



سنتز، شناسایی ساختاری و ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe با فعال سازی به وسیله نور مرئی برای تخریب و رنگ زدایی کاتالیزور نوری آلاینده های آلی

محمود روشنی^{۱*}، مریم السادات مأوائی^۲

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۶۹۳۱۵-۵۱۶

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، صندوق پستی: ۶۹۳۱۵-۵۱۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۵/۶/۲۰

چکیده

نقاط کوانتومی CdTe با روش شیمیایی مرطوب سنتز شدند و به عنوان کاتالیزور نوری پاسخگو به نور مرئی برای تخریب آلاینده مواد رنگزا 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 (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف جذبی و فلورئورسانس بررسی شد. اندازه متوسط نقاط کوانتومی CdTe، ۲٫۸ نانومتر به دست آمد. در این مطالعه، ماده رنگزای کاتیونی تیونین به عنوان یک مولکول مدل برای مطالعه رفتار کاتالیزوری نقاط کوانتومی CdTe سنتز 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. واژه های کلیدی: نقاط کوانتومی CdTe، کاتالیزور نوری، تخریب فوتوکاتالیزوری، ماده رنگزای کاتیونی تیونین، سازوکار.

Synthesis, Structural Characterization and Photocatalytic Activity Evaluation of CdTe Quantum 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

Abstract

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 quantum dot were characterized 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 efficiency 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.

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 تبدیل شده است. روش‌های مورد استفاده برای از بین بردن مواد رنگزای آلی از فاضلاب به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: (۱) فیزیکی [۲]، (۲) شیمیایی [۳، ۴] 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، حشره‌کش‌ها و همچنین تهنشین کردن کاهشی فلزات سنگین گران‌بها در محلول‌های آبی، به طور موفقیت‌آمیزی استفاده می‌شوند [۸، ۹].

نقاط کوانتومی، بلورهای نیمه‌هادی در ابعاد (۱-۱۰ نانومتر) می‌باشند. این نانو ساختارها از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل می‌شوند و اندازه آنها با اندازه یک پروتئین درشت برابری می‌کند. ساختار نقاط کوانتومی به طور معمول به صورت پوسته-هسته می‌باشد. هسته که به طور معمول از عناصر گروه‌های II-VI و یا III-V جدول تناوبی تشکیل می‌شود توسط پوسته‌ای از جنس ترکیبات نیمه‌هادی پوشانده می‌شود. پوسته و هسته هر دو نیمه‌هادی هستند. نقاط کوانتومی یا نانو بلورها در دسته نیمه‌رساناها جای می‌گیرند [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 نیمه‌رساناها دارد. کارآیی نقاط کوانتومی به دلیل قابل تنظیم بودن طول موجی است که بیشترین شدت نور را تابش می‌کند. وقتی نقاط کوانتومی با محرک پرتو فرابنفش وادار به تابش گردند، این طول موج، فام نقاط کوانتومی را مشخص می‌کند. مقدار این 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 کوچک‌تر است. بنابراین، با تاباندن پرتو فرابنفش به نقاط کوانتومی کوچک‌تر، الکترون‌هایی که به نوار انرژی بالاتر می‌روند، هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به حالت پایدار، گاف انرژی بزرگ‌تری را طی می‌کنند و لذا پرتوی نور مرئی‌ای که ساطع می‌کنند دارای انرژی بیش‌تر و متمایل به فام آبی است. هم‌چنین با تاباندن پرتو فرابنفش به نقاط کوانتومی بزرگ‌تر، الکترون‌هایی 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 می‌کنند دارای انرژی کم‌تر 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 کوانتومی می‌باشد [۱۲، ۱۱].

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 حفره‌ها 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

انجام مطالعات ریخت‌شناسی سطح نقاط کوانتومی CdTe از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل CM120 (شرکت سازنده Philips) انجام شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه دیفرکتومتر پرتو ایکس X'Pert (Koninklijke Amsterdam) Philips N.V.، با تابش CuK α (۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر) و محدوده حرکتی برای ۲ θ 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 شماره ۱: مقدار ۰٫۲۷۸۸ گرم، سدیم بوروهیدرید (NaBH $_4$) را به همراه ۷ میلی لیتر آب دیونیزه وارد بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری کرده و در حالی که توسط یک هم‌زن مغناطیسی با دور بالا به هم زده می‌شود، ورودی گاز نیتروژن از دهانه ۱ و خروجی از دهانه ۳ صورت می‌گیرد و دهانه ۲ نیز محکم بسته شده است. حدود ۳۰ دقیقه اکسیژن‌زدایی با گاز نیتروژن انجام می‌شود، سپس ۰٫۱ - ۰٫۰۸ 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 اکسیژن‌زدایی با گاز نیتروژن انجام گرفت، با یک سرنگ پلاستیکی ۱۰۰ - ۵۰ میلی لیتری که سر 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 اکسیژن‌زدایی شده به داخل سرنگ کشیده شد، در واقع با این کار رسوب شماره ۱ را صاف کرده و در ضمن هم‌زمان به حجم ۵۰ میلی لیتر نیز رسید.

محلول شماره ۳: مقدار ۰٫۲۹۴۶ گرم کادمیم سولفات ۸ آب و وارد بالن ۲۵۰ میلی لیتر سه دهانه به همراه ۱۷۹ میلی لیتر آب دیونیزه ریخته شد، سپس مقدار ۰٫۲ میلی لیتر تیوگلیکولیک اسید به محصول حاصل اضافه شد. کمپلکس شیرینی حاصل می‌شود، 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 می‌شود بعد از اضافه کردن تمام محتویات داخل سرنگ، بالن در یک حمام روغن قرار گرفت و دمای آن تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد 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

سینتیک واکنش کاتالیزور نوری را بررسی کردند [۱۴]. رجیبی و فارسی در سال ۲۰۱۵ از نقاط کوانتومی ZnS آلابیده شده با درصد‌های مختلف از یون Fe $^{3+}$ برای حذف ماده رنگزا آبیونی آبی تیمول با تخریب ۱۰۰ درصدی این ترکیب نتایج قابل توجهی به دست آوردند [۱۵]. رجیبی و همکارانش در سال ۲۰۱۳ نقاط کوانتومی ZnS آلابیده شده با یون Fe $^{3+}$ را سنتز کردند و خاصیت کاتالیزور نوری این ذرات با تخریب ماده رنگزا سبز مالاکیت مورد بررسی قرار دادند [۱۶]. در مطالعه دیگری شمسی‌پور و همکارانش در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ از نقاط کوانتومی ZnS آلابیده شده با یون Fe $^{3+}$ برای حذف ماده رنگزا آبی ویکتوریا R و متیل بنفش به ترتیب استفاده کردند [۱۷، ۱۸]. رجیبی و فارسی در سال ۲۰۱۵ طی بررسی تاثیر نقاط کوانتومی ZnS آلابیده شده با یون‌های Co $^{2+}$ ، Mn $^{2+}$ و Ni $^{2+}$ برای حذف ماده رنگزا متیل بنفش نشان دادند که نقاط کوانتومی می‌توانند به عنوان موادی موثر برای حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده شوند [۱۸].

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 تیوگلیکولیک اسید (TGA)، توسط طیف جذبی، فلئورسانس، XRD و 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 تاثیر غلظت 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، هیدروکلریک اسید و هیدروکسید سدیم، پودر تلوئور، تیوگلیکولیک اسید (TGA)، پودر کادمیم سولفات ۸ آب، سدیم بوروهیدرید (NaBH $_4$) و آب مورد استفاده در HPLC که همه از شرکت مرک تهیه شدند. از آب دو بار تقطیر برای محلول‌سازی استفاده شد. دستگاه و وسایل مورد استفاده شامل یک دستگاه دو پرتویی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Varian 300Bio ساخت کشور استرالیا، اندازه‌گیری‌های فتولومینسانس (PL) در دمای اتاق مطالعه خواص نوری نقاط کوانتومی CdTe با استفاده دستگاه فلئورسانس (Cary Eslipse) مدل (Agilent) انجام شدند. دستگاه فراصوت BANDELIN مدل RK103H ساخت شرکت (SONOREX) کشور آلمان، pH متر دیجیتالی مدل ۷۸۰ ساخت شرکت Metrohm کشور هلند مجهز به الکتروود ترکیبی کالومل - شیشه به کار گرفته شد. برای

تولیدات صنعتی محسوب می‌شود. تعدادی از روش‌های 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 تر 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 می‌شوند، توانایی مهندسی نانو ساختار و همچنین اصلاح سطح^۸ را فراهم می‌آورند. روش مرطوب به طور عمده روش‌هایی را در بر می‌گیرد که شامل رسوب‌گیری^۹ معمولی با کنترل دقیق شرایط عملیاتی برای یک محلول از فاز مایع (یا محلول) است. روند رسوب‌گیری همواره شامل هر دو مرحله هسته‌زایی و رشد محدود نانوذرات است [۱۹].

اخیراً، چندین روش برای سنتز نقاط کوانتومی CdTe، مانند امواج میکروویو، فراصوت و مسیر هیدروترمال نیز توسعه یافته است. با اینکه این روش‌ها کارآمد هستند اما آنها نسبتاً پیچیده‌اند و ابزار پر هزینه اضافی مورد نیاز است [۲۰]. همچنین در این روش در مقایسه با روش درجا^{۱۱} از نظر توانایی سنتز نقاط کوانتومی با سایزهای دلخواه برتری دارد. همان‌طور که گفته شد استفاده از لیگاندهای مختلف به عنوان عامل پوشاننده در ایجاد اختلاف در نرخ رشد نانو ذرات به عنوان عامل کلیدی محسوب می‌شود. همچنین با استفاده از زمان‌های تقطیر برگشتی مختلف اندازه ذرات متفاوت می‌شود. لیگاندهای مختلفی در سنتز نقاط کوانتومی CdTe استفاده می‌شوند. بازده نقاط کوانتومی CdTe از طریق انتخاب مولکول لیگاند مناسب، به عنوان مثال مانند تیوگلیکولیک اسید (TGA) و مرکاپتوپروپیونیک اسید (MPA) و با بهینه‌سازی شرایط واکنش 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 کمپلکس یون‌های Cd²⁺ با لیگاندهای مختلف متفاوت هستند، که بر خواص نهایی نقاط کوانتومی CdTe اثرگذار است، که اکسیژن کربونیل TGA به راحتی با Cd²⁺ کئوردینه می‌شود که منجر به تشکیل یک ساختار کامپوزیت در سطح CdTe و کاهش عیوب سطحی می‌شود، همچنین مولکول TGA به علت داشتن یک واحد متیلن و کوتاه بودن ساختار مولکولی خود و همین‌طور با کئوردینه شدن با دو مکان Cd مجاور با استفاده از یک اتم سولفور تیول و یک اتم اکسیژن کربونیل منجر به پیکربندی پایداری در نقاط کوانتومی CdTe می‌شود [۲۱].

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

۲-۳- 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 سریع‌تر شدن کامل تیونین 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)، سپس مقدار مناسبی از نقاط کوانتومی CdTe به محلول ماده رنگزا مورد آزمایش اضافه شد و جذب محلول بر اساس مدت زمان بهینه‌شده، 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:

$$\%D = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که D درصد تخریب ماده رنگزا، C₀ و C_t غلظت ماده رنگزا به ترتیب در زمان‌های صفر و t، A₀ و A_t به ترتیب جذب ابتدایی و در این کار، جذب محلول تیونین در زمان t می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی سنتز نقاط کوانتومی CdTe

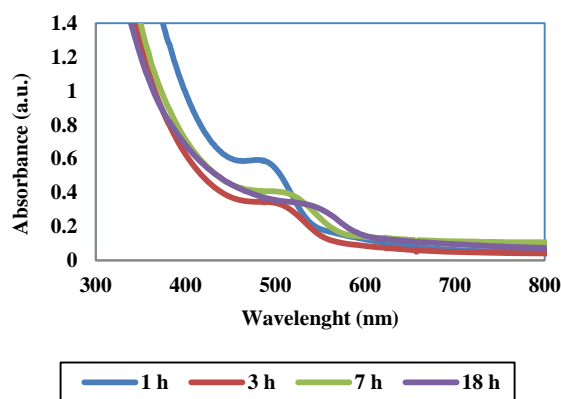
روش‌های مختلفی برای سنتز نقاط کوانتومی استفاده شده است، اما به طور کلی، برای سنتز نقاط کوانتومی می‌توان از روش‌های بالا به پایین^۱ و روش‌های پایین به بالا^۲ استفاده کرد. روش‌های سنتز بالا به پایین عبارتند از انباشت باریکه مولکولی^۳ (MBE)، کاشت یونی^۴، لیتوگرافی باریکه الکترونی^۵ و لیتوگرافی پرتو X^۶ 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. این 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

- 8- Surface modification
- 9- Precipitation
- 10- In-situ

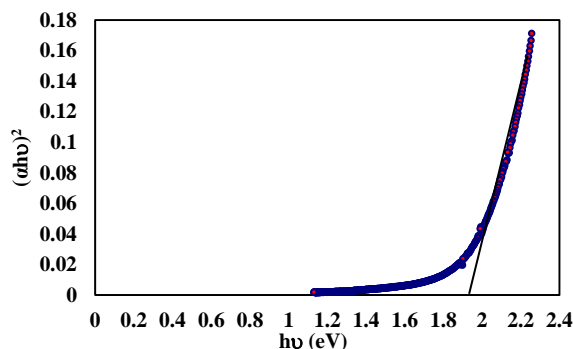
- 1- Top-down
- 2- Bottom-up
- 3- Molecular Beam Epitaxy
- 4- Ion implantation
- 5- E-beam lithography
- 6- X-ray lithography
- 7- Self-assembly

دست می‌آید. 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 می‌باشد که به صورت افزایش گاف نوری انرژی ظاهر می‌شود.

همچنین طیف فلورسانس نقاط کوانتومی به منظور بررسی تنوع نوری در طول مدت رشد در زمان‌های تقطیر برگشتی از ۱ ساعت تا ۱۸ ساعت ثبت شد. همان‌طور 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 می‌شود، 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: (a) ۱، (b) ۳، (c) ۷ و (d) ۱۸ ساعت.



شکل ۲: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نقاط کوانتومی CdTe.

۲-۳- بررسی مطالعات ساختاری و اندازه ذرات نقاط کوانتومی CdTe

۱-۲-۳- طیف جذبی مرئی-فرابنفش و فلورسانس نقاط کوانتومی CdTe

نقاط کوانتومی CdTe در زمان‌های تقطیر برگشتی مختلف سنتز شدند، طیف جذبی UV-Vis و فلورسانس این ذرات برای به دست آوردن ویژگی‌های ساختاری ماده استفاده می‌شود. در طیف جذبی مشاهده می‌شود 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 می‌دهد که با افزایش زمان تقطیر برگشتی اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌شود، به طوری که با افزایش اندازه ذرات پیک بیشینه به سمت طول موج‌های بلندتر انتقال یافته و شدت طیف کاهش می‌یابد. با توجه به تابع زیر اندازه ذرات نقاط کوانتومی به صورت تجربی قابل محاسبه می‌باشد (رابطه ۲) [۲۲].

$$D = (9.8127 \times 10^{-7}) \lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3}) \lambda^2 + (1.0064) \lambda - 194.84 \quad (2)$$

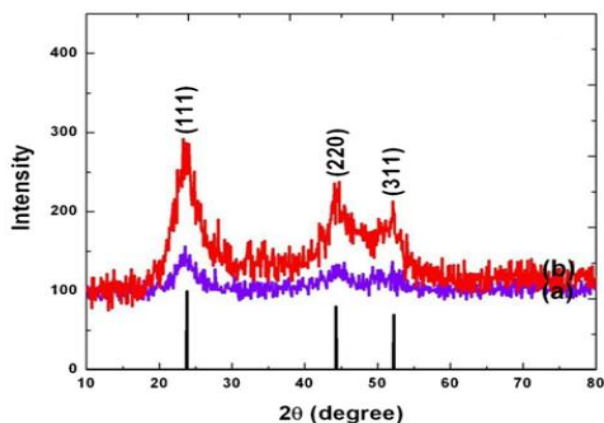
در رابطه ۲، D (نانومتر) اندازه و λ (نانومتر) طول موج طیف جذبی اولین برانگیختگی نقاط کوانتومی CdTe را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات کوانتومی ۲,۸۱ نانومتر می‌باشد. در نانو ذرات فاصله بین الکترون-حفره توسط اندازه ذرات کنترل می‌شود، به طوری که با ریز شدن اندازه ذرات تا مقیاس نانومتری، حرکت 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 کاتالیزور نوری نیمه‌هادی‌ها وابسته به گاف نوار آنها می‌باشد، چندین مدل برای تعیین خواص نوری نیمه‌هادی استفاده می‌شود که گسترده‌ترین آنها رابطه تاک^۱ است که می‌توان به کمک آن شکاف انرژی را به دست آورد (رابطه ۳) [۲۳].

$$(\alpha hv)^2 = E_D(hv - E_g) \quad (3)$$

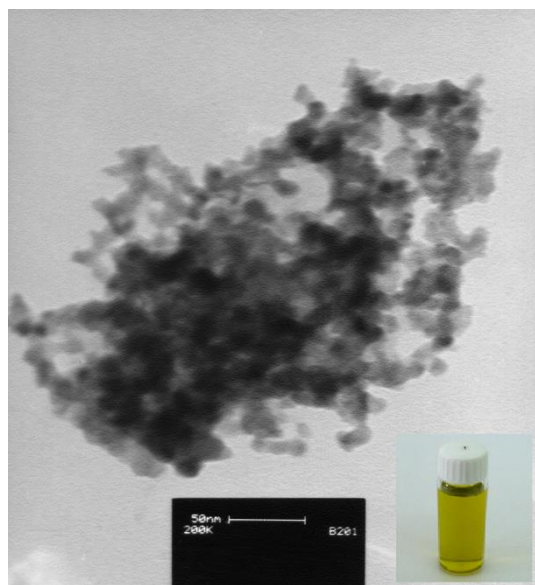
در این رابطه α ضریب جذب نوری، hv انرژی فوتون جذبی، E_g گاف انرژی، h ثابت پلانک و E_D یک ثابت است. با رسم نمودار رابطه ۳ و برون‌یابی، از شکل ۲ گاف انرژی نقاط کوانتومی ۱,۹ الکترون ولت به

1- Tauc plot

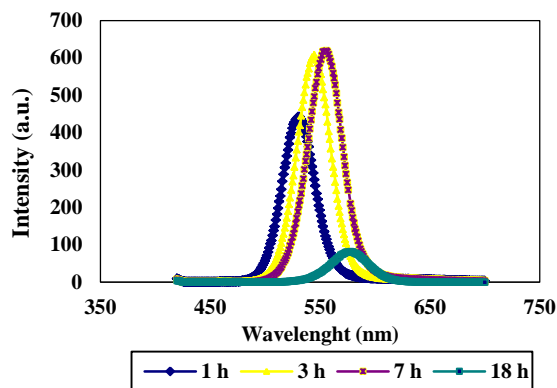
کارایی رنگ‌زدایی تیونین در گستره pH ۲ تا ۱۴ بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود مقدار pH بهینه ۳ در نظر گرفته شد که نشان می‌دهد در این pH مولکول ماده رنگزا مستعد حمله اکسایشی گونه‌های تولید شده توسط الکترون و حفره موجود در محیط است و سرعت تخریب کاتالیزور نوری تیونین در این pH بیشترین می‌باشد. (D، درصد تخریب ماده رنگزا است).



شکل ۴: الگوی XRD از نقاط کوانتومی سنتز شده در زمان‌های تقطیر برگشتی مختلف (a) ۱، و (b) ۱۸ ساعت.



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



شکل ۳: طیف فلئورسانس نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده در زمان‌های تقطیر برگشتی متفاوت: (a) ۱، (b) ۳، (c) ۷ و (d) ۱۸ ساعت.

۳-۲-۳- الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نقاط کوانتومی CdTe

شکل ۴ الگوی XRD به دست آمده از نقاط کوانتومی سنتز شده در زمان‌های مختلف تقطیر برگشتی را نشان می‌دهد که با کارت استاندارد JCPDS شماره (۰۷-۱۰) منطبق است. نقاط کوانتومی همه چند بلوری با جهت‌گیری تصادفی بلور را نشان می‌دهند و هیچ نشانه‌ای از دانه‌بندی نیست. الگوی پراش سه قله گسترده در نواحی 2θ 23.8° ، 44.3° و 52.2° مشاهده شد، که حاکی از ساختار شبکه‌ای مکعبی برای نقاط کوانتومی CdTe است. این قله‌ها را می‌توان به آسانی به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) اختصاص داد.

۳-۲-۳- تصویر TEM نقاط کوانتومی CdTe

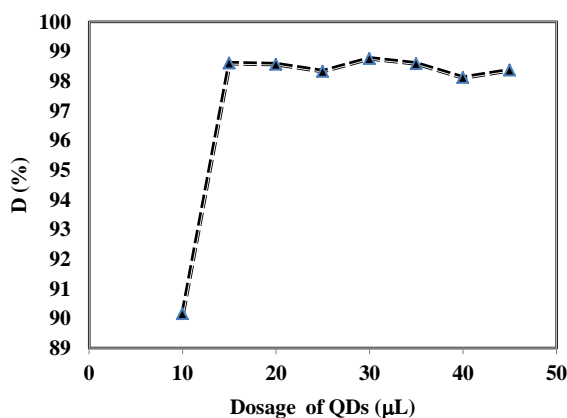
ریخت و اندازه ذرات نقاط کوانتومی CdTe توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۶ تصویر میکروسکوپی برای نقاط کوانتومی CdTe را نشان می‌دهد، چنانچه مشخص است نانو ذرات با پوشش TGA به صورت تقریباً کروی بوده و TGA نقاط کوانتومی را پوشش داده و از یکی شدن این ذرات به شکل ذرات بزرگ‌تر، حتی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

۳-۳- تاثیر متغیرهای فرآیندی

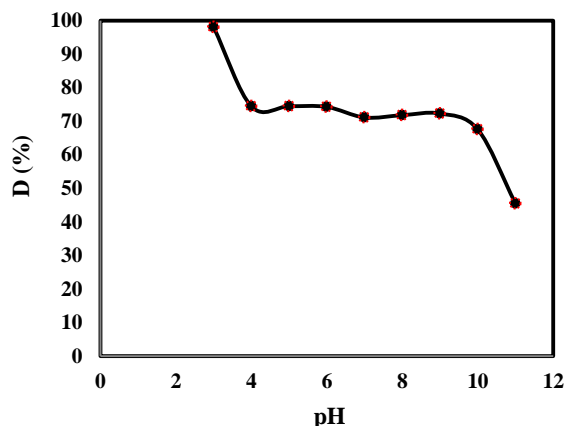
۳-۳-۱- بررسی اثر pH بر تخریب کاتالیزور نوری تیونین

کارایی فرآیندهای کاتالیزور نوری به شدت به pH محلول واکنش بستگی دارد. اثر pH اولیه در محلول ماده رنگزا برای بررسی بالاترین

شکل ۸ اثر زمان را با کاهش طیف جذبی بر تخریب ماده رنگزا تیونین (۵ میلی گرم بر لیتر) در شرایط $\text{pH}=3$ با ۱۵ میکرو لیتر از نقاط کوانتومی CdTe را در مدت ۴ دقیقه نشان می دهد. همان طور که دیده می شود عمده تخریب ماده رنگزا در همان ۱۰ ثانیه ابتدایی صورت می گیرد، به محض اضافه شدن نقطه کوانتومی CdTe به محلول تیونین، رنگ زدایی به صورت کامل انجام می شود، درصد تخریب تا تقریباً ۱۰۰ درصد است.



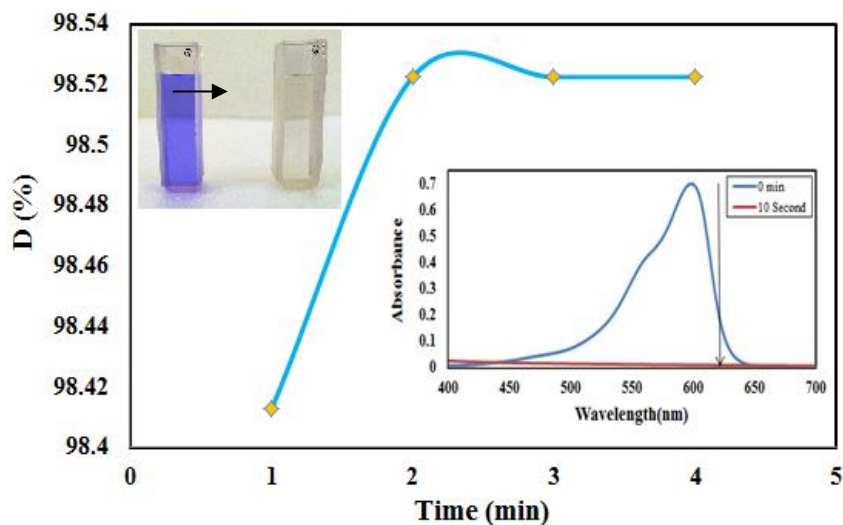
شکل ۷: اثر مقدار نقاط کوانتومی CdTe بر بازده تخریب تیونین.



شکل 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.

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

تأثیر 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 مکان های فعال، افزایش می یابد. بالاترین بازده تخریب برای تیونین، ۱۵ میکرو لیتر (۰.۱۱ میکرو مولار) 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 تخریب تیونین را نشان می دهد.



شکل ۸: بررسی اثر زمان بر تخریب تیونین (۵ میلی گرم بر لیتر)، در حضور نقاط کوانتومی CdTe (۰.۱۱ میکرو مولار) در مدت ۴ دقیقه در $\text{pH}=3$ در حضور نور مرئی.

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.

۴-۳- 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^۱ و همکارانش پیشنهاد کردند که واکنش کاتالیزورهای نوری هتروژن طی ۵ مرحله صورت می‌گیرد [۲۸]: (i) انتشار واکنش‌دهنده‌ها به طرف سطح، (ii) جذب واکنش-دهنده‌ها بر سطح، (iii) واکنش سطح، (iv) واجذب محصولات از سطح و (v) انتشار محصولات از سطح.

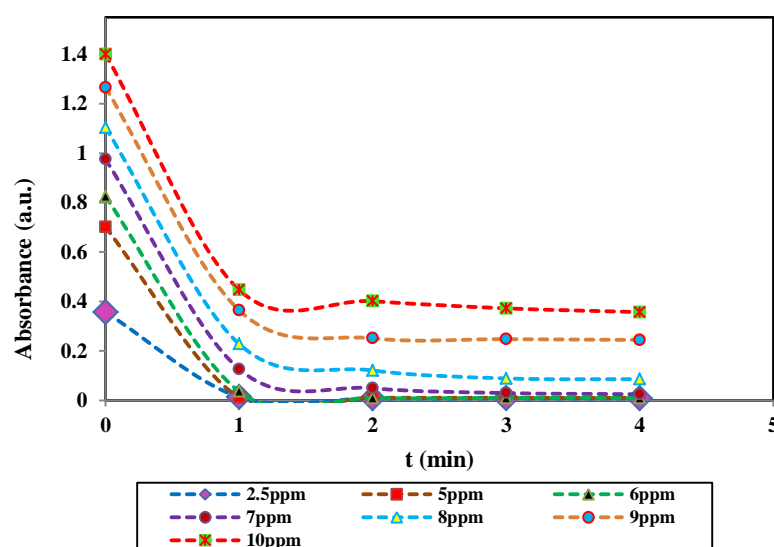
در یک فرآیند شیمیایی نوری، نور همیشه یک واکنش‌دهنده است، یک فرآیند تخریب معمولاً واکنش اکسایش نوری از طریق اکسیژن است. کاتالیزگر نوری عاملی مستعد برای ترکیب موثر هر دو واکنش‌دهنده (نور و اکسیژن) برای ارتقا تخریب برای یک عامل سوم (آلوده‌کننده) است. با این تعریف، کاتالیز نوری به عنوان تغییری در میزان واکنش شیمیایی یا آغازگر آن تحت تابش فرابنفش، مرئی و پرتو زیرقرمز در حضور ماده-کاتالیزور نوری که نور را جذب می‌کند و شامل تحول شیمیایی از جفت واکنش‌هاست توصیف می‌شود. 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

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

تخریب ماده رنگزا تیونین برای غلظت‌های مختلف از محلول‌های تیونین در حضور مقدار بهینه شده نقطه کوانتومی CdTe بررسی 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 میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شدند و بیشینه طول موج از غلظت‌های مختلف ماده رنگزا در شکل ۹ برای تیونین نمایش داده شده است. کاهش درصد تخریب (درصد D) با افزایش غلظت مواد رنگزا می‌تواند به دو دلیل باشد، با افزایش مقدار ماده رنگزا، بیشتر مولکول‌ها روی سطح کاتالیزور نوری جذب سطحی خواهند شد و مکان‌های فعال کاتالیزور کاهش یافته است. بنابراین، با افزایش فضای اشغال شده سطح کاتالیزور، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. همچنین، افزایش غلظت ماده رنگزا می‌تواند به کاهش تعداد فوتون‌های (منظور در اینجا نور مرئی است) رسیده به سطح کاتالیزور منجر شود. سپس نور بیشتری به وسیله مولکول‌های ماده رنگزا جذب می‌شود و تحریک ذرات کاتالیزور نوری به وسیله فوتون کم خواهد شد و تشکیل الکترون-حفره کاهش می‌یابد، بنابراین، تخریب ماده رنگزا کاهش می‌یابد [۱۴].

همان‌طور که نتایج به دست آمده از مطالعه تخریب کاتالیزوری نوری تیونین نشان می‌دهد، نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده با روش شیمیایی مرطوب ماده‌ای کارآمد در تخریب آلاینده‌های رنگی از نوع ماده رنگزای تیونین می‌باشد، که در مقایسه با اثر رنگبری نقاط کوانتومی که کامپوزیتی از دو یا چند نقطه کوانتومی استفاده شده و یا نقاط کوانتومی که در ساختار ژئولیت حبس شده‌اند از نظر مقدار



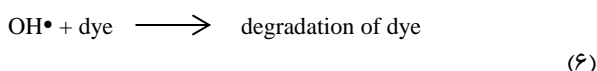
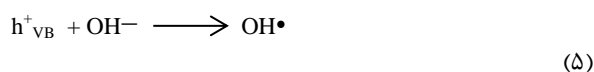
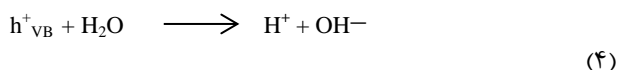
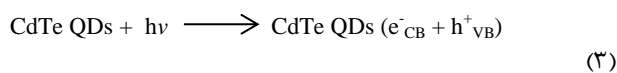
شکل ۹: تغییرات جذب تیونین، در بیشینه طول موج‌های متناظر در زمان مشخص در حضور نقاط کوانتومی CdTe تحت نور مرئی.

جدول ۱: مقایسه نتایج تحقیق با مطالعات مشابه

محقق	آلاینده مدل	کاتالیزور نوری	بازده	زمان	منبع نور	مقدار کاتالیزور	مرجع
Yu و همکارانش ۲۰۱۴	رودامین B	carbon quantum dots/TiO ₂ nanosheet composites	۹۵٫۴٪	۶۰ دقیقه	لامپ Xe ۵۰۰W	۰٫۱ گرم	[۲۴]
Wang و همکارانش ۲۰۱۴	متیلن آبی	CdTe quantum Dots encapsulated in zeolite Y	۸۷٫۷٪	۳۰ دقیقه	لامپ UV	۰٫۰۶ مولار	[۲۵]
Ratanatawanate و همکارانش ۲۰۱۱	مالاکیت سبز	Copper(II) Sulfide Quantum Dot Decorated TiO ₂ Nanotubes	~۸۰٪	۱۲۰ دقیقه	water-cooled 450 W Hanovia quartz mercury lamp	۲۵ میلی گرم	[۲۶]
Alamo-Nole و همکارانش ۲۰۱۳	متیلن آبی	Quantum dots of Cd(Se,S) and fluorescent magnetic nanocomposites (Cd(Se,S)-magnetite)	۹۰٪ تا ۹۹٫۱٪	۴٫۵ ساعت	لامپ UV	۱۶۰ میلی گرم بر لیتر	[۲۷]
تحقیق حاضر	تیونین	CdTe Quantum dots	~۹۹٪	کمتر از ۱۰ ثانیه	نور مرئی	۰٫۱۱ میکرومولار	-

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.

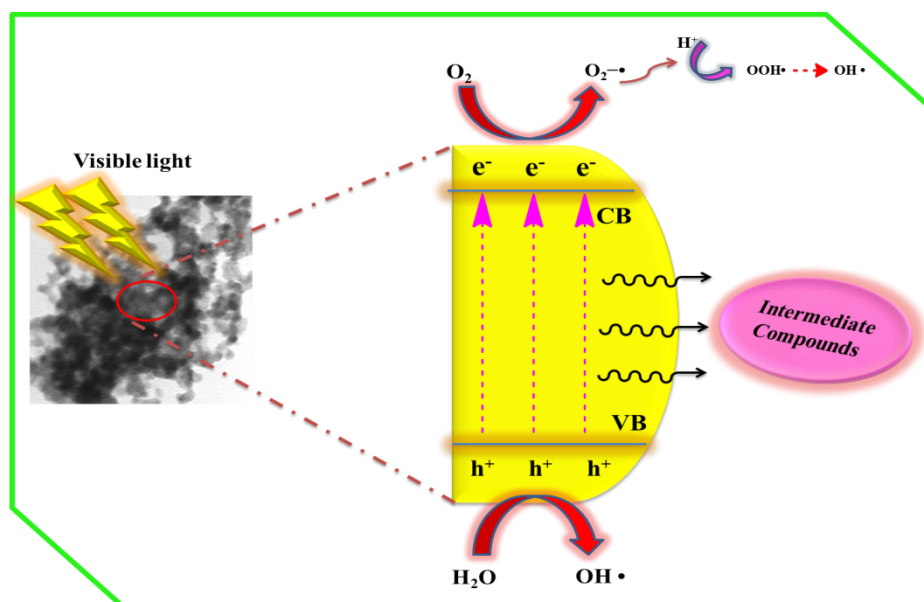
دو مسیر برای ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل وجود دارد، واکنش حفره‌های باند ظرفیت (h_{VB}^+) می‌تواند یا با آب جذب شده و یا با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نقاط کوانتومی رخ دهد. مکانیسم پیشنهادی برای تخریب ماده رنگزا با استفاده از نقاط کوانتومی CdTe به صورت زیر پیشنهاد می‌شود:



در رابطه ۳ نقاط کوانتومی CdTe با یک تابش الکترومغناطیسی با انرژی بیشتر از نوار شکاف انرژی، تشکیل اکسایتون e_{CB}^- و h_{VB}^+ می‌دهد. در حضور گونه‌های قابل اکسید شدن، مانند آب یا هیدروکسیل حاصل از تفکیک آب رابطه ۴، با جذب سطحی روی سطح نقاط کوانتومی، h_{VB}^+ می‌تواند به تشکیل رادیکال هیدروکسیل رابطه ۵ شود. در نهایت رادیکال‌های هیدروکسیل منجر به تخریب کاتالیزور نوری مواد رنگزا می‌شوند. شکل ۱۰ شمایی از سازوکار عملکرد کاتالیزور نوری نقاط کوانتومی CdTe را نشان می‌دهد.

خصوصیات واکنش کاتالیزور نوری در مقایسه با عمل کاتالیزوری متداول، عبارت است از راهی که کاتالیزور فعال می‌شود، که واکنش کاتالیزور نوری با جایگزینی فعال سازی دمایی با فعال سازی فوتونیکی فعال شده است. اگرچه جذب نوری و واجذب نوری از بعضی واکنش‌دهنده‌ها می‌تواند اتفاق بیفتد، فعال سازی فوتونیکی در مرحله (iii) بیشتر اهمیت دارد. واکنش در فاز جذب شده شامل چندین فرآیند فوتوالکترونیک مانند جذب فوتون‌ها به وسیله کاتالیزور، ایجاد جفت الکترون / حفره است. همان‌طور که گفته شد در کاتالیزور نوری، 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 می‌شود. در این شرایط، اکسیژن مولکولی جذب شده در سطح نیمه‌هادی به عنوان پذیرنده الکترون، عمل می‌کند. به‌طور کلی پذیرفته شده که اکسیژن در اینجا نقش مهمی را ایفا می‌کند. اکسیژن می‌تواند الکترون‌های نوار هدایت را به دام انداخته و یون سوپراکسید ایجاد کند ($\text{O}_2^{\bullet-}$)، که با یون هیدروژن (تشکیل شده از شکافت آب) فرم HO_2^\bullet را تشکیل می‌دهد. در حالی که، مولکول‌های آب جذب شده و آنیون هیدروکسیل به عنوان عامل الکترون دهنده عمل می‌کنند، که منجر به شکل‌گیری اکسیدکننده بسیار قدرتمند رادیکال هیدروکسیل (HO^\bullet) می‌شوند. بنابراین، دو مسیر برای ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل وجود دارد. واکنش حفره‌های نوار ظرفیت (h_{VB}^+) می‌تواند یا با آب و یا با گروه-



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

کاتالیزور نوری خواهد شد. در این مطالعه، نقاط کوانتومی CdTe با تیوگلیکولیک اسید با عنوان عامل پوشاننده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان‌های تقطیر برگشتی مختلف سنتز شدند. بررسی‌های نوری و ریزساختاری با استفاده از روش‌های طیف جذبی و فلئورسانس، 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 نوار نقاط کوانتومی نسبت به حالت توده افزایش داشته است که این تغییر ناشی از کاهش اندازه نانو ذرات می‌باشد. سپس قابلیت خاصیت کاتالیزور نوری این ذرات در تخریب ماده رنگزا تیونین مورد بررسی قرار گرفت. در حضور نقاط کوانتومی CdTe، بازده رنگ‌زدایی از طریق افزایش سطح کاربردیپذیر کاتالیزور نوری و نیز تسریع سرعت مهاجرت الکترون - حفره در سطح نقاط کوانتومی افزایش می‌یابد.

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 گزینه‌ای مناسب به عنوان کاتالیزور نوری است. به‌طور کلی 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 بر این، به دلیل نسبت بالای سطح به حجم، الکترون‌های تولید شده به راحتی با حفره‌ها ترکیب نمی‌شوند، این تاخیر ترکیب مجدد حفره‌ها و الکترون‌ها موجب افزایش بازده

۵- مراجع

1. 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.
2. 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. Balcioğlu, 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.
4. M. C. Gutierrez, M. Pepio, M. Crespi, Electrochemical oxidation of reactive dyes method validation and application. *Color Technol.* 118(2002), 1-5.
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

- photocatalytic degradation of c.i. basic violet 2 using TiO₂-SiO₂ composite nanoparticles. *Photochem Photobiol.* 87(2011), 795-801.
7. 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.
 8. 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.
 10. L. Molina-García, E. J. Llorent-Martínez, M. L. Fernández-de 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.
 11. 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.
 12. 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 albumin in vitro. *J. Hazard. Mater.* 182(2010) 696-703.
 13. 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-light-driven photocatalytic degradation of cationic dye. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 409(2015), 102-109.
 15. 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, High-performance 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.
 18. 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.
 19. 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.
 20. 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.
 21. X.j. Yu, J. Liu, Sh. Zuo, Y. Yu, K. Cai, R. Yang, Application of mercaptosuccinic acid capped CdTe quantum dots for latent fingerprint development. *Forensic Sci Int.* 231(2013), 125-130.
 22. 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.
 25. 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.
 27. 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.
 30. A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* 95(1995), 735-758.