول موج نور برخوردی بر خاصیت پلاسمونیک

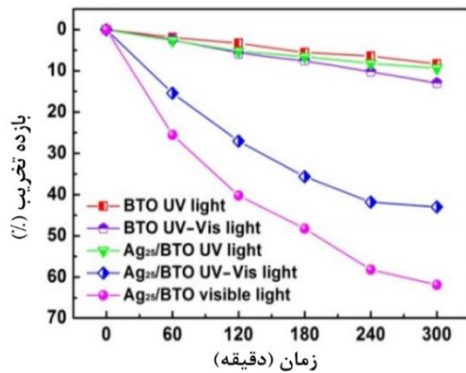
در سال ۲۰۱۷ ژانگ^۱ و همکارانش اثر افزودن نانو ذرات نقره بر نیمه‌هادی (BTO) را مورد بررسی قرار دادند [۱۷]. در این تحقیق لایه‌های نازک از $BaTiO_3 / Ag$ با درصدهای مختلف از نقره با روش سل-ژل تهیه شد. فعالیت فوتوکاتالیستی خودتجزیه‌ای رودامین بی^۲ تحت نور مرئی-فرابنفش و در غیاب کاتالیزور بسیار ضعیف است و تنها ۲ درصد از رودامین بی پس از ۵ ساعت پرتوهای تجزیه‌گریدید. درحالی که ۱۲ درصد از رودامین بی می‌تواند توسط BTO تجزیه‌ی نوری شود. لایه‌های Ag_x/BTO با اثر رزونانس پلاسمون سطحی^۳ (SPR) نوعی خاصیت فوتوکاتالیستی ارتقایافته را نشان می‌دهند و نرخ تجزیه آن‌ها برای x های ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ به ترتیب برابر با ۱۹، ۲۴، ۳۱، ۳۶، ۴۳ و ۴۰ درصد می‌باشد. بیشترین نرخ تجزیه‌ی نوری

⁴ Femi Level (E_f)

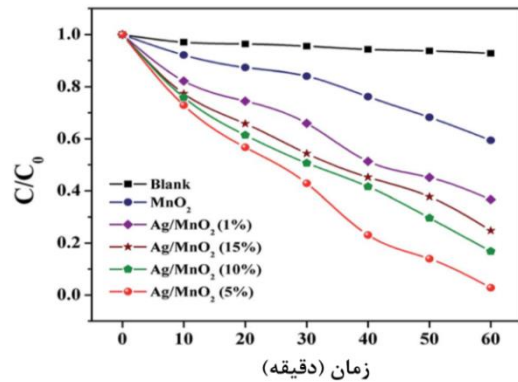
¹ Zhang

² Rhodamine B (RhB)

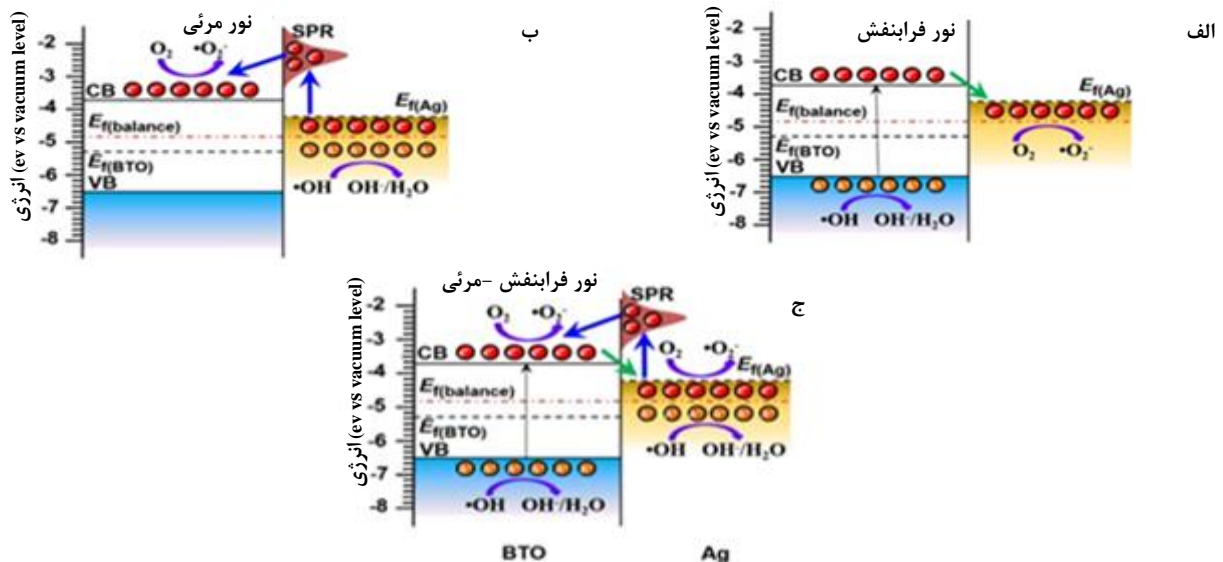
³ Surface Plasmon Resonance (SPR)



شکل ۸- بازده تخریب رودامین بی تحت طول موج‌های مختلفی از نور [۱۷].



شکل ۷- نرخ تجزیه رودامین بی با استفاده از لایه‌های نازک Ag_x/BTO تحت نور مرئی-فرابنفش [۱۷].

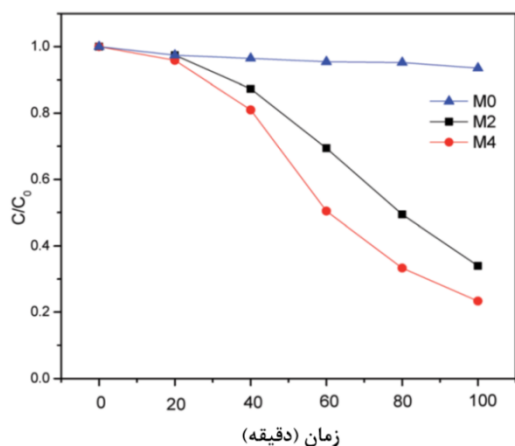


شکل ۹- سازوکار انتقال بار بر سیستم Ag/BTO تحت منابع نوری مختلف با مقدار انرژی تقریباً مشابه سطح خا: الف) نور فرابنفش، ب) نور مرئی و ج) نور مرئی-فرابنفش [۱۷].

زوج های الکترون-حفره شده و فعالیت فوتوکاتالیستی را کم می کند. در همین میان، بر خورد های احتمالی در فرآیند انتقال الکترون میان نانوذرات نقره و BTO در جهات متفاوت شکل می گیرد، در حالی که نرخ گسیل آن ها تا مقداری کاهش می یابد. بنابراین نقاط قوت و ضعف فوق به صورت هم زمان در واکنش فوتوکاتالیستی Ag/BTO هنگام به کار گیری نور مرئی-فرابنفش نقش دارند که متعاقباً به فعالیت فوتوکاتالیستی کمتر Agx/BTO تحت نور مرئی-فرابنفش منتج می شوند [۱۷].

۴- استفاده از غشا پلیمری^۲ در فوتوکاتالیست

از جمله معضلات استفاده از فوتوکاتالیست در تصفیه پساب، جمع آوری نانو ذرات فوتوکاتالیستی پس از انجام واکنش با آلاینده ها است که خود می تواند برای محیط زیست خطرناک باشد. در دهه گذشته استفاده از غشا طیف وسیعی از کاربردها را از جمله تصفیه پساب را در برمی گیرد. غشا مورد استفاده باید در شرایط محیطی متفاوت، پایداری حرارتی، پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی مناسب داشته باشد. ساختارهای پلیمری متنوعی جهت استفاده در غشا به کار برده می شود که از جمله آن ها می توان به استات سلولز، سلولز نیترات ها، پلی سولفون، پلی اتر سولفون، پلی اکریلونیتریل، پلی وینیلیدین فلوراید، پلی پروپیلن و غیره اشاره کرد که بسته به کاربرد مورد انتظار انتخاب می شوند [۲۱-۱۹]. در سال ۲۰۱۷ ژانگ و همکارانش مقادیر مختلف از نقره را با روش تبدیل فاز^۳ به کاتالیزورنوری گرافن کربن نیتريد (Ag/g-C₃N₄) در بستری از غشا پلیمری پلی اتر سولفون اضافه کردند [۲۲]. شکل ۱۰ میزان تخریب ماده رنگزای متیل نارنجی را تحت نور مرئی نشان می دهد. همان طور که در شکل نشان داده شده، غشا خالص (M0) پلی سولفون تقریباً هیچ خاصیت فوتوکاتالیستی از خود نشان نمی دهد. غشا M2 به همراه گرافن کربن نیتريد با ۰.۳٪ نانوذرات نقره بازده تخریب را به ۶۶٪ می رساند. در غشا M4 به همراه گرافن کربن نیتريد با ۱٪ از نانوذرات نقره بازده تخریب بالای ۷۷٪ مشاهده می شود.



شکل ۱۰- نرخ تخریب متیل نارنجی تحت نور مرئی در غشاهای مختلف [۲۱].

این انتقال بار می تواند جدایش را ارتقا دهد و باز ترکیب زوج های الکترون-حفره در BTO را به کمترین حد رساند. پژوهش ها نشان می دهند بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نیمه رسانایی که نانوذرات فلز در آن پراکنده شده، می تواند به این دلیل باشد که نانوذرات فلزی (در این مورد نقره) همانند تله الکترون عمل می کنند و باعث جدایش بهینه زوج های الکترون-حفره می شوند که همین امر ارتقا ویژگی فوتوکاتالیستی را به همراه دارد. این انتقال بار از BTO به نانوذرات نقره در مطالعه کنونی، به کمینه کردن باز ترکیب الکترون-حفره کمک می کند.

تحت نور مرئی زوج های الکترون-حفره تولید می شوند، زیرا فوتون های تشعشعی نسبت به شکاف انرژی انرژی پایین تری را دارند. در نتیجه، هیچ عملکرد فوتوکاتالیستی برای BTO زیر نور مرئی وجود ندارد. پس از پراکنده کردن نانوذرات نقره در بستر BTO، در اثر تحریک رزونانس پلاسما سطحی Ag_x/BTO، فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می یابد (شکل ۹ ب) که این امر را می توان به چند دلیل نسبت داد. اول اینکه نانوذرات فلزات نجیب نظیر نقره و طلا، می توانند از طریق اثر SPR، جذب نوری را در گستره وسیع تری از طول موج های مرئی ممکن کنند. دوم آنکه اثر SPR می تواند از طریق تزریق الکترون داغ از نانوذرات فلز به نیمه رسانا، نقش مهمی را در ارتقا نرخ واکنش فوتوکاتالیستی ایفا کند. اثر SPR تحریک شده تحت نور مرئی موجب می شود که انتقال بار از نانوذرات نقره به BTO صورت گیرد که با پیکان های آبی در شکل ۹ ب نشان داده شده است. این انتقال بار از نانوذرات نقره به BTO می تواند تولید رادیکال های سوپر اکسید بر روی سطح BTO را ارتقا دهد، در حالی که حفره های باقی مانده در نانوذرات نقره می تواند برای تولید رادیکال های هیدروکسیل استفاده شوند که هر دوی آن ها به تجزیه رودامین بی کمک می کنند. همچنین اثر SPR می تواند با افزایش x نیز تشدید شود که در نتیجه، انتقال بار از نانوذرات نقره به BTO افزایش خواهد یافت [۱۷]. همچنین کار کوشینگ^۱ و همکارانش اشاره کرده که اثر SPR می تواند با انتقال انرژی پلاسما از فلز به نیمه رسانا موجب تحریک زوج های الکترون-حفره در نیمه رساناها شود و حاملان بار تحریک شده نوری به مقدار بیشتری در فرآیند فوتوکاتالیستی شرکت می کنند که همین امر موجب ارتقای ویژگی فوتوکاتالیستی خواهد شد [۱۸].

در حالت آخر، تحت پرتوهای نور مرئی-فرابنفش (شکل ۹ ج)، انتقال بار هم از BTO به نانوذرات نقره و هم از نانوذرات نقره به BTO پس از پراکنده شدن نانوذرات نقره اتفاق می افتد. بدین ترتیب الکترون تولید شده به وسیله نور فرابنفش در BTO به نانوذرات نقره انتقال خواهد یافت و نانوذرات نقره نیز می توانند الکترون داغ را به وسیله اثر SPR القاشده توسط نور مرئی، به BTO تزریق نمایند. از سوی دیگر، نانوذرات نقره و BTO می توانند الکترون به دام افتاده را دوباره به BTO و نانوذرات نقره تحت نور مرئی-فرابنفش بازگردانند؛ بنابراین زمانی که الکترون تحت نور مرئی-فرابنفش در نانوذرات نقره و BTO باقی می ماند، در قیاس با شرایطی که نور مرئی یا فرابنفش به صورت تنها استفاده می شوند، کاهش می یابد. این دو فرآیند موجب افزایش باز ترکیب

² Polymeric Membrane

³ Phase-Inversion Method

¹ Cushing

۵- نتیجه‌گیری

کاتالیزورهای نوری به عنوان ابزاری کارآمد جهت تخریب آلودگی‌های آبی و اتمسفری بکار می‌روند. تشکیل هتروجانکشن با ترکیب نانوساختارهای پلاسمونی و نیمه‌هادی‌ها می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیستی را با انتقال انرژی پلاسمونیک از نانوساختار فلز به نیمه‌هادی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش دهد. همچنین استفاده از کاتالیزورهای نوری در بستری از غشا مناسب می‌تواند از پخش این ذرات در محیط‌های آبی جلوگیری به عمل آورد. استفاده از غشا پلیمری به همراه کاتالیزورهای نوری موضوعی است که در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به آن شده است و پژوهش‌ها در این ارتباط در حال گسترش است.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت اضافه کردن کاتالیزورنوری $Ag/g-C_3N_4$ موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی غشا تحت نور مرئی می‌گردد. سازوکار اصلی تخریب در این مورد را می‌توان تولید جفت الکترون-حفره توسط $Ag/g-C_3N_4$ ، واکنش الکترون با اکسیژن و تولید رادیکال سوپر اکسید دانست. به طور هم‌زمان، نانوذرات نقره الکترون‌ها را به دام انداخته و از بازترکیب الکترون-حفره ممانعت به عمل می‌آوردند که این موجب انتقال بار بهتر می‌شود. حفره‌ها و رادیکال سوپر اکسید قادر به تخریب متیل نارنجی خواهند بود.

۶- مراجع

1. R. Kant, "Textile dyeing industry an environmental hazard", *Nat. Sci.* 4, 22–26, **2012**
2. Q. Gao, Z. Liu, "FeWO₄ nanorods with excellent UV-Visible light photocatalysis", *Prog. Nat. Sci-Mater.* 27, 556-560, **2017**.
3. Y. Zhang, C. Liu, "Piezotronic-effect-enhanced Ag₂S/ZnO photocatalyst for organic dye degradation", *RSC Adv.* 7, 48176-48183, **2017**
4. A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, M. A. Nadeem, "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview", *RSC Adv.* 4, 70, 37003–37026, **2014**.
5. H. Wang, X. Liu, S. Han, "The synthesis of a Ag-ZnO nanohybrid with plasmonic photocatalytic activity under visible-light irradiation: the relationship between tunable optical absorption, defect chemistry and photocatalytic activity", *Cryst. Eng. Comm.* 18, 1933–1943, **2016**.
6. A. B. Djurišić, Y. H. Leung, A. M. Ching Ng, "Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis", *Mater. Horizons*, 1, 400-410, **2014**.
7. P. Ju, Y. Wang, Y. Sun, D. Zhang, "Controllable one-pot synthesis of a nest-like Bi₂WO₆/BiVO₄ composite with enhanced photocatalytic antifouling performance under visible light irradiation", *Dalt. Trans.* 45, 4588–4602, **2016**.
8. L. Zhou, H. Zhang, H. Sun, S. Liu, M. O. Tade, S. Wang, W. Jin, "Recent advances in non-metal modification of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A historic review", *Catal. Sci. Technol.* 6, 7002–7023, **2016**.
9. J. Low, J. Yu, Q. Li, B. Cheng, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of plasmonic Ag and graphene co-modified Bi₂WO₆ nanosheets", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 1111–1120, **2014**.
10. W. Kang, F. Li, Y. Zhao, C. Qiao, J. Ju, B. Cheng, "Fabrication of porous Fe₂O₃/PTFE nanofiber membranes and their application as a catalyst for dye degradation", *RSC Adv.* 6, 32646–32652, **2016**.
11. م. زرگران، ن. آزادور، "مروری بر پوشش‌های فوتوکاتالیست تصفیه کننده هوا"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۵، ۸۴–۷۵، **۱۳۹۴**.
12. S. S. Boxi, S. Paria, "Visible light induced enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous media using Ag doped hollow TiO₂ nanospheres", *RSC Adv.* 5, 37657–37668, **2015**.
13. M. Valenti, M. P. Jonsson, G. Biskos, A. Schmidt-Ott, W. A. Smith, "Plasmonic nanoparticle semiconductor composites for efficient solar water splitting", *J. Mater. Chem. A.* 4, 17891–17912, **2016**.
14. N. Wu, "Plasmonic Metal-Semiconductor Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells: A Review", *Nanoscale*, 10, 2679-2696 **2018**.
15. N. Zhou, V. López-Puente, Q. Wang, L. Polavarapu, I. Pastoriza-Santos, Q. H. Xu, "Plasmon-enhanced light harvesting: Applications in enhanced photocatalysis, photodynamic therapy and photovoltaics", *RSC Adv.* 5, 29076–29097, **2015**.
16. K. Saravanakumar, V. Muthuraj, S. Vadivel, "Constructing novel Ag nanoparticles anchored on MnO₂ nanowires as an efficient visible light driven photocatalyst", *RSC Adv.* 6, 61357–61366, **2016**.
17. S. Zhang, B. Zhang, S. Li, Z. Huang, C. Yang, H. Wang, "Enhanced photocatalytic activity in Ag-nanoparticle-dispersed BaTiO₃ composite thin films: Role of charge transfer", *J. Adv. Ceram.* 6, 1–10, **2017**.
18. SK. Cushing, J. Li, F. Meng, "Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 15033–15041, **2012**.
19. A. Lee, J. W. Elam, S. B. Darling, "Membrane materials for water purification: Design, development, and application", *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 1, 17–42, **2016**.
20. S. Filice, D. D'Angelo, A. Scarangella, D. Iannazzo, G. Compagnini, S. Scalese, "Highly effective and reusable sulfonated pentablock copolymer nanocomposites for water purification applications", *RSC Adv.* 7, 45521–45534, **2017**.
21. A. Yar, B. Haspulat, T. Üstün, V. Eskizeybek, A. Avci, H. Kaniş, S. Achour, "Electrospun TiO₂/ZnO/PAN hybrid nanofiber membranes with efficient photocatalytic activity", *RSC Adv.* 7, 47, 29806–29814, **2017**.
22. M. Zhang, Z. Liu, Y. Gao, L. Shu, "Ag modified g-C₃N₄ composite entrapped PES UF membrane with visible-light-driven photocatalytic antifouling performance", *RSC Adv.* 7, 68, 42919–42928, **2017**.