



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷



بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی پلاسمونی ابروژل تیتانیا در حضور نانوذرات طلا و نانوذرات طلا/نقره

سیما صدربه و رسول ملک فر

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵
simasadriyeh@yahoo.com
malekfar@modares.ac.ir

چکیده - کامپوزیت ابروژل تیتانیا- نانوذره فلزی همزمان از خواص ریخت‌شناسی منحصر به فرد ابروژل، ویژگی‌های ذاتی تیتانیا و اثرات پلاسمونی نانوذرات فلزی بهره می‌برد و از این رو گزینه‌ی مناسبی برای استفاده در کاربردهای فوتوکاتالیستی پلاسمونی است. در این تحقیق، به روش غوطه‌وری با افزودن نانوذرات طلا و نانوذرات طلا و نقره (حضور همزمان) به ابروژل تیتانیا دو نانوکامپوزیت مختلف سنتز شده و خاصیت فوتوکاتالیستی آنها با بررسی میزان تخریب نوری مولکول آزمون اسید سالیسیلیک (SA) توسط طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که حضور طلا باعث افزایش بهره‌ی فوتوکاتالیستی ابروژل تیتانیا شده و علاوه بر آن حضور همزمان طلا و نقره نیز منجر به بهبود عملکرد نانوکامپوزیت خواهد شد.

کلید واژه - ابروژل تیتانیا، طلا، فوتوکاتالیز پلاسمونی، نانوذرات، نقره.

Investigating the Plasmonic Photocatalytic Activity of Titania Aerogel in the Presence of Gold and Gold/Silver Nanoparticles

Sima Sadriyeh and Rasoul Malekfar

Atomic & Molecular Physics, Department of Physics, Faculty of Basic Science, Tarbiat Modares University, Tehran,
P.O. Box 14115-175, I.R. Iran

Abstract- Titania- metal nanoparticle composite aerogel simultaneously benefits from unique morphological characteristics of aerogel, intrinsic properties of titania and plasmonic effects of metal nanoparticles. Therefore these nanocomposites are one of the best candidates in plasmonic photocatalytic applications. In this research by loading titania aerogel via immersion method with gold nanoparticles and gold and silver nanoparticles (simultaneous existence) two different nanocomposites were synthesized and their photocatalytic activity was investigated through photodegradation of salicylic acid (test molecule) by means of UV-Vis spectroscopy. The obtained results showed that the presence of Au increases the photocatalytic efficiency of titania aerogel and furthermore the simultaneous existence of Au & Ag also improves the activity of the nanocomposite.

Keywords: Gold, Nanoparticles, Plasmonic Photocatalysis, Silver, Titania Aerogel.

مقدمه

فوتوکاتالیز (پلاسمونی) یکی از پر استفاده ترین روش ها برای تولید سوخت، شکافت آب، زدودن آلودگی ها و ترکیبات شیمیایی و تبدیل آنها به ترکیبات غیرسمی با استفاده از نور خورشید است. در میان مواد مختلف، تیتانیا نیم رسانایی است که بواسطه ی داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، قیمت پایین و غیرسمی بودن بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته است. علی رغم وجود این مزایا تیتانیا دارای نقاط ضعفی مانند بزرگ بودن گاف انرژی و کوتاه بودن طول عمر حامل های بار است. به منظور افزایش بهره وری تیتانیا در کاربردهای فوتوکاتالیستی، راه حل های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته است که کارآمدترین آنها استفاده از نانوذرات فلزی پلاسمونی در مجاورت تیتانیا است. وجود نانوذرات پلاسمونی علاوه بر تاثیر گذاری از جهت تشدیدهای پلاسمونی سطحی منجر به ایجاد یک مسیر دوم، مستقل از نیم رسانا، برای جذب نور می شوند. علاوه بر این از آنجایی که طول موج جذبی نانوذرات به اندازه ی آنها وابسته است، با انتخاب اندازه ی مناسب امکان بهره برداری بیشتری از طول موج مرئی نور خورشید فراهم می شود [۱-۳].

علاوه بر بهره برداری از نور خورشید، عامل مهم دیگر در افزایش بهره وری فوتوکاتالیست ها ساختار آنها است. مطالعات مختلف نشان داده که ساختارهای سه بعدی بواسطه ی مساحت سطح بالاتر نسبت به ساختارهای صفر، یک و دو بعدی دارای مزیت بیشتری هستند. در میان ساختارهای سه بعدی موجود، ابروزل ها به سبب داشتن یک شبکه ی سه بعدی مزومخلخل به هم پیوسته گزینه ی بسیار مناسبی برای استفاده در فوتوکاتالیست ها هستند [۴]. با در نظر داشتن این عوامل می توان حدس زد که نانوکامپوزیت ابروزل تیتانیا که حاوی نانوذرات فلزی پلاسمونی است می تواند گزینه ی ایده آلی برای فوتوکاتالیز پلاسمونی باشد [۵-۷].

در این مقاله دو نانوکامپوزیت ابروزل تیتانیا یکی با افزودن نانوذرات طلا و دیگری با افزودن هم زمان نانوذرات طلا و نقره، هر دو به روش غوطه وری، سنتز شده و عملکرد فوتوکاتالیستی ابروزل های به دست آمده با دیده بانی افت طیف جذبی SA بررسی و نتایج آن با ابروزل تیتانیای خالص مورد مقایسه قرار گرفته است.

روش تجربی

سنتز نانوذرات طلا و نقره

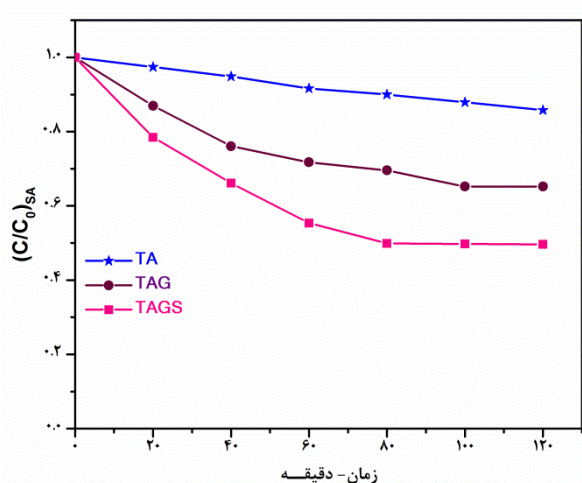
نانوذرات طلا با افزودن یک باره ی ۲ mL محلول آبی سیترات سدیم با مولاریته ی ۷۷/۶ mM به ۲۰ mL محلول آبی نمک طلا (HAuCl_4) با مولاریته ی ۲ mM که در حال هم خوردن شدید و جوشیدن است، به دست می آید. بیشینه طول موج جذبی این نانوذرات در طیفسنجی UV-Vis در حدود ۵۲۲ nm اندازه گیری شده است [۸].

نانوذرات نقره با افزودن قطره قطره ی ۱۰ mL محلول آبی ۱ mM نمک نقره (AgNO_3) به ۳۰ mL محلول آبی mM ۲ بوروهیدرید سدیم که در حال هم خوردن در حمام یخ است، تولید می شود. بیشینه طول موج جذب این نانوذرات در طیفسنجی UV-Vis در حدود ۴۰۰ nm اندازه گیری شده است [۹].

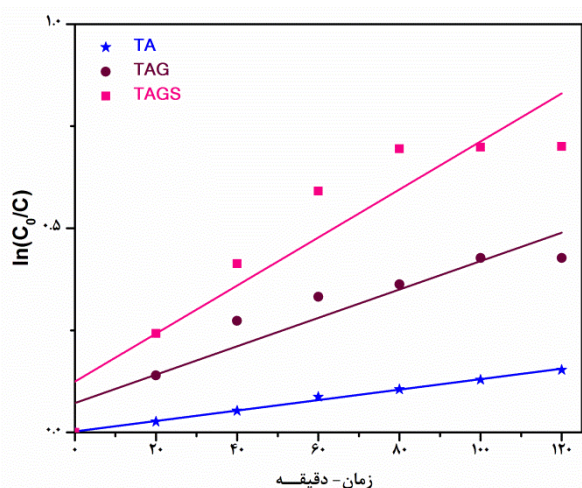
سنتز نانوکامپوزیت ابروزل تیتانیا- نانوذره ی طلا و نقره

برای تولید نانوکامپوزیت ابتدا ژل تیتانیا به روش سل-ژل و با استفاده از $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ ، HNO_3 و H_2O به نسبت مولار ۷/۳۵ : ۰/۰۸ : ۲۱ : ۱ تولید [۱۰] و پس از گذراندن دوره ی ۶۰ روزه ی پیرسازی در اتانول و سپس تعویض حلال، به مدت سه روز در محلول کلونیدی نانوذرات تازه سنتز شده قرار می گیرد (روش غوطه وری). بعد از سه روز، ژل از محلول کلونیدی نانوذرات خارج شده و بعد از تعویض حلال مجدد به وسیله ی استخراج ابرجرانی با دی اکسید کربن در دمای 75°C و فشار ۲۲۰ atm

روی نمودار $\ln(C_0/C)$ بر حسب زمان (t) به این صورت محاسبه می‌گردد که مقدار ضریب k_{app} شیب نمودار خطی‌ای است که با این نمودار جفت‌سازی شده و با استفاده از رابطه‌ی $\ln(C_0/C) = k_{app} t$ ، مقادیر k_{app} برای نمونه‌ها محاسبه می‌شود. نمودارهای به دست آمده برای k_{app} در شکل ۲ نشان داده شده است. بیشتر بودن شیب نمودار k_{app} به معنای بالاتر بودن بهره‌ی فوتوکاتالیستی ماده‌ی مورد نظر است.



شکل ۱: نمودار غلظت نسبی ایزوپروپیل تیتانیا و نانوکامپوزیت‌های تولید شده.



شکل ۲: نمودار ضریب k_{app} ایزوپروپیل تیتانیا و نانوکامپوزیت‌های تولید شده.

همان‌طور که در هر دو شکل دیده می‌شود، نمودارهای میزان افت شدت و همچنین ضریب k_{app} برای ایزوپروپیل خالص نیز به منظور مقایسه‌ی عملکرد ایزوپروپیل تیتانیا با

خشک می‌شود. در این تحقیق یکی از ژل‌ها در محلول کلونیدی نانوذرات طلا (TAG) و دیگری در مخلوطی از دو محلول کلونیدی نانوذرات طلا و نقره با حجم برابر (TAGS) قرار گرفت و یک ایزوپروپیل تیتانیای خالص (TA) نیز سنتز شد [۱۱].

روش انجام آزمون فوتوکاتالیستی

برای سنجش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها، تخریب نوری اسید سالیسیلیک (SA) بوسیله‌ی دیده‌بانی افت شدت طیف جذبی آن بر اثر تابش‌دهی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای این منظور ابتدا طیف جذبی UV-Vis محلول آبی SA با غلظت مشخص (اولیه) اندازه‌گیری می‌شود. سپس مقداری از نانوکامپوزیت مورد نظر داخل محلول ریخته شده و بعد از تکان دادن شدید به مدت ۲۰ دقیقه برای دستیابی به حالت تعادل فرآیند جذب-واجذب در تاریکی قرار می‌گیرد. سپس محلول به مدت ۲ ساعت در فاصله‌ی ۴۰ cm از یک شبیه‌ساز خورشیدی (یک دستگاه آپارات با لامپ زنون ۳۵۰ W) قرار گرفته و هر ۲۰ دقیقه طیف جذبی آن اندازه‌گیری می‌شود.

بحث و بررسی نتایج

برای نمایش میزان کاهش غلظت SA از نمودار غلظت نسبی C/C_0 بر حسب زمان استفاده می‌شود. با به دست آوردن مقدار شدت جذب از روی نمودار و با توجه به غلظت اولیه C_0 با استفاده از رابطه‌ی $A = C \epsilon d$ ، که در آن A شدت جذب، C غلظت، ϵ ضریب جذب مولی و d ضخامت ظرف حاوی محلول است، می‌توان غلظت محلول (C) را در هر ۲۰ دقیقه محاسبه نمود. نمودارهای به دست آمده در شکل ۱ نشان داده شده است. علاوه بر این برای محاسبه‌ی بهره‌ی ماده‌ی فوتوکاتالیستی ضریب k_{app} که به آن ثابت نرخ می‌گویند، با توجه به غلظت نسبی SA محاسبه می‌شود. از آنجایی که واکنش تجزیه‌ی نوری یک واکنش سینماتیک شبه مرتبه‌ی اول است، ثابت نرخ از

ضریب k_{app} نانوکامپوزیت‌ها و ابروژل خالص و مقایسه‌ی آنها با یکدیگر به دست آمد، نشان داد که حضور نانوذرات به صورت کلی موجب افزایش بهره‌ی فوتوکاتالیستی ابروژل تیتانیا می‌شود. از طرفی حضور دونانوذره هم‌زمان در ساختار ابروژل این بهره‌وری را مجدداً افزایش می‌دهد.

مرجع‌ها

- [1] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Japanese journal of applied physics*, 44 (2005) 8269.
- [2] X. Zhang, Y.L. Chen, R.-S. Liu, D.P. Tsai, Plasmonic photocatalysis, *Reports on Progress in Physics*, 76 (2013) 046401.
- [3] C. Clavero, Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices, *Nature Photonics*, 8 (2014) 95-103.
- [4] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169-189.
- [5] M. Schneider, A. Baiker, Aerogels in catalysis, *Catalysis Reviews*, 37 (1995) 515-556.
- [6] H. Li, Z. Bian, J. Zhu, Y. Huo, H. Li, Y. Lu, Mesoporous Au/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 4538-4539.
- [7] M. Baia, V. Danciu, Z. Pap, L. Baia, Towards Improving the Functionalities of Porous TiO₂-Au/Ag Based Materials, *Advanced Sensor and Detection Materials*, (2014) 193-227.
- [8] C.D. Keating, M.D. Musick, M.H. Keefe, M.J. Natan, Kinetics and thermodynamics of Au colloid monolayer self-assembly: undergraduate experiments in surface and nanomaterials chemistry, *J. Chem. Educ*, 76 (1999) 949.
- [9] L. Mulfinger, S.D. Solomon, M. Bahadory, A.V. Jeyarajasingam, S.A. Rutkowsky, C. Boritz, Synthesis and study of silver nanoparticles, *J. Chem. Educ*, 84 (2007) 322.
- [10] S. Sadriyeh, R. Malekfar, The effects of hydrolysis level on structural properties of titania aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457 (2017) 175-179.
- [11] S. Sadriyeh, R. Malekfar, Photocatalytic performance of plasmonic Au/Ag-TiO₂ aerogel nanocomposites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 489 (2018) 33-39.

حضور و بدون حضور نانوذرات پلاسמוنی ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که عملکرد فوتوکاتالیستی ابروژل تیتانیای خالص بدون حضور نانوذرات فلزی دارای پایین‌ترین k_{app} است، لذا می‌توان به این نتیجه‌ی قطعی دست یافت که حضور نانوذرات فلزی پلاسמוنی که در حقیقت موجبات ارتقای فرآیند فوتوکاتالیز به فرآیند فوتوکاتالیز پلاسمونی را فراهم می‌آورند، به طور کل منجر به بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی ماده‌ی نیم‌رسانا می‌شود. یکی از عوامل تأثیرگذار، افزایش گستره‌ی جذب نور خورشید توسط نانوکامپوزیت‌ها است که ناشی از طول‌موج جذبی نانوذرات پلاسمونی است. در واقع در فوتوکاتالیز پلاسمونی دو مسیر مستقل جذب انرژی (خورشیدی) وجود دارد: بدنه‌ی نیم‌رسانای TiO₂ و نانوذرات فلزی (بواسطه‌ی خاصیت پلاسمونی‌شان)، که عملکرد هم‌زمان این دو مسیر موجبات هم‌افزایی در جذب انرژی را فراهم می‌آورد. علاوه بر این مشاهده می‌شود که حضور هم‌زمان دو نانوذره‌ی طلا و نقره دارای نتیجه‌ی بهتری نسبت به حضور نانوذره‌ی طلا به تنهایی است. علت این امر را می‌توان به صورت تقریبی ناشی از اثرات هم‌افزایی نوسانات پلاسمونی آلیاژی دو نانوذره دانست.

نتیجه‌گیری

در این مقاله به منظور بررسی اثر حضور نانوذرات پلاسمونی بر خاصیت فوتوکاتالیستی ابروژل تیتانیا دو نانوکامپوزیت ابروژل تیتانیا یکی با افزودن نانوذرات طلا و دیگری با افزودن هم‌زمان نانوذرات طلا و نقره سنتز شد. عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های تولید شده با دیده‌بانی افت شدت طیف جذبی SA ناشی از تخریب‌نوری آن بر اثر تابش‌دهی مورد بررسی قرار گرفت. آنچه از مشاهده‌ی نتایج حاصل از بررسی افت شدت نسبی و