available online @ www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی_پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۱۰ (۱۳۹۵)، ۱۱۷–۱۱۷



Journal of Color Science www.jcst.icrc.ac.ir

5.1.50

سنتز، شناسایی ساختاری و ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe با فعالسازی به وسیله نور مرئی برای تخریب و رنگزدایی کاتالیزور نوری آلایندههای آلی

محمود روشنی^{(*}، مریم السادات مأوائی^۲

۱ ـ دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶–۶۹۳۱۵ ۲ ـ کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶–۶۹۳۱۵ تاریخ دریافت: ۹۴٫۷٫۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۴٫۱۰٫۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵٬۶٫۲۰

نقاط کوانتومی CdTe با روش شیمیایی مرطوب سنتز شدند و به عنوان کاتالیزوز نوری پاسخگو به نور مرئی برای تخریب آلاینده مـواد رنگـزا مورد بررسی قرار گرفت. اندازه ذرات با اضافه کردن تیو گلیکولیک اسید (TGA) به عنوان عامل پوشاننده کنترل شد. مشخصات ساختاری نقاط کوانتومی CdTe با استفاده از پراش پرتو X(DXX) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف جذبی و فلوئورسانس بررسی شـد. انـدازه متوسط نقاط کوانتومی CdTe با استفاده از پراش پرتو X(DXX) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف جذبی و فلوئورسانس بررسی شـد. انـدازه متوسط نقاط کوانتومی CdTe از پراش پرتو X(DXX) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف جذبی و فلوئورسانس بررسی شـد. رفتار کاتالیزوری نقاط کوانتومی CdTe استتر شده به عنوان نانو مواد موثر بررسی شد. اثر مقدار نقاط کوانتومی، PH زمان و غلظت اولیه ماده رنگزا بر میزان تخریب آن بررسی شدند. همچنین سازوکار احتمالی تخریب کاتالیزوری نوری تحت نور مرئی ارائه شد.

واژههای کلیدی: نقاط کوانتومی CdTe، کاتالیزور نوری، تخریب فوتوکاتالیزوری، ماده رنگزای کاتیونی تیونین، سازوکار.

Synthesis, Structural Characterization and Photocatalytic Activity Evaluation of CdTe Quantom Dots with Visible Light-Photo Activation for Degradation and Photocatalytic Decolorization of Organic Pollutants

M. Roushani*, M. Mavaei

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, P. O. Box: 69315-516, Ilam, Iran Received: 26-05-2015 Accepted: 24-11-2015 Available online: 10-09-2016



CdTe quantum dot was synthesized by a wet chemical route in aqueous solutions, and used as a visible-light responsive photocatalyst for the photodegradation of pollution dyes. The Quantum Dots (QDs) size was controlled by adding TGA as a capping agent. The structure and properties of CdTe quantom dot were characteized by X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Photoluminescence (PL) and UV-Vis. The average size of CdTe quantum dot was found to be 2.8 nm. In this study, a cationic dye (i.e. Thionine) was chosen as a model molecule to investigate catalytic behavior of the prepared CdTe QDs as efficient nano-materials. The effect of dosage of QDs, pH, time and initial dye concentration on the degradation effeciency of dyes were studied. The possible mechanism of visible light photocatalytic degradation is also proposed. J. Color Sci. Tech. 10(2016), 117-127©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: CdTe quantum dot, Photocatalyst, Photocatalytic degradation, Cationic dye (i.e. Thionine), Mechanism.

*Corresponding author: m.roushani@ilam.ac.ir

111

۱_ مقدمه

امروزه مواد رنگزا به عنوان آلایندههای مقاوم به تصفیه به رسمیت شناخته شدهاند که در صنایع مختلفی از قبیل نساجی، چاپ، رنگرزی، پلاستیک، تولید مواد رنگزا، چرم، و صنایع غذایی و غیره مورد استفاده قرار میگیرند [۱]. از دیدگاه زیستمحیطی، تصفیه ماده رنگزا از فاضلاب به یکی از بزرگترین نگرانیهای چالش برانگیز رنگزای آلی از فاضلاب به سه دسته اصلی تقسیم می شوند: (۱) فیزیکی [۲]، (۲) شیمیایی [۴، ۳] و (۳) زیستی [۵]. در میان آنها کاتالیزور نوری ناهمگن به عنوان یک روش جایگزین امیدوارکننده برای تصفیه پسابهای صنعتی در نظر گرفته میشوند.

بلورهای نیمههادی به عنوان کاتالیزورهای نوری ناهمگن به واسطه کاربردشان در معدنی کردن و تخریب کامل انواع ترکیبات آلی، معدنی و زیستی خطرناک و در نهایت تولید مواد بیضرر بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند [۶]. در سالهای اخیر، نانوذرات نیمهرسانا، با توجه به خواص منحصر به فرد و جدید مانند بازده بالا، اکسایش سریع، بدون ایجاد محصولات جانبی مضر و اکسایش آلایندهها در سطوح پایین به عنوان مواد مناسب برای تخریب ماده رنگزا از فاضلاب پذیرفته شده است [۷]. نیمههادیهای تحت تابش نور برای از بین بردن آلودهکنندههای زیادی از قبیل آلکانها، آلکنها، الکلهای آلیفاتیک،کربوکسیلیک اسیدهای آلیفاتیک، کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک،فنلها، آروماتیکها، حشره کشها و همچنین تهنشین کردن کاهشی فلزات سنگین گرانبها در محلولهای آبی، به طور موفقیتآمیزی استفاده میشوند [۹۸].

نقاط کوانتومی، بلورهای نیمههادی در ابعاد (۱۰-۱ نانومتر) می باشند. این نانو ساختارها از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل می شوند و اندازه آنها با اندازه یک پروتئین درشت برابری می کند. ساختار نقاط کوانتومی به طور معمول به صورت پوسته-هسته میباشد. هسته که به طور معمول از عناصر گروههای III-VI و یا V-III جدول تناوبی تشکیل می شود توسط پوستهای از جنس ترکیبات نیمهادی پوشانده می شود. پوسته و هسته هـر دو نیمـههادی هسـتند. نقـاط کوانتومی یا نانو بلورها در دسته نیمهرساناها جای می گیرند [۱۰]. نقاط کوانتومی موضوع مورد توجه و رو به رشد در سالهای اخیر به دلیل خواص برتر فوتوشیمیایی عالی مانند بازده کوانتومی بالا و قابل تنظیم و پایداری نوری، جذب وسیع، انتشار باریک و خواص کاتالیزوری نوری خوب بوده است. این خواص، نقاط کوانتومی را به موادی ایدهآل برای برنامههای کاربردی مانند علوم محیطزیست، شیمی، زیستفناوری، پزشکی، دستگاههای نوری و الکترونیکی تبدیل کرده است [۱۱]. در نقاط کوانتومی، انرژیهای مجاز پیوسته نیستند و بین هر دو تراز انرژی فاصله میافتد. تحت این شرایط، ماده نیمهرسانا دیگر خاصیتهای حالت تودهای خود را از دست میدهد.

این اختلاف تأثیر زیادی روی شرایط جذب یا تابش نور در نيمەرساناھا دارد. كارآيى نقاط كوانتومى بەدلىل قابل تنظيم بودن طول موجى است كه بيشترين شدت نور را تابش مىكند. وقتى نقاط کوانتومی با محرک پرتو فرابنفش وادار به تابش گردند، این طول موج، فام نقاط كوانتومي را مشخص مي كند. مقدار اين طول موج به جنس و اندازه نقاط کوانتومی بسیار حساس است. هر چه نقاط کوانتومی کوچکتر باشند، فاصلهی بین نوارهای انرژی در آن بیشتر است و هر چه نقاط کوانتومی بزرگتر باشند، فاصله بین نوارهای انرژی در آن کمتر است، پس در نقاط کوانتومی کوچکتر، گاف انرژی بزرگتر است و در نقاط کوانتومی بزرگتر، گاف انرژی كوچكتر است. بنابراين، با تاباندن پرتو فرابنفش به نقاط كوانتومي کوچکتر، الکترونهایی که به نوار انرژی بالاتر میروند، هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به حالت پایدار، گاف انرژی بزرگتری را طی می کنند و لذا پرتوی نور مرئی ای که ساطع می کنند دارای انرژی بیشتر و متمایل به فام آبی است. همچنین با تاباندن پرتو فرابنفش به نقاط کوانتومی بزرگتر، الکترون، ایی که به نوار انرژی بالاتر میروند، هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به حالت پایدار، گاف انرژی کوچکتری را طی میکنند و لذا پرتو نور مرئیای که ساطع می کنند دارای انرژی کم تر بوده، و متمایل به فام قرمز است. طول موج طیف نشری در نقاط کوانتومی تنها با کنترل اندازه نانوذره، ترکیب نانوذره و پوشش سطحی آنها قابل کنترل است. در حقیقت با کنترل این عوامل طول موج نشری آنها در گستره وسیعی از طول موج قابل تنظیم است. با استفاده از زمانهای تقطیر برگشتی مختلف میتوان اندازههای مختلف از نقاط کوانتومی با طیف نشری ۵۰۰ نانومتر (طیف نشری سبز) تا ۷۰۰ نانومتر (طیف نشری قرمز) را به دست آورد، همچنین استفاده از لیگاندهای مختلف به عنوان عامل پوشاننده به علت ایجاد اختلاف در نرخ رشد نانو ذرات به عنوان عامل کلیدی در تفاوت و کنترل طول موج طیف نشری در نقاط كوانتومي مي باشد [١١، ١٢].

ایجاد و جدایی جفت الکترون-حفره در همه کاتالیزورهای نوری برای بهبود و ارتقای آنها بسیار مهم است. اندازه ذرات یک عامل کلیدی است که میتواند به طور قابل توجهی کارایی کاتالیزوری را تحت تاثیر قرار دهد. بهطور کلی هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد، حفرهها و الکترونهای تولید شده در فرآیند کاتالیزور نوری، در نتیجه تابش نور سریعتر به سطح مهاجرت نموده و مراکز فعال بیشتری در سطح نانو ذره خواهد داشت. علاوه براین، به دلیل نسبت بالای سطح به حجم، الکترونهای تولید شده به راحتی با حفرها ترکیب نمیشوند، این تاخیر در ترکیب مجدد حفرهها و الکترونها موجب افزایش بازده کاتالیزور نوری نیز خواهد شد [۱۳].

روشنی و همکارانش در سال ۲۰۱۵ عملکرد کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی گرافن را با تخریب ماده رنگزا کاتیونی، همچنین سازوکار و

نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناو*ر*ی رنگ (۱۳۹۵)

سینتیک واکنش کاتالیزور نوری را بررسی کردند [۱۴]. رجبی و فارسی در سال ۲۰۱۵ از نقاط کوانتومی ZnS آلاییده شده با درصدهای مختلف از یون ⁺³Fe³ برای حذف ماده رنگزا آنیونی آبی تیمول با تخریب ۱۰۰ درصدی این ترکیب نتایج قابل توجهی به دست آوردند [۱۵]. رجبی و همکارانش در سال ۲۰۱۳ نقاط کوانتومی ZnS آلاییده شده با یون ⁺³Fe را سنتز کردند و خاصیت کاتالیزور نوری این ذرات با تخریب ماده رنگزا سبز مالاکیت مورد بررسی قرار دادند [۱۶]. در مطالعه دیگری شمسی پور و همکارانش بررسی قرار دادند [۱۶]. در مطالعه دیگری شمسی پور و همکارانش در سالهای ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ از نقاط کوانتومی ZnS آلاییده شده با یون ⁺³Fe برای حذف ماده رنگزا آبی ویکتوریا R و متیل بنفش به ترتیب استفاده کردند [۱۷، ۱۷]. رجبی و فارسی در سال ۲۰۱۵ طی ترتیب استفاده کردند [۲۰ ای ای میکارانی در سال ۲۰۱۵ طی نقاط کوانتومی ZnS آلاییده شده با یون های ⁺²O، نقاط کوانتومی می توانند به عنوان موادی موثر برای حذف نقاط کوانتومی می توانند به عنوان موادی موثر برای حذف

در این مطالعه، نقاط کوانتومی CdTe در زمانهای تقطیر برگشتی مختلف سنتز شدند و مطالعات ساختاری، اندازه ذرات و مشخصات ساختاری نقطه کوانتومی CdTe پوشش داده شده با تیوگلیگولیک اسید (TGA)، توسط طیف جذبی، فلئورسانس، XRD TEM بررسی شدند. سپس توانایی کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe برای تخریب ماده رنگزا تیونین به عنوان آلاینده مدل مطالعه شد. اثر عوامل مختلف از قبیل اثر pH، مقدار نقاط کوانتومی، زمان بهینه برای بیشینه تخریب و تاثیرغلظت اولیه ماده رنگزا بر روی درصد تخریب ماده رنگزا بررسی گردید.

۲_بخش تجربی

۲-۱- مواد مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل ماده رنگزا تیونین، مدیکا یک اسد و مدیک دیدی مید تابع مانه کا یک

هیدروکلریک اسید و هیدروکسید سدیم، پودر تلوئور، تیوگلیکولیک اسید (TGA)، پودر کادمیم سولفات ۸ آبه، سدیم بوروهیدرید (NaBH₄) و آب مورد استفاده در HPLC که همه از شرکت مرک تهیه شدند. از آب دو بار تقطیر برای محلول سازی استفاده شد. دستگاه و وسایل مورد استفاده شامل یک دستگاه دو پرتوئی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Varian 300Bio ساخت کشور استرالیا، فرابنفش (iUV-Vis) مدل OdBio ایک در دمای اتاق مطالعه خواص اندازه گیریهای فتولومینسانس (PL) در دمای اتاق مطالعه خواص نوری نقاط کوانتومی CdTe با استفاده دستگاه فلئورسانس (cary نوری نقاط کوانتومی K103H با ستفاده دستگاه فلئورسانس (SONOREX) آلمان، PA متر دیجیتالی مدل ۲۸۰ ساخت شرکت (SONOREX) کشور آلمان، Hq متر دیجیتالی مدل ۲۵۰ ساخت شرکت (Sonorek کشور مدیر Metrohm مدل ۲۸۰ ساخت شرکت (Sonorek کشور

انجـام مطالعـات ریخـتشناسـی سـطح نقـاط کوانتـومی CdTe از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل CM120 (شـرکت سـازنده (Philips) انجام شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دسـتگاه دیفرکتومتر پرتو ایکس ۲٬۹۲۲ فیلیپس (Koninklijke Amsterdam) دیفرکتومتر برتو ایکس CuKα فیلیپس (Philips N.V., محدوده حرکتی برای ۲۵ از ۱۰ درجه تا ۸۰ درجه ثبت شدند.

۲_۲_ روش تهیه نقاط کوانتومی CdTe

آمادهسازی نقاط کوانتومی CdTe در سه مرحله انجام شد:

محلول شـماره ۱: مقـدار ۲۷۸۸، گـرم، سـدیم بوروهیدریـد (NaBH4) را به همراه ۲ میلیلیتر آب دیونیزه وارد بـالن سـه دهانـه ۱۰۰ میلیلیتری کرده و در حالیکه توسط یک همزن مغناطیسی بـا دور بالا به هم زده میشود، ورودی گاز نیتروژن از دهانه ۱ و خروجی از دهانه ۳ صورت میگیرد و دهانه ۲ نیـز محکـم بسـته شـده اسـت حدود ۳۰ دقیقه اکسیژنزدایی با گاز نیتروژن انجام میشود، سـپس ۲٫۰۰ – ۲٫۰ گرم پودر Te از دهانه ۲ وارد بالن شد.

محلول شماره ۲ : بالن ۵۰ میلی لیتری با ۴۲ میلی لیتر آب شش بار تقطیر پر شد، حدود ۱۰ دقیقه اکسیژن زدایی با گاز نیتروژن انجام گرفت، با یک سرنگ پلاستیکی ۱۰۰ – ۵۰ میلی لیتری که سرِ سرنگ آن با یک صافی که توسط دو عدد کاغذ صافی ۴۲ پوشیده شده، آب داخل بالن به داخل سرنگ کشیده شد. محلول شماره ۱ توسط سرنگ حاوی آب اکسیژن زدایی شده به داخل سرنگ کشیده شد، در واقع با این کار رسوب شماره ۱ را صاف کرده و درضمن هم زمان به حجم ۵۰ میلی لیتر نیز رسید.

محلول شماره ٣: مقدار ٠,٢٩۴۶ گرم کادمیم سولفات ٨ آبه وارد بالن ۲۵۰ میلی لیتر سه دهانه به همراه ۱۷۹ میلی لیتر آب دیـونیزه ریخته شد، سپس مقدار ۰٫۲ میلی لیتر تیو گلیکولیک اسید به محصول حاصل اضافه شد. کمپلکس شیری رنگی حاصل می شود، pH محلول را با سود به ۹ رسانده بعد از تنظیم pH اکسیژنزدایی با گاز نیتروژن انجام شد، در این حالت دهانه دوم بالن را توسط یک درپوش لاستیکی که یک سرنگ (مشابه سرنگ قبلی) داخل آن فرو رفته باشد پوشانده در این حالت حدود ۳۰ دقیقه اکسیژنزدایی با گاز نیتروژن انجام میشود. نوک سرنگ متصل به سرنگ را جدا کرده و سرنگ به یک سر سرنگ داخل در پوش لاستیکی وصل شد. محلول داخل سرنگ را قطره قطره به محلول داخل بالن اضافه کرده، رنگ محلول زرد رنگ و سپس نارنجی می شود بعد از اضافه کردن تمام محتویات داخل سرنگ، بالن در یک حمام روغن قرار گرفت و دمای آن تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد بالا رفت (وقتی اضافه شدن تمام شد اکسیژنزدایی را قطع و درب دهانه ۱ و ۳ محکم بسته شد). درپوش لاستیکی دهانه ۲ را برداشته و یک مبرد برای تقطیر برگشتی روی بالن قرار دادیم و دهانه آن را محکم بسته شد. زمانهای تقطیر

برگشتی مختلف اندازههای متفاوت از نانو ذره را در اختیار ما قرار مىدھد.

CdTe بررسی تخریب کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe در ابتدا برای تهیه غلظت مشخصی از ماده رنگزا، مقدار معینی از تیونین را وزن کرده پس از تنظیم pH، به مدت ۱۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت جهت سريعترحل شدن كامل تيونين در آب قرار داده شد، طیف جذبی محلول ماده رنگزا توسط دستگاه طیفسنج خوانده شد (تنظیم pH با استفاده از سود رقیق و اسید کلریدریک رقیق انجام گرفت)، سیس مقدار مناسبی از نقاط کوانتومی CdTe به محلول ماده رنگزا مورد آزمایش اضافه شد و جذب محلول بر اساس مدت زمان بهینه شده، خوانده شد و از روی اختلاف جذب این دو محلول درصد تخریب تیونین محاسبه شد. بازده رنگزدایی از ماده رنگزا با رابطه ۱ محاسبه شد:

$$\%D = \left(\frac{C0 - Ct}{C0}\right) \times 100 = \left(\frac{A0 - At}{A0}\right) \times 100 \tag{1}$$

که D درصد تخریب ماده رنگزا، C_0 و C_i غلظت ماده رنگزا به ترتیب D در زمانهای صفر و A₀ ،t و A_t به ترتیب جذب ابتدایی و در این کار، جذب محلول تیونین در زمان t میباشد.

٣_ نتايج وبحث

CdTe بررسي سنتز نقاط كوانتومي

روشهای مختلفی برای سنتز نقاط کوانتومی استفاده شده است، اما به طور کلی، برای سنتز نقاط کوانتومی میتوان از روشهای بالا به پایین و روشهای پایین به بالا استفاده کرد. روشهای سنتز بالا به پایین عبارتند از انباشت باریکه مولکولی["](MBE)، کاشت یونی^{*} ليتوگرافي باريكه الكتروني وليتوگرافي پرتو X¹ است. عدم تکرارپذیری، ناخالصی، سنتز نانو ذرات ناهمگن از نظر اندازه، عیوب ساختاری و هزینه زیاد از معایب عمده این روشها است. با استفاده از جایگزینی روشهای سنتز پایین به بالا، نقاط کوانتومی کلوئیدی توسط خود سامانی^۷ محلول با کاهش شیمیایی فراهم میشوند. ایـن در حالی است که روشهای پایین به بالا در مقایسه با روشهای بالا به پایین اساساً به امکانات سادهتر و ارزانتری نیازمندند که این خود یک مزیت عمده در مقیاس تحقیقات آزمایشگاهی و همچنین

- 1- Top-down
- 2- Bottom-up
- 3- Molecular Beam Epitaxy
- 4- Ion implantation
- 5- E-beam lithography 6- X-ray lithography

تولیدات صنعتی محسوب می شود. تعدادی از روش های مختلف خود مونتاژ (پایین به بالا) برای سنتز نقاط کوانتومی استفاده شده است و آنها ممکن است به طور گسترده به روش سنتز مرطوب یا تـر و روش سنتز فاز بخار تقسیم شوند. در این تحقیق از روش سنتز مرطوب برای تهیه نقاط کوانتومی استفاده شده است. روش تولید مرطوب، از آن جهت که از رویکردهای پایین به بالا محسوب می شوند، توانایی مهندسی نانوساختار و همچنین اصلاح سطح [^] را فراهم میآورند. روش مرطوب به طور عمده روشهایی را در بر می گیرند که شامل رسوب گیری معمولی با کنترل دقیق شرایط عملیاتی برای یک محلول از فاز مايع (يا محلول) است. روند رسوب گيري همواره شامل

هر دو مرحله هستهزایی و رشد محدود نانوذرات است [۱۹]. اخيراً، چندين روش براي سنتز نقاط كوانتومي CdTe، مانند امواج مایکروویو، فراصوت و مسیر هیدروترمال نیز توسعه یافته است. با اینکه این روشها کارآمد هستند اما آنها نسبتا پیچیدهاند و ابزار یر هزینه اضافی مورد نیاز است [۲۰]. همچنین در این روش در مقایسه با روش درجاً از نظر توانایی سنتز نقاط کوانتومی با سایزهای دلخواه برتری دارد. همان طور که گفته شد استفاده از لیگاندهای مختلف به عنوان عامل پوشاننده در ایجاد اختلاف در نرخ رشد نانو ذرات به عنوان عامل کلیدی محسوب می شود. همچنین با استفاده از زمانهای تقطیر برگشتی مختلف اندازه ذرات متفاوت می شود. لیگاندهای مختلفی در سنتز نقاط کوانتومی CdTe استفاده می شوند. بازده نقاط كوانتومي CdTe از طريق انتخاب مولكول ليگاند مناسب، به عنوان مثال مانند تيو گليکوليک اسيد (TGA) و مركايتويروييونيك اسيد (MPA) و با بهينهسازي شرايط واكنش دیگر مانند غلظت نسبت بین لیگاندهای پوشاننده و یونهای کادمیم بهبود مییابد. در این سنتز از TGA به عنوان عامل پوشاننده استفاده شده است. معمولاً، ثبات کمیلکس یون های Cd²⁺ با لیگاندهای مختلف متفاوت هستند، که بر خواص نهایی نقاط كوآنتومى CdTe اثر گذار است، كه اكسيژن كربونيل TGA به راحتى با ${}^{+2}Cd^{2+}$ کئوردینه می شود که منجر به تشکیل یک ساختار کامپوزیت در سطح CdTe و کاهش عیوب سطحی می شود، همچنین مولکول TGA به علت داشتن یک واحد متیلن و کوتاه بودن ساختار مولکولی خود و همین طور با کئوردینه شدن با دو مکان Cd مجاور با استفاده از یک اتم سولفور تیول و یک اتم اکسیژن کربونیل منجر به ییکربندی یایداری در نقاط کوانتومی CdTe می شود [۲۱].

10- In-situ

⁸⁻ Surface modification

⁹⁻ Precipitation

۲−۲−۲ طیف جذبی مرئی-فـرابنفش و فلوئورسـانس نقـاط کوانتومی CdTe

نقاط کوانتومی CdTe در زمانهای تقطیر برگشتی مختلف سنتز شدند، طیف جذبی UV-Vis و فلوئورسانس این ذرات برای به دست آوردن ویژگیهای ساختاری ماده استفاده می شود. در طیف جذبی مشاهده می شود که اوج طیف جذبی نقاط کوانتومی CdTe در طول موجهای ۵۲۰ نانومتر تا ۵۷۵ نانومتر در زمانهای تقطیر برگشتی مختلف است، شدت جذب نقاط کوانتومی CdTe بسیار قوی است، شکل ۱ به وضوح نشان می دهد که با افزایش زمان تقطیر برگشتی اندازه ذرات بزرگتر می شود، به طوری که با افزایش اندازه ذرات پیک بیشینه به سمت طول موجهای بلندتر انتقال یافته و شدت طیف کاهش می یابد. با توجه به تابع زیر اندازه ذرات نقاط کوانتومی به صورت تجربی قابل محاسبه می باشد (رابطه ۲) [۲۲].

D= (9.8127×10-7) λ^3 - (1.7147×10-3) λ^2 + (1.0064) λ -194.84 (Y)

در رابطه ۲، D (نانومتر) اندازه و ۸ (نانومتر) طول موج طیف جذبی اولین برانگیختگی نقاط کوانتومی CdTe را نشان میدهد. نتایج نشان میدهد که اندازه ذرات کوانتومی ۲٬۸۱ نانومتر میباشد.

در نانو ذرات فاصله بین الکترون - حفره توسط اندازه ذرات کنترل میشود، به طوری که با ریز شدن اندازه ذرات تا مقیاس نانومتری، حرکت اکسایتونها محدود و انتقالی در طیف نوری مشاهده میشود. از آنجا که این انتقال به سمت سطوح انرژی بیشتر(طول موج کمتر) است، به این پدیده جابجایی آبی گفته میشود. به طور کلی انتقال طیف نوری به انرژیهای بالاتر در اثر کاهش اندازه ذرات به معنی افزایش انرژی باند ممنوعه است. ماهیت کاهش اندازه زرات به معنی افزایش انرژی باند ممنوعه است. ماهیت مدل برای تعیین خواص نوری نیمههادی استفاده می شود که گستردهترین آنها رابطه تاک ^۲ است که میتوان به کمک آن شکاف انرژی را به دست آورد (رابطه ۳) [۲۳].

$$(\alpha h \upsilon)^2 = E_D (h \upsilon E_g) \tag{(7)}$$

در این رابطه α ضریب جذب نوری، hv انرژی فوتون جذبی، E_g گاف انرژی ابر ابطه α فرین رابطه π و انرژی، h ثابت پلانک و E_D یک ثابت است. با رسم نمودار رابطه π و برونیابی، از شکل ۲ گاف انرژی نقاط کوانتومی ۱٫۹ الکترون ولت به

دست می آید. گاف انرژی نقاط کوانتومی CdTe در مقایسه با گاف انرژی حالت پایه (۱٫۴ الکترون ولت) افزایش یافته است. این تغییر ناشی از کاهش اندازه نانو ذرات می باشد که به صورت افزایش گاف نواری انرژی ظاهر می شود.

همچنین طیف فلوئورسانس نقاط کوانتومی به منظور بررسی تنوع نوری درطول مدت رشد در زمانهای تقطیر برگشتی از ۱ ساعت تا ۱۸ ساعت ثبت شد. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، طیف فلورسانس توسط پیکهای تک محور در طول موجهای ۵۳۲، ۵۳۵، ۵۵۷ و ۵۷۸ نانومتر مربوط به زمان تقطیر برگشتی ۱، ۳، ۷ و ۱۸ ساعت به ترتیب ثبت شدند. با افزایش زمان تقطیر برگشتی اندازه ذرات درشتتر شده و طیف به دست آمده به سمت طول موجهای بلندتر منتقل می شود، این نتیجه در توافق با نتیجه اثر حبس کوانتومی است. طیف انتشار به اندازه نقاط کوانتومی وابسته است به طوری که رشد نقاط کوانتومی با کنترل دما و / یا مدت زمان قابل تنظیم است.



شکل ۱: طیف جذبی نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمانهای تقطیر برگشتی متفاوت: (۵) ۱، (۵)۲، (۲)۷ و (۵) ۱۸ ساعت.



¹⁻ Tauc plot

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناو*ر*ی *ر*نگ (۱۳۹۵)



شکل ۳: طیف فلوئورسانس نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمانهای تقطیر برگشتی متفاوت: (۱۵، (۲۵، (۷) و (۱۸(۵ ساعت.

۲-۲-۳ الگوی پراش پر توی ایکس (XRD) نقـاط کوانتـومی CdTe

شکل ۴ الگوی XRD به دست آمده از نقاط کوانتومی سنتز شده در زمانهای مختلف تقطیر برگشتی را نشان می دهد که با کارت استاندارد JCPDS شماره (۲۰۲۷–۱۰) منطبق است. نقاط کوانتومی همه چند بلوری با جهت گیری تصادفی بلور را نشان می دهند و هیچ نشانهای از دانهبندی نیست. الگوی پراش سه قله گسترده در نواحی ۱۳/۸ ، ° ۴۴/۳ و ۲۲/۸ مشاهده شد، که حاکی از ساختار شبکهای مکعبی برای نقاط کوانتومی CdTe است. این قلهها را می توان به آسانی به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) اختصاص داد.

CdTe تصوير TEM نقاط كوانتومي CdTe

ریخت و اندازه ذرات نقاط کوانتومی CdTe توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۶ تصویر میکروسکوپی برای نقاط کوانتومی CdTe را نشان میدهد، چنانچه مشخص است نانو ذرات با پوشش CdTe به صورت تقریباً کروی بوده TGA نقاط کوانتومی را پوشش داده و از یکی شدن این ذرات به شکل ذرات بزرگتر، حتی پس از یک دوره گسترده از زمان جلوگیری میکند. در نمونه مخلوطی از ذرات در محدوده ۲ تا ۳ نانومتر مشاهده می شود. همچنین در شکل ۵ تصویری از نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده مشاهده می شود. با توجه به بررسیهای نوری و ریز ساختاری می توان به این نتیجه رسید که نقاط کوانتومی CdTe شکل گرفته است.

۳_۳_ تاثیر متغیرهای فرآیندی

۳–۳–۱– بررسی اثر pH بر تخریب کاتالیزور نوری تیونین کارایی فرآیندهای کاتالیزور نوری به شـدت بـه pH محلـول واکـنش بستگی دارد. اثر pH اولیه در محلول ماده رنگزا برای بررسی بالاترین

کارایی رنگزدایی تیونین در گستره ۲ pH تا ۴ بررسی شد. همان طور که در شکل ۶ ملاحظه می شود مقدار pH بهینه ۳ در نظر گرفته شد که نشان می دهد در این pH مولکول ماده رنگزا مستعد حمله اکسایشی گونه های تولید شده توسط الکترون و حفره موجود در محیط است و سرعت تخریب کاتالیزور نوری تیونین در این pH بیشترین می باشد. (D، درصد تخریب ماده رنگزا است).



شکل ۴: الگوی XRD از نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمانهای تقطیربرگشتی مختلف (۱۵، و (۱۸ ساعت.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده

نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵)



شکل ۶: اثر pH بر میزان تخریب تیونین (۵ میلی گرم بر لیتر) در مدت ۴ دقیقه در حضور نقاط کوانتومی CdTe (۰٫۱۱ میکرو مولار) و در حضور نور مرئی.

۳-۳-۲ بررسی اثر مقدار نقاط کوانتومی CdTe و اثر زمان بر تخریب فوتوکاتالیستی تیونین

تاثیر مقدار نقاط کوانتومی CdTe بر تخریب ماده رنگزا کاتیونی تیونین مطالعه شد. در این کار با افزایش مقدار نقاط کوانتومی اضافه شده برای تخریب تیونین میزان تخریب به علت افزایش مکانهای فعال، افزایش مییابد. بالاترین بازده تخریب برای تیونین، ۱۵ میکرولیتر (۰,۱۱ میکرومولار) نقاط کوانتومی CdTe به دست آمد. از مقدار نقاط کوانتومی بهینه شده در مراحل بعدی مطالعات تخریب تیونین استفاده شد. شکل ۷ اثر مقدار نقاط کوانتومی CdTe بر میزان

شکل ۸ اثر زمان را با کاهش طیف جذبی بر تخریب ماده رنگزا تیونین (۵ میلی گرم بر لیتر) درشرایط ۳=pH با ۱۵ میکرولیتر از نقاط کوانتومی CdTe را در مدت ۴ دقیقه نشان میدهد. همان طور که دیده میشود عمده تخریب ماده رنگزا در همان ۱۰ ثانیه ابتدایی صورت می گیرد، به محض اضافه شدن نقطه کوانتومی CdTe به محلول تیونین، رنگزدایی به صورت کامل انجام می شود، درصد تخریب تا تقریباً ۱۰۰ درصد است.



شکل ۷: اثر مقدار نقاط کوانتومی CdTe بر بازده تخریب تیونین.



شکل ۸: بررسی اثر زمان بر تخریب تیونین (۵ میلیگرم بر لیتر)، در حضور نقاط کوانتومی CdTe (۰/۱۱ میکرو مولار) در مدت ۴ دقیقه در حضور نور مرئی.

Journal of Color Science and Technology(2016)	نشریه علمی _ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵)

۳-۳-۳ بررسی میزان تخریب ماده رنگزا با تغییر غلظت آن در حضور نقاط کوانتومی CdTe

تخريب ماده رنگزا تيونين براي غلظتهاي مختلف از محلولهاي تيونين در حضور مقدار بهينه شده نقطه كوانتومي CdTe بررسي شد. برای این منظور غلظتهای مختلف ماده رنگزا تهیه گردید، سپس بیشینه طول موجها در زمانهای مختلف ثبت شدند. برای مطالعه تاثیر غلظت اولیه بر میزان تخریب غلظت تیونین بین ۲٫۵ میلی گرم بر لیتر تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر انتخاب شدند و بیشینه طول موج ازغلظتهای مختلف ماده رنگزا در شکل ۹ برای تیونین نمایش داده شده است. کاهش درصد تخریب (درصد D) با افزایش غلظت مواد رنگزا می تواند به دو دلیل باشد، با افزایش مقدار ماده رنگزا، بیشتر مولکولها روی سطح کاتالیزور نوری جذب سطحی خواهند شد و مکان های فعال كاتاليزور كاهش يافته است. بنابراين، باافزايش فضاى اشغال شده سطح کاتالیزور، تولید رادیکالهای هیدروکسیل کاهش مے یابد. همچنین، افزایش غلظت ماده رنگزا می تواند به کاهش تعداد فوتونهای (منظور در اینجا نور مرئی است) رسیده به سطح کاتالیزور منجـر شـود. سـیس نور بیشتری بهوسیله مولکولهای ماده رنگزا جذب می شود و تحریک ذرات کاتالیزور نوری به وسیله فوتون کم خواهد شد و تشکیل الكترون- حفره كاهش مي يابد، بنابراين، تخريب ماده رنگزا كاهش مي يابد [١۴].

همان طور که نتایج به دست آمده از مطالعه تخریب کات الیزوری نوری تیونین نشان می دهد، نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده با روش شیمیایی مرطوب مادهای کارآمد در تخریب آلایندههای رنگی از نوع ماده رنگزای تیونین می باشد، که در مقایسه با اثر رنگبری نقاط کوانتومی که کامپوزیتی از دو یا چند نقطه کوانتومی استفاده شده و یا نقاط کوانتومی که در سختار زئولیت حبس شدهاند از نظر مقدار

نقطه کوانتومی استفاده شده، زمان رنگبری، بازده رنگبری و نوع تابش مورد استفاده موثرتر میباشد. مقایسهای با تحقیقات مشابه در جدول ۱ آورده شده است.

۳_۴_ بررسی سازوکار تخریب ماده رنگزا

سازوکار تخریب کاتالیزورهای نوری هتروژن مجموعهای از واکنشهای پیدرپی است. مسیر اکسایش هنوز کاملاً مشخص نیست. هرچند که در سال ۲۰۰۲، پیرکانیمی و همکارانش پیشنهاد کردند که واکنش کاتالیزورهای نوری هتروژن طی ۵ مرحله صورت میگیرد [۲۸] : (i) انتشار واکنشدهندهها بهطرف سطح، (ii) جذب واکنش-دهندهها بر سطح، (iii) واکنش سطح، (iv) واجذب محصولات از سطح و (v) انتشار محصولات از سطح.

در یک فرآیند شیمیایی نوری، نور همیشه یک واکنشدهنده است، یک فرآیند تخریب معمولاً واکنش اکسایش نوری از طریق اکسیژن است. کاتالیزگر نوری عاملی مستعد برای ترکیب موثر هر دو واکنشدهنده (نور و اکسیژن) برای ارتقا تخریب برای یک عامل سوم (آلوده کننده) است. با این تعریف، کاتالیز نوری به عنوان تغییری در میزان واکنش شیمیایی یا آغازگر آن تحت تابش فرابنفش، مرئی و یا پرتو زیرقرمز در حضور ماده-کاتالیزور نوری که نور را جذب می کند و شامل تحول شیمیایی از جفت واکنش هاست توصیف می شود. با این حال، هیچ توافق نظری برای این تعریف وجود ندارد و بهتر است کاتالیزگر نوری به عنوان یک واکنش کاتالیزوری شامل جذب نور توسط یک کاتالیزور یا بستر توصیف شود [۲۹].

1- Pirkanniemi



شکل ۹: تغییرات جذب تیونین، در بیشینه طول موجهای متناظر در زمان مشخص در حضور نقاط کوانتومی CdTe تحت نور مرئی.

مرجع	مقدار کاتالیزور	منبع نور	زمان	بازده	كاتاليزور نورى	آلاينده مدل	محقق
[7۴]	۰٫۱ گرم	لامپ Xe ۵۰۰W	۶۰ دقیقه	7.90,4	carbon quantum dots/TiO2nanosheet composites	رودامينB	Yu و همکارانش ۲۰۱۴
[٢۵]	۰,۰۶ مولار	لامپ UV	۳۰ دقیقه	Ά λγ ,γ	CdTe quantum Dots encapsulated in zeolite Y	متيلن آبى	Wang و همکارانش ۲۰۱۴
[79]	۲۵ میلیگرم	water-cooled 450 W Hanovia quartz mercury lamp	۱۲۰ دقیقه	~'/ . ∧ •	Copper(II) Sulfide Quantum Dot Decorated TiO ₂ Nanotubes	مالاكيت سبز	Ratanatawanate و همکارانش ۲۰۱۱
[77]	۱۶۰ میلی گرم بر لیتر	لامپ UV	۴,۵ ساعت	ت ٪۹۰ ٪۹۹٫۱	Quantum dots of Cd(Se,S) and fluorescent magnetic nanocomposites (Cd(Se,S)-magnetite)	متيلن آبي	Alamo-Nole و همکارانش ۲۰۱۳
_	۰٫۱۱ میکرومولار	نور مرئی	کمتر از ۱۰ ثانیه	~ ′/.٩٩	CdTe Quantum dots	تيونين	تحقيق حاضر

جدول ١: مقايسه نتايج تحقيق با مطالعات مشابه

خصوصیات واکنش کاتالیزور نوری در مقایسه با عمل کاتالیزوری متداول، عبارت است از راهی که کاتالیزور فعال میشود، که واکنش کاتالیزور نوری با جایگزینی فعالسازی دمایی با فعالسازی فوتونیکی فعال شده است. اگرچه جذب نوری و واجذب نوری از بعضی واکنشدهندهها میتواند اتفاق بیفتد، فعالسازی فوتونیکی در مرحله (iii) بیشتر اهمیت دارد. واکنش در فاز جذب شده شامل چندین فرآیند فوتوالکترونیکی مانند جذب فوتونها به وسیله کاتالیزور، ایجاد فرآیند فوتوالکترونیکی مانند جذب فوتونها به وسیله کاتالیزور، ایجاد دوری، کاتالیزور (یک نیمهرسانا، SC)، یا مولکول جذب شده و یا هر دو، در مرحله (iii) در حالت برانگیخته هستند. بسته به جایی که تحریک اولیه رخ میدهد، عمل کاتالیزور نوری به طور کلی به دو دسته فرآیند میتواند تقسیم شود [۳۰].

واکنشهای کاتالیزوری نوری با جذب فوتون با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی باندگپ (Eg) کاتالیزور فعال میشوند، جذب منجر به جدایی بار از طریق ارتقای الکترون از باند ظرفیت کاتالیزور نیمهرسانا به باند هدایت و تشکیل حفره می شود. در این شرایط، اکسیژن مولکولی جذب شده در سطح نیمههادی به عنوان پذیرنده الکترون، عمل می کند. بهطور کلی پذیرفته شده که اکسیژن در اینجا نق مهمی را ایفا می کند. اکسیژن می تواند الکترونهای نوار هدایت را به دام انداخته و یون سوپراکسید ایجاد کند (-02)، که با یون هیدروژن (تشکیل شده از شکافت آب) فرم •O2 را تشکیل می دهد. عنوان عامل الکترون دهنده عمل می کند، که منجر به شکل گیری اکسیدکننده بسیار قدرتمند رادیکال هیدروکسیل ('HO) می شوند. اکسیدکننده بسیار قدرتمند رادیکال های هیدروکسیل وجود دارد. واکنش حفرههای نوار ظرفیت (+hv) می تواند یا با آب و یا با گروه-

های هیدروکسیل جذب شده روی سطح نقاط کوانتومی رخ میدهد. در حضور مولکول آلی (M) جذب شده در سطح کاتالیزور، رادیکال هیدروکسیل اکسیدکننده اولیه است، واکنشها به وسیله تشکیل محصولات اضافی توسط شکست ساختارها با چند واسطه انجام شده تا در نهایت همه محصولات معدنی شوند.

دو مسیر برای ایجاد رادیکالهای هیدروکسیل وجود دارد، واکنش حفرههای باند ظرفیت (⁺_{vb}) میتواند یا با آب جذب شده و یا با گروههای هیدروکسیل روی سطح نقاط کوانتومی رخ دهد. مکانیسم پیشنهادی برای تخریب ماده رنگزا با استفاده از نقاط کوانتومی CdTe به صورت زیر پیشنهاد میشود:

$$CdTe QDs + hv \longrightarrow CdTe QDs (e_{CB}^{-} + h_{VB}^{+})$$

 $h^+_{VB} + H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$

 $h^+_{VB} + OH^- \longrightarrow OH^{\bullet}$ (*)

(Δ)

$$OH^{\bullet} + dye \longrightarrow degradation of dye$$

(٣)

در رابطه ۳ نقاط کوانتومی CdTe با یک تابش الکترومغناطیسی با انــرژی بیشــتر از نــوار شــکاف انــرژی، تشــکیل اکسـایتون و cb ⁺ می دهد. در حضور گونههای قابل اکسیدشدن، ماننـد آب یا هیدروکسیل حاصل از تفکیک آب رابطه ۴، با جـذب سـطحی روی سطح نقاط کوانتومی، t⁺vg میتواند به تشـکیل رادیکال هیدروکسیل رابطه ۵ شود. در نهایت رادیکالهای هیدروکسیل منجر به تخریب کاتالیزور نوری مواد رنگـزا میشوند. شـکل ۱۰ شـمایی از سازوکار عملکرد کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe را نشان میدهد.

نشریه علمی ـ پژوهشی علوم و فناو*ر*ی *ر*نگ (۱۳۹۵)



شکل ۱۰ : شمایی از سازوکار عملکرد کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe.

۴_نتیجهگیری

در سالهای اخیر کاتالیزورهای نوری ناهمگن به عنوان یک روش امیدوارکننده برای حذف آلایندههای آلی و غیرآلی سمی از فاضلابهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته که نه تنها باعث تنزل آلاینده بلکه موجب معدنی شدن کامل و تبدیل به مواد معدنی، آب و دیاکسید کربن میشود. نقاط کوانتومی CdTE به عنوان نانوکاتالیزور ناهمگن با اندازه ذرات کوچک و شکاف انرژی کم گزینه ای مناسب به عنوان کاتالیزور نوری است. به طورکلی هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد، حفرهها و الکترونهای تولید شده، در نتیجه تابش نور سریعتر به سطح مهاجرت نموده و مراکز فعال بیشتری در سطح نانو ذره خواهد داشت. علاوه براین، به دلیل نسبت بالای سطح به حجم، الکترونهای تولید شده به راحتی با حفرهها ترکیب نمی شوند، این تاخیر ترکیب مجدد حفرهها و الکترونها و اکترون ها موجب افزایش بازده

کاتالیزور نوری خواهد شد. در این مطالعه، نقاط کوانتومی CdTe با تیوگلیکولیک اسید با عنوان عامل پوشاننده در دمای ۱۰۰ درجـه سانتی گراد و در زمانهای تقطیر برگشتی مختلف سنتز شدند. بررسیهای نوری و ریزساختاری با استفاده از روشهای طیف جـذبی و فلوئورسانس، پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، نشان دادند که نقاط کوانتومی CdTe سنتز شدند، همچنین گاف نوار ذرات سنتزی محاسبه شد و نشان داد که گاف نـوار نقاط کوانتومی نسبت به حالت توده افزایش داشـته است کـه ایـن تغییر ناشی از کاهش اندازه نـانو ذرات می.باشد. سـپس قابلیت خاصیت قرار گرفت. در حضور نقاط کوانتومی CdTe، بازده رنگزا تیونین مورد بررسی افزایش سطح کاربردپذیر کاتالیزور نوری و نیز تسریع سرعت مهاجرت الکترون – حفره در سطح نقاط کوانتومی ازایش می.بابد.

۵_ مراجع

- H. Kyung, J. Lee, W. Choi, Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible-light illumination. *Environ. Sci. Technol.* 39(2005), 2376-2382.
- A. Afkhami, R. Moosavi, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 174(2010) 398– 403.
- 3. I. Arslan, I. A. Balcioglu, Degradation of remazol black b dye and its simulated dye bath wastewater by advanced

oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media. *Color Technol*. 117(2001), 38–42.

- M. C. Gutierrez, M. Pepio, M. Crespi, Electrochemical oxidation of reactive dyes method validation and application. *Color Technol.* 118(2002), 1–5.
- G. Lofrano, S. Meriç, G. E. Zengin, D. Orhon, Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Sci Total Environ*. 461–462(2013), 265–281.
- 6. A. Mahyar, M. A. Behnajady, N. Modirshahla, Enhanced

نشریه علمی_ پژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۵)

photocatalytic degradation of c.i. basic violet 2 using TiO₂– SiO₂ composite nanoparticles. *Photochem Photobiol*. 87(2011), 795–801.

- M. Shamsipur, H. R. Rajabi, O. Khani, Pure and Fe³⁺-doped ZnS quantum dots as novel and efficient nanophotocatalysts: Synthesis, characterization and use for decolorization of Victoria blue R. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 16(2013), 1154– 1161.
- M. Albert, M. Gaoy, D. Toft, D. wight, K. Wold, Photoassisted gold deposition of titanium dioxid. *Mater Res Bull.* 27 (1992), 961-966.
- 9. V. Vimonses, Development of multifunctional nanomaterials and adsorption-photocatalysis hybrid system for wastewater reclamation, PhD Thesis, School of Chemical Engineering the University of Adelaide, Australia, 2011.
- L. Molina-Garcíaa, E. J. Llorent-Martínez, M. L. Fernándezde Córdova, J. L. M. Santos, S. S. M. Rodrigues, A. Ruiz-Medina, Study of the quenching effect of quinolones over CdTe-quantum dots using sequential injection analysis and multicommutation. *J. Pharmaceut Biomed.* 80(2013), 147– 154.
- F. A. Esteve-Turrillas, A. Abad-Fuentes, Applications of quantum dots as probes in immunosensing of small-sized analytes. *Biosensors Bioelectronics*. 41 (2013) 12–29.
- J. Xiao, L. Chen, F. Yang, Ch. Liu, Y. Bai, Green, yellow and red emitting CdTe QDs decreased the affinities of apigenin and luteolin for human serum albuminin vitro. J. *Hazard. Mater.* 182(2010) 696–703.
- L. E. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chim. Phys.* 79(1983) 5566-5571.
- 14. M. Roushani, M. Mavaei, H. R. Rajabi, Graphene quantum dots as novel and green nano-materials for the visible-lightdriven photocatalytic degradation of cationic dye. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 409(2015), 102-109.
- H. R. Rajabi, M. Farsi, Quantum dot based photocatalytic decolorization as an efficient and green strategy for the removal of anionic dye. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 31(2015), 478–486.
- 16. H. R. Rajabi, O. Khani, M. Shamsipur, V. Vatanpour, Highperformance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 250–251 (2013), 370–378.
- 17. M. Shamsipur, H. R. Rajabi, Study of photocatalytic activity of ZnS quantum dots as efficient nanoparticles for removal of methyl violet: Effect of ferric ion doping. *Spectrochim. Acta Part A.* 122(2014), 260–267.

- H. R. Rajabi, M. Farsi, Effect of transition metal ion doping on the photocatalytic activity of ZnS quantum dots: Synthesis, characterization, and application for dye decolorization. J. Mol. Catal. A: Chem. 399(2015), 53–61.
- A. Valizadeh, H. Mikaeili, M. Samiei, S. M. Farkhani, N. Zarghami, M. kouhi, A. Akbarzadeh, S. Davaran, Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity. *Nanoscale Res Lett.* 7:480(2012), 2-14.
- Y.-F. Liu, J.-S. Yu, Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: The effect of ligands. J. Colloid Interface Sci. 333(2009), 690–698.
- X.j. Yu, J. Liu, Sh. Zuo, Y. Yu, K. Cai, R. Yang, Application of mercaptosuccinic acid capped CdTe quantum dots for latent fingermark development. *Forensic Sci Int.* 231(2013), 125–130.
- W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo, X. G. Peng, Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 15(2003), 2854-2860.
- 23. N. Laidani, R. Bartali, G. Gottardi, M. Anderle, P. Cheyssac, Optical absorption parameters of amorphous carbon films from forouhi-bloomer and tauc-lorentz models: A comparative study. J. Phys. Condens. Matter. 20(2008), 015216 (8pp).
- 24. X. J. Yu, J. Liu, Y. Yu, Sh. Zuo, B. Li, Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon quantum dots/TiO₂nanosheet composites. *Carbon*. 68 (2014), 718– 724.
- R. Wang, B. Li, L. Dong, F. Zhang, M. Fan, L. Zhou, Photocatalytic activity of CdTe quantum Dots encapsulated in zeolite Y. *Mate. Lett.* 135 (2014), 99–102.
- 26. C. Ratanatawanate, A. Bui, K. Vu, K. J. Balkus, Low-Temperature synthesis of copper(ii) sulfide quantum dot decorated TiO₂ nanotubes and their photocatalytic properties. *J. Phys. Chem. C.* 115(2011), 6175–6180.
- L. Alamo-Nole, S. Bailon-Ruiz, T. Luna-Pineda, O. Perales-Perez, F. R. Roman photocatalytic activity of quantum dot– magnetite nanocomposites to degrade organic dyes in the aqueous phase. *J Mater. Chem. A.* 1(2013), 5509-5516.
- 28. J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* 34 (2005) 49-65.
- 29. S. E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* 79(2007), 293-465.
- A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* 95(1995), 735-758.

Journal of Color Science and Technology(2016)

نشریه علمی _ پژوهشی علوم و فناو*ر*ی *ر*نگ (۱۳۹۵)