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 ایروژل تیتانیا در حضور نانوذرات طلا و نانوذرات طلا/نقره

سیما صدریه و رسول ملک فر

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

چکیده –کامپوزیت ایروژل تیتانیا- نانوذره‌ی فلزی همزمان از خواص ریخت‌شناسی منحصربه‌فرد ایروژل، 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 ایروژل تیتانیا دو نانوکامپوزیت مختلف سنتز شده و خاصیت فوتوکاتالیستی آنها با بررسی میزان تخریب‌نوری 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 ایروژل تیتانیا شده و علاوه بر آن حضور هم‌زمان طلا و نقره نیز منجر به بهبود عملکرد نانوکامپوزیت خواهد شد.

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

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

Sima Sadrieyeh 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 photocatalystic 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 photocatalystic 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 photocatalystic 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.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-05-14]

مقدمه

فوتوکاتالیز (پلاسمونی) یکی از پراستفاده‌ترین روش‌ها برای تولید سوخت، شکافت آب، زدودن آلودگی‌ها و ترکیبات شیمیایی و تبدیل آنها به ترکیبات غیرسمی با استفاده از نور خورشید است. در میان مواد مختلف، تیتانیا نیم‌رسانایی است که بواسطه‌ی داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، قیمت پایین و غیرسمی بودن بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته است. علی‌رغم وجود این مزایا تیتانیا دارای نقاط ضعفی مانند بزرگ بودن گاف انرژی و کوتاه بودن طول‌عمر حامل‌های بار است. به منظور افزایش بهره‌وری تیتانیا در کاربردهای فوتوکاتالیستی، راه‌حل‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته است که کارآمدترین آنها استفاده از نانوذرات فلزی پلاسمونی درمجاورت تیتانیا است. وجود نانوذرات پلاسمونی علاوه بر تاثیرگذاری از جهت تشدیدهای پلاسمونی سطحی منجر به ایجاد یک مسیر دوم، مستقل از نیم‌رسانا، برای جذب نور می‌شوند. علاوه بر این از آنجایی که طول‌موج جذبی نانوذرات به اندازه‌ی آنها وابسته است، با انتخاب اندازه‌ی مناسب امکان بهره‌برداری بیشتری از طول‌موج مرئی نور خورشید فراهم می‌شود [۱-۳].

علاوه بر بهره‌برداری از نور خورشید، عامل مهم دیگر در افزایش بهره‌وری فوتوکاتالیست‌ها ساختار آنها است. مطالعات مختلف نشان داده که ساختارهای سه بعدی بواسطه‌ی مساحت سطح بالاتر نسبت به ساختارهای صفر، یک و دو بعدی دارای مزیت بیشتری هستند. در میان ساختارهای سه بعدی موجود، ایروژل‌ها به سبب داشتن یک شبکه‌ی سه بعدی مزومتخلخل به هم پیوسته گزینه‌ی بسیار مناسبی برای استفاده در فوتوکاتالیست‌ها هستند [۴]. با در نظر داشتن این عوامل می‌توان حدس زد که نانوکامپوزیت ایروژل تیتانیا که حاوی نانوذرات فلزی پلاسمونی است می‌تواند گزینه‌ی ایده‌آلی برای فوتوکاتالیز پلاسمونی باشد [۵-۷].

در این مقاله دو نانوکامپوزیت ایروژل تیتانیا یکی با افزودن نانوذرات طلا و دیگری با افزودن هم‌زمان نانوذرات طلا و نقره، هر دو به روش غوطه‌وری، سنتز شده و عملکرد فوتوکاتالیستی ایروژل‌های به دست آمده با دیده‌بانی افت طیف جذبی SA بررسی و نتایج آن با ایروژل تیتانیای خالص مورد مقایسه قرار گرفته است.

روش تجربی

سنتز نانوذرات طلا و نقره

نانوذرات طلا با افزودن یک‌باره‌ی ۲ mL محلول آبی سیترات سدیم با مولاریته‌ی ۷۷/۶ mM به ۲۰ mL محلول آبی نمک طلا ($HAuCl_4$) با مولاریته‌ی ۲ mM که در حال هم خوردن شدید و جوشیدن است، به دست می‌آید. بیشینه طول‌موج جذبی این نانوذرات در طیف‌سنجی UV-Vis در حدود ۵۲۲ nm اندازه‌گیری شده است [۸].

نانوذرات نقره با افزودن قطره قطره‌ی ۱۰ mL محلول آبی ۱ mM نمک نقره ($AgNO_3$) به ۳۰ mL محلول آبی ۲ mM بوروهیدرید سدیم که در حال هم خوردن در حمام یخ است، تولید می‌شود. بیشینه طول‌موج جذب این نانوذرات در طیف‌سنجی UV-Vis در حدود ۴۰۰ nm اندازه‌گیری شده است [۹].

سنتز نانوکامپوزیت ایروژل تیتانیا- نانوذره‌ی طلا و نقره

برای تولید نانوکامپوزیت ابتدا ژل تیتانیا به روش سل- ژل و با استفاده از $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$، C_2H_5-OH، HNO_3 و H_2O به نسبت مولار ۷/۳۵: ۰/۰۸: ۲۱: ۱ تولید [۱۰] و پس از گذراندن دوره‌ی ۶۰ روزه‌ی پیرسازی در اتانول و سپس تعویض حلال، به مدت سه روز در محلول کلوئیدی نانوذرات تازه سنتز شده قرار می‌گیرد (روش غوطه‌ور). بعد از سه روز، ژل از محلول کلوئیدی نانوذرات خارج شده و بعد از تعویض حلال مجدد به وسیله‌ی استخراج ابربحرانی با دی‌اکسیدکربن در دمای ۷۵ °C و فشار ۲۲۰ atm

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-05-14]

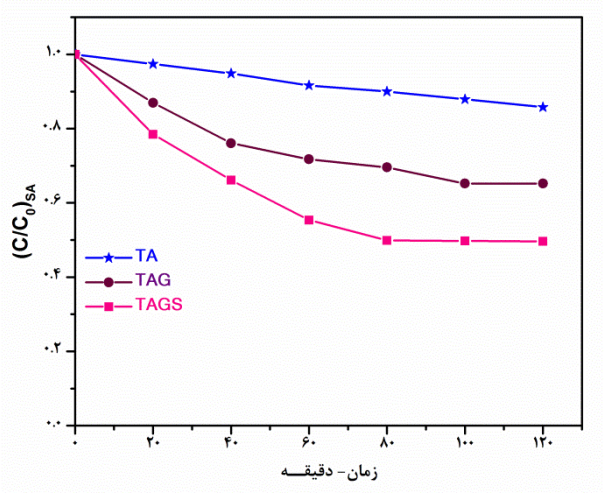
خشک می‌شود. در این تحقیق یکی از ژل‌ها در محلول کلوئیدی نانوذرات طلا (TAG) و دیگری در مخلوطی از دو محلول کلوئیدی نانوذرات طلا و نقره با حجم برابر (TAGS) قرار گرفت و یک ایروژل تیتانیای خالص (TA) نیز سنتز شد [۱۱].

روش انجام آزمون فوتوکاتالیستی

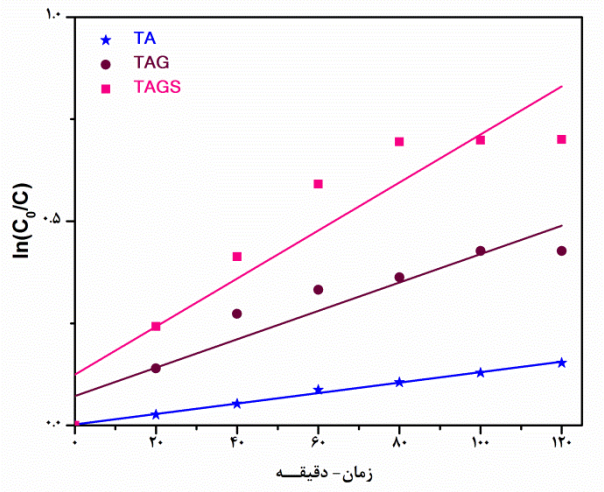
برای سنجش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها، تخریب‌نوری اسید سالیسیلیک (SA) بوسیله‌ی دیده‌بانی افت شدت طیف جذبی آن بر اثر تابش‌دهی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای این منظور ابتدا طیف جذبی UV-Vis محلول آبی SA با غلظت مشخص (اولیه) اندازه‌گیری می‌شود. سپس مقداری از نانوکامپوزیت مورد نظر داخل محلول ریخته 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 $A = C\varepsilon d$، 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 تجزیه‌ی‌نوری یک واکنش سینماتیک شبه مرتبه‌ی اول است، ثابت نرخ از 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 ایروژل تیتانیا و نانوکامپوزیت‌های تولید شده.



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

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

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-05-14]

حضور و بدون حضور نانوذرات پلاسمونی ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که عملکرد فوتوکاتالیستی ایروژل تیتانیای خالص بدون حضور نانوذرات فلزی دارای پایین‌ترین k_{app} است، لذا می‌توان به این نتیجه‌ی قطعی دست یافت که حضور نانوذرات فلزی پلاسمونی 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 TiO_2 و نانوذرات فلزی (بواسطه‌ی خاصیت پلاسمونی‌شان)، که عملکرد هم‌زمانِ 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 ایروژل تیتانیا دو نانوکامپوزیت ایروژل 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 ضریب k_{app} نانوکامپوزیت‌ها و ایروژل خالص و مقایسه‌ی آنها با یکدیگر به دست آمد، نشان داد که حضور نانوذرات به صورت کلی موجب افزایش بهره‌ی فوتوکاتالیستی ایروژل تیتانیا می‌شود. از طرفی حضور دونانوذره هم‌زمان در ساختار ایروژل 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. Sadrieyeh, R. Malekfar, The effects of hydrolysis level on structural properties of titania aerogels, Journal of Non-Crystalline Solids, 457 (2017) 175–179.
[11] S. Sadrieyeh, R. Malekfar, Photocatalytic performance of plasmonic Au/Ag-TiO2 aerogel nanocomposites, Journal of Non-Crystalline Solids, 489 (2018) 33-39.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-05-14]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.