

## شبه‌سازی و بررسی ویژگی‌های نوری نانومکسین‌های ایتريوم کاربید

 $Y_{n+1}C_n$  ( $n = 1, 2, 3$ )امیر علی اکبری<sup>\*</sup>، پیمان امیری، زینب آموزه

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

**چکیده:** در پژوهش کنونی محاسبات به‌طور عمده با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم-اسپرسو و روش شبه‌پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی و تقریب چگالی موضعی انجام شده است. علاوه بر این از تقریب فاز تصادفی در بررسی خواص نوری استفاده شده است. مقادیر منفی بزرگ سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک  $\epsilon_1(\omega)$  نشان می‌دهد که مواد رفتاری شبیه درود از خود نشان می‌دهند. جایی که مقدار  $\epsilon_1(\omega)$  منفی است یا خیلی نزدیک به صفر است، موج الکترومغناطیسی منتشر نمی‌شود و فرایندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک  $\epsilon_2(\omega)$  نشان می‌دهد که فرآیند جذب از انرژی‌های کوچک شروع شده است و مکسین‌های ایتريوم کاربید ( $Y_{n+1}C_n$ ;  $n=1, 2, 3$ ) فاقد گاف انرژی هستند که ماهیت فلزی را تأیید می‌کند، هم‌چنین بارزترین قله‌ها در راستای محور  $Y$  نشان دهنده برهمکنش بیشتر الکترون و فوتون در این راستا است. نسبت معکوس سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک  $\epsilon_1(\omega)$  و طیف بازتاب  $n(\omega)$  نشان می‌دهد که در جایی که سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک منفی است، طیف بازتاب برای ترکیبات  $Y_4C_3$  و  $Y_3C_2$ ،  $Y_2C$  بالاترین مقدار را دارد و این قله‌ها در محدوده انرژی فوتون ۶ الی ۷ الکترون‌ولت به صفر نزدیک می‌شوند.

**واژگان کلیدی:** نظریه تابعی چگالی، نانو مکسین، ماهیت فلزی، خواص نوری.

aliakbari.a@scu.ac.ir

ابرخازن‌ها، عایق‌های الکترومغناطیسی، مواد کامپوزیتی با استحکام بالا، سامانه‌های ذخیره انرژی، تصفیه آب، حسگرهای گازی و دستگاه‌های الکترونیکی و کاربردهای محیط زیستی کاربرد دارند. مکسین‌ها در حوزه‌های درمانی نظیر مداوای سرطان نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از این رو می‌توان حوزه پزشکی را دیگر زمینه مورد مطالعه و استفاده از نانوذرات مکسین عنوان کرد [۴-۲]. فازهای مکس خانوادگی از جامدات با بیش از ۷۰ عضو و ساختارهای شش ضلعی لایه‌ای و تقارن گروه فضایی  $P_{63}/mmc$  هستند که ترکیبات شیمیایی آن‌ها با فرمول شیمیایی  $M_{n+1}AX_n$  شناخته می‌شود [۵]. در این فرمول بندی  $M$  نشان دهنده یک فلز واسطه مانند اسکاندیوم، تیتانیوم، ایتريوم، وانادیوم و غیره است،  $A$  نمایانگر عناصر گروه ۱۳ تا ۱۶ (III A-VIA)

## ۱- مقدمه

اخیراً مواد دوبعدی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان، توجه تحقیقاتی قابل توجهی را در طیف وسیعی از زمینه‌های کاربردی به خود جلب کرده‌اند [۱]. در میان مواد دوبعدی و برخلاف گرافن که فقط از عنصر کربن تشکیل شده است، مکسین‌ها خانواده جدیدی از این‌گونه مواد هستند که از عناصر متعددی تشکیل شده‌اند. نانوذرات مکسین دارای خواص ممتاز ساختاری، الکتریکی، نوری، مغناطیسی و بیولوژیکی هستند و این مواد نوظهور می‌توانند در ساخت مواد پیشرفته با کاربردهای چندگانه مورد استفاده قرار گیرند. استفاده در باتری‌های نسل جدید،

جدول تناوبی نظیر آلومینیوم، سیلیکون، فسفر و غیره است و X نیز نشان گر کربن یا نیتروژن و ۱،۲،۳،۴ n= است. این مواد دوبعدی به دلیل کنده کاری از فازهای مکس، مکسین نامیده می-شوند. به عنوان مثال فرمول شیمیایی این کنده کاری مطابق  $Ti_3AlC_2 + 3HF = AlF_3 + 3/2 H_2 + Ti_3C_2$  خواهد بود [۶]. تاریخچه مکسین ها به سال ۲۰۱۱ باز می گردد که توسط یوری گوگوتسی و میشل بارسوم کشف شد. تاکنون بیش از ۳۰ مکسین به طور تجربی سنتز شده اند که در سال ۲۰۱۱،  $Ti_3AlC_2$  به عنوان اولین مکسین سنتز شد [۶]. در سال ۲۰۱۹، یک مکسین پنج لایه  $Mo_4VC_4Tx$  کشف شد که به طور کلی سطح جدیدی از کنترل ساختاری را به مکسین ها و مواد دو بعدی اضافه کرد [۷]. در سال ۲۰۲۲ علی اکبری و همکاران به بررسی ساختار نانومکسین های ایتريوم کاربرد (  $Y_{n+1}C_n$  ; n=1, 2, 3) در فاز شش گوشه پرداختند و نشان دادند تمامی ترکیبات ذکر شده به لحاظ ساختاری پایدارند و دارای خاصیت فلزی هستند [۸]. علاوه بر این در سال ۲۰۲۳ علی اکبری و همکاران با در نظر گرفتن نسبت حجم به سطح به بررسی ویژگی های نوری ساختار نانومکسین های  $Y_{n+1}C_n$  (n=1, 2, 3) و انبوهه  $YC$  پرداختند و نشان دادند تمامی ترکیبات  $Y_4C_3$ ،  $Y_3C_2$ ،  $Y_2C$  و  $YC$  دارای خاصیت فلزی هستند [۹].

## ۲- روش محاسباتی

در کار حاضر، محاسبات با استفاده از روش ابتدا به ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی توسط بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو با تقریب چگالی موضعی (LDA) [۱۰] برای مدل سازی پتانسیل تبادل-همبستگی انجام گرفته است. در روش تابعی چگالی با استفاده از موج تخت، حجم محاسبات بالا است، بنابراین شبه پتانسیلی که بتواند خواص بلور را توصیف نماید و همچنین حجم محاسبات را کاهش دهد، بسیار با اهمیت است. در این بسته محاسباتی، معادلات تک ذره کوهن-شم [۱۱] با استفاده از روش شبه پتانسیل و بسط توابع موج الکترون های ظرفیت بر اساس امواج تخت حل می گردند. برای کاهش حجم محاسبات، تعدادی از نقاط شبکه به عنوان نماینده تمام نقاط در فضای وارون انتخاب می شود. از آنجایی که محاسبات خواص نوری با ساختار نوار الکترونیکی در ارتباط مستقیم است، برای انجام

محاسبات نوری ۱۰۰ نقطه در مسیر پرتقارن  $\Gamma.M.K.\Gamma$  در منطقه اول بریلوئن مشابه مسیر ساختار نوار الکترونیکی در نظر گرفته شده است. به منظور بهینه سازی تعداد نقاط شبکه با تعیین مبنای همگرایی (eV) ۰/۰۱ به انجام محاسبات خودسازگار پرداخته و تغییرات انرژی به ازای مقادیر مختلف نقاط شبکه محاسبه شده است و این نقاط با استفاده از روش مونخورست-پک به دست می آید [۱۲]. پس از انجام بهینه سازی های لازم تعداد نقاط شبکه برای تقریب چگالی موضعی  $16 \times 16 \times 16$  به دست آمده است. انرژی قطع برای این محاسبات ۷۰ ریذبرگ و برای جلوگیری از برهم کنش با ساختار مجاور یک لایه خلأ به اندازه ۱۸ آنگستروم در نظر گرفته شده است. ثابت شبکه بهینه شده برای این ترکیبات در ساختار دوبعدی  $a=b=3.42 \text{ \AA}$  برای  $Y_2C$ ،  $a=b=3.48 \text{ \AA}$  برای  $Y_3C_2$  و  $a=b=3.75 \text{ \AA}$  برای  $Y_4C_3$  است [۹ و ۸]. علاوه بر این از تقریب فاز تصادفی در بررسی خواص نوری استفاده شده است. شکل ۱ نمای جانبی ساختار بهینه نانومکسین های ایتريوم کاربرد (  $Y_{n+1}C_n$  ; n=1, 2, 3) در ساختار شش گوشه را نشان داده است. در این شکل کره های خاکستری اتم های ایتريوم و کره های زرد اتم های کربن را نشان می دهند.

## ۳- نتایج و بحث

رفتاری که مواد مختلف در مقابل پرتوهای نور مرئی از خود نشان می دهند به عنوان خواص نوری مواد شناخته می شود. دانستن خواص نوری در بسیاری از کاربردهای صنعتی و علمی مانند اندازه گیری دما بدون تماس با جسم، مدل سازی، انتقال حرارت، تکنولوژی لیزر، اپتیک (آینه ها، لنزها و پنجره های نوری)، انرژی، ساخت و ساز، صنعت هوافضا و بسیاری دیگر از صنایع حیاتی است.

برای بررسی خواص نوری مواد، تابع دی الکتریک که پاسخ ماده به امواج الکترومغناطیس است، مورد بررسی قرار می گیرد. تابع دی الکتریک یک تابع مختلط است که به صورت زیر تعریف می شود [۱۳]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

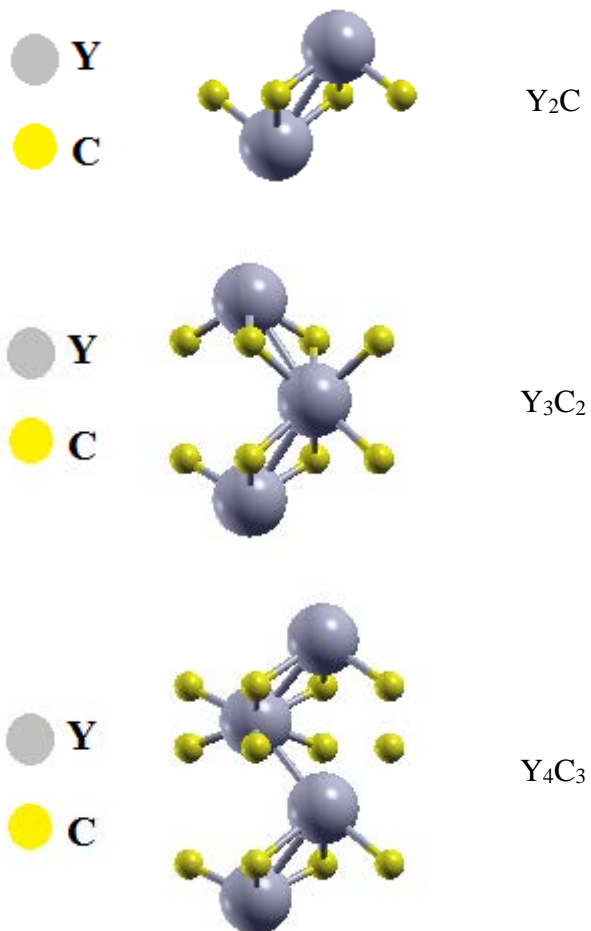
که در آن سهم موهومی تابع دی‌الکتریک به صورت زیر داده می‌شود:

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\omega\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2 [\varepsilon_1(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

در جایی که P با مقدار اولیه کوشی مطابقت دارد، تغییری در انتگرال‌گیری لازم است تا صفر در مخرج به  $\omega' = \omega$  تبدیل شود. در ساختار شش‌ضلعی، سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک تک‌لایه‌های  $Y_{n+1}C_n$  بر حسب انرژی فوتون فرودی در جهت -x، y و z در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که برای تک‌لایه‌های  $Y_{n+1}C_n$ ، ریشه‌های تابع دی‌الکتریک در انرژی‌های کم رخ می‌دهد. سهم درون‌نواری در خواص نوری نقش مهمی ایفا می‌کند و عمدتاً بخش کم‌انرژی (مادون قرمز) طیف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تمام قله‌های کم‌تر از ۱ الکترون‌ولت به دلیل انتقال درون‌نواری الکترونی به نوارها نسبت داده می‌شوند. مقادیر منفی بزرگ  $\varepsilon_1(\omega)$  در شکل ۲ نشان می‌دهد که مواد رفتاری شبیه درود از خود نشان می‌دهند در حالی که در انرژی‌های بالاتر، انتقال درون‌نواری رخ می‌دهد.

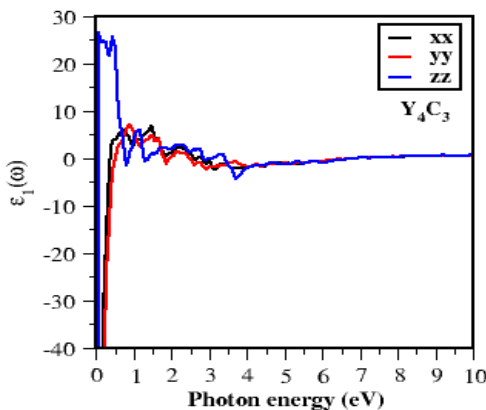
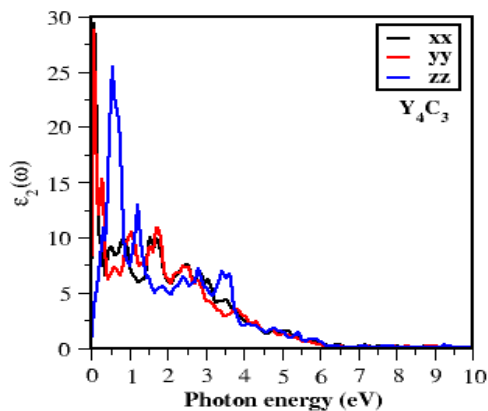
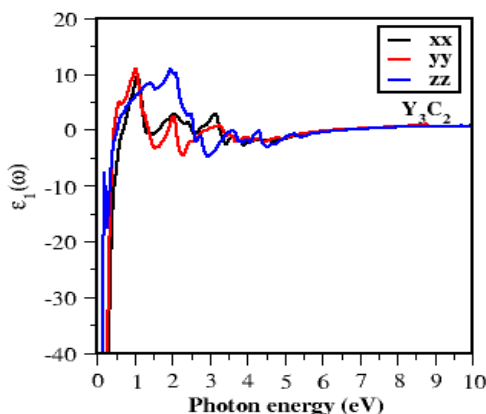
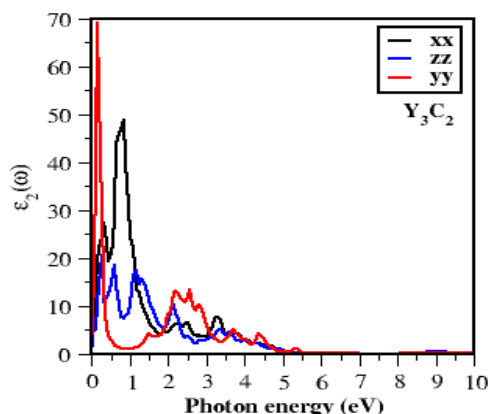
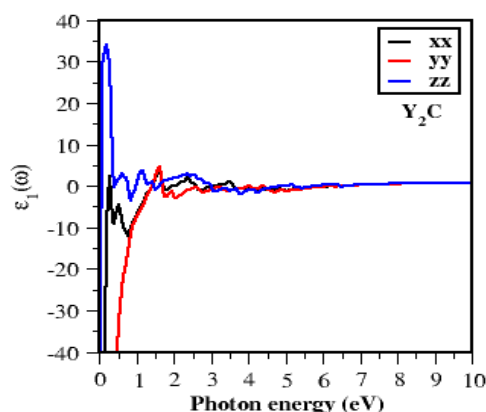
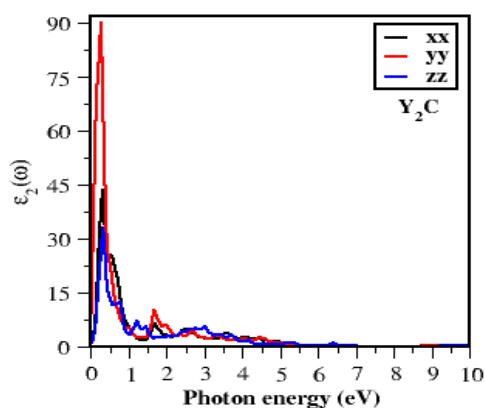
در سهم موهومی تابع دی‌الکتریک  $\varepsilon_2(\omega)$ ، جذب از حداقل انرژی‌ها شروع شده است که نشان می‌دهد ماده در ساختار مربوطه گاف انرژی ندارد و ماهیت فلزی این ترکیبات را تأیید می‌کند. این نتایج، در توافق خوبی با گاف صفر به دست آمده از ساختار نوار الکترونی و چگالی حالت‌های کل تک‌لایه‌های  $Y_{n+1}C_n$  است [۸]. مقایسه سهم‌های موهومی تابع دی‌الکتریک تک‌لایه‌های  $Y_{n+1}C_n$  در شکل ۳ نشان می‌دهد که بارزترین قله متعلق به راستای y است که نشان‌دهنده برهم‌کنش بیشتر الکترون‌ها با فوتون‌ها در این جهت است.

یکی دیگر از پارامترهای مهم برای ارزیابی خواص نوری امواج الکترومغناطیسی در محیط، ضریب شکست  $n(\omega)$  است (معادله ۴). بخش واقعی ضریب شکست نشان‌دهنده انتشار موج است. سهم موهومی پراکندگی امواج را نشان می‌دهد و میزان جذب امواج الکترومغناطیسی را اندازه‌گیری می‌کند [۱۶].



شکل ۱. نمای جانبی ساختار بهینه نانومکسین‌های ایتريوم کاربرد  $Y_{n+1}C_n$  (n=1, 2, 3) در ساختار شش‌گوشی و در صفحه XZ

که  $\varepsilon_1(\omega)$  سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک است (معادله ۲). این بخش بیان‌کننده جریان حامل بار در حضور میدان خارجی است و میزان قطبش محیط را نشان می‌دهد. در ناحیه‌ای که منفی است، امواج منتشر نمی‌شود و فرآیندهای جذب و اتلاف غالب هستند.  $\varepsilon_2(\omega)$  سهم موهومی تابع دی‌الکتریک را نشان می‌دهد که مستقیماً ناشی از گذارهای بین‌نواری است (معادله ۳). سهم موهومی تابع دی‌الکتریک توصیف‌کننده برهم‌کنش الکترون با فوتون است و برای نشان دادن اختلال وابسته به زمان برای حالت‌های الکترونی در حالت پایه است که یک شاخص مؤثر محسوب می‌شود. به ازای  $\varepsilon_1(\omega) < 0$ ، ماده ماهیت فلزی دارد و به ازای  $\varepsilon_1(\omega) > 0$ ، ماده رفتار دی‌الکتریکی از خود نشان می‌دهد [۱۴]. روابط کرامرز-کرونیک سهم‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک را به هم مرتبط می‌کند و تمام ثابت‌های نوری را می‌توان از این داده‌ها به دست آورد [۱۵].



شکل ۳. نمودارهای سهم موهومی تابع دی الکتریک برای نانومکسین های ایتريوم  $(Y_{n+1}C_n; n=1, 2, 3)$  در فاز شش گوشي در تقريب LDA

شکل ۲. نمودارهای سهم حقيقي تابع دی الکتریک برای نانومکسین های ایتريوم  $(Y_{n+1}C_n; n=1, 2, 3)$  در فاز شش گوشي در تقريب LDA

تابع دی الکتریک منفي است، طيف بازتاب برای ترکیبات  $Y_2C$ ، شکست ایستا  $Y_3C_2$  و بالاترين مقدار را دارد. ضريب ضريب شکست ایستا  $n(0)$  و قله های برجسته ضريب شکست نانومکسین های ایتريوم کاربرد  $(Y_{n+1}C_n; n=1, 2, 3)$  برای فاز شش ضلعي در تقريب LDA محاسبه و در جدول ۱ گزارش شده است. این قله ها در محدوده انرژی فوتون ۶ الی ۷ الکترون ولت به صفر نزدیک می شوند.

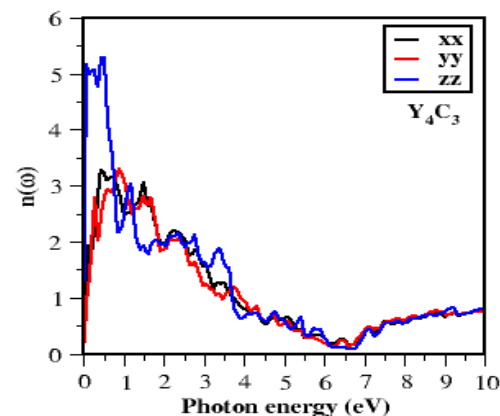
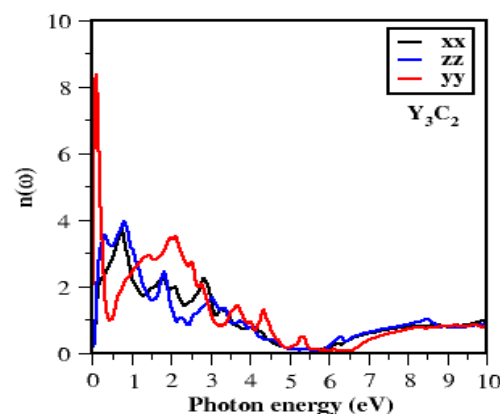
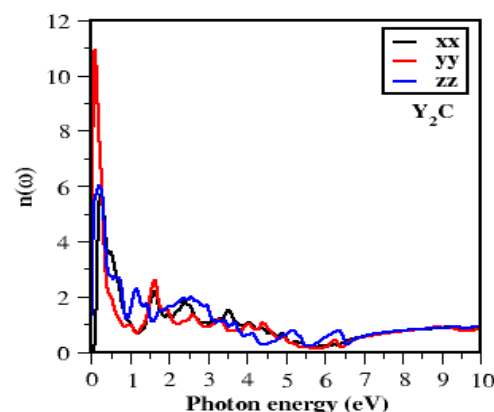
$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right)} \quad (4)$$

همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، مقادير ضريب شکست ایستا  $n(0)$  برای تمام ساختارهای  $Y_{n+1}C_n$  مقادير کمی دارند. نسبت معکوس سهم حقيقي تابع دی الکتریک  $\epsilon_1(\omega)$  و طيف بازتاب  $n(\omega)$  نشان می دهد که در جایی که سهم حقيقي

جدول ۱. محاسبه ضریب شکست استاتیک  $n(0)$  و قله های شاخص ضریب شکست نانومکسین های  $(Y_{n+1}C_n; n=1, 2, 3)$  در فاز شش گوشه با تقریب

LDA

قله های شاخص			$n(0)$			پارامترها
						راستا
z	y	x	z	y	x	
۰٫۲۰	۰٫۰۹	۰٫۲۶	۰٫۰۱۰	۰٫۰۱۹	۰٫۰۲۹	$Y_2C$
۰٫۸۲	۰٫۱۰	۰٫۷۶	۰٫۱۳۷	۰٫۰۲۴	۰٫۰۲۷	$Y_3C_2$
۰٫۴۹	۰٫۹۲	۰٫۴۵	۰٫۰۵۴	۰٫۰۲۸	۰٫۰۲۴	$Y_4C_3$



جذب انرژی در سهم موهومی تابع دی الکتریک  $\epsilon_2(\omega)$  از مقادیر بسیار کوچک شروع شده است، می توان بیان کرد که نانومکسین های  $Y_2C$ ،  $Y_3C_2$  و  $Y_4C_3$  دارای ماهیت فلزی هستند. همچنین نمودار  $\epsilon_2(\omega)$  نشان می دهد، بارزترین قله ها متعلق به راستای  $y$  است که بیانگر برهم کنش بیشتر الکترون ها با فوتون ها در این جهت است. علاوه بر این، نسبت معکوس طیف بازتاب  $n(\omega)$  و قسمت حقیقی تابع دی الکتریک  $\epsilon_1(\omega)$  نشان می دهد که در جایی که بخش حقیقی تابع دی الکتریک منفی است، طیف بازتاب برای نانومکسین های  $Y_2C$ ،  $Y_3C_2$  و  $Y_4C_3$  بیشترین مقدار را دارد.

## مراجع

1. D. Akinwande, C. J. Brennan, J. S. Bunch, P. Egberts, J. R. Felts, H. Gao, and Y. Zhu, *Extreme Mechanics Letters* 13, 42-77 (2017).
2. M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, *Advanced materials*, 26, 992-1005 (2014).
3. L. M. Dong, C. Ye, L. L. Zheng, Z. F. Gao, F. Xia, *Nanophotonics* 9, 2125-2145 (2020).
4. A. Sinopoli, Z. Othman, K. Rasool, K. A. Mahmoud, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 23, 100760 (2019).

شکل ۴. نمودارهای ضریب شکست برای نانومکسین های ایتريوم کاربرد (  $Y_{n+1}C_n$  ;  $n=1, 2, 3$  ) در فاز شش گوشه در تقریب LDA

## ۴- نتیجه گیری

در این مقاله خواص نوری نانومکسین های ایتريوم کاربرد (  $Y_{n+1}C_n$  ;  $n=1, 2, 3$  ) با استفاده از روش شبه پتانسیل و کد محاسباتی کوانتوم-اسپرسو مورد بررسی قرار گرفته است. مقادیر منفی بزرگ سهم حقیقی تابع دی الکتریک  $\epsilon_1(\omega)$  نشان دهنده این است که این مواد رفتاری شبیه درود دارند. از آنجایی که

5. A. Aliakbari, P. Amiri, and A. Ghalambor Dezfuli, *Applied Physics A* 129, 476 (2023).
6. S. J. Kim, H. J. Koh, C. E. Ren, O. Kwon, K. Maleski, S. Y. Cho, H. T. Jung, *ACS nano* 12, 986-993 (2018).
7. G. Deysheer, C. E. Shuck, K. Hantanasirisakul, N. C. Frey, A. C. Foucher, K. Maleski, Y. Gogotsi, *ACS nano* 14, 204-217 (2019).
8. A. Aliakbari, P. Amiri, and H. Salehi, *FlatChem* 31, 100328 (2022).
9. A. Aliakbari, P. Amiri, and H. Salehi, *Computational and Theoretical Chemistry* 1222, 114053 (2023).
10. J. P. Perdew, and Y. Wang, *Physical Review B* 46, 12947 (1992).
11. P. Hohenberg, and W. Kohn, *Physical review* 136, B864 (1964).
12. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Physical review B* 13, 5188 (1976).
13. X. H. Li, X. Y. Su, R. Z. Zhang, C. H. Xing, and Z. L. Zhu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 137, 109218 (2020).
14. P. Amiri, N. Mokhtaripoor, A. Aliakbari, and H. Salehi, *Solid State Commun.* 343, 1-13 (2022).
15. P. Amiri, A. Aliakbari, P. Behzadi, and S. A. Ketabi, *Computational Condensed Matter* 37, e00837 (2023).
16. Z. Amoudeh, P. Amiri, and A. Aliakbari, *Solid State Sciences* 144, 107306 (2023).

# Simulation and investigation of the optical properties of yttrium carbide $Y_{n+1}C_n$ ( $n = 1, 2,$ and $3$ ) Nano-MXenes

A. Aliakbari\*, P. Amiri, Z. Amoudeh

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

**Abstract:** In the current research, the calculations were mainly done using Quantum-Espresso computing package and pseudo-potential method in the framework of density functional theory and local density approximation (LDA). In addition, random phase approximation has been used in the investigation of optical properties. The large negative values of the real part of the dielectric function,  $\epsilon_1(\omega)$  show that the materials exhibit a behavior similar to that of Drude-like. Where the value of  $\epsilon_1(\omega)$  is negative or very close to zero, the electromagnetic wave does not propagate and absorption and dissipation processes take place. The diagrams of the imaginary part of the dielectric function  $\epsilon_2(\omega)$  indicate that the absorption process started from small energies and yttrium carbide MXenes ( $Y_{n+1}C_n$ ;  $n=1, 2, 3$ ) have no energy gap, which confirms the metallic nature. Also the most obvious peaks in the y-direction indicate the greater interaction of electrons and photons in this direction. The inverse ratio of the real part of the dielectric function  $\epsilon_1(\omega)$  and the reflection spectrum  $n(\omega)$  shows that where the real part of the dielectric function is negative, the reflection spectrum has the highest value for  $Y_2C$ ,  $Y_3C_2$ , and  $Y_4C_3$  compounds. These peaks approach zero in the photon energy range of 6-7 eV.

**Keywords:** Density functional theory, Nano-MXenes, Metallic nature, Optical properties.

# مروری کوتاه بر کاربرد سلولز به عنوان یک کاتالیزگر کارآمد و موثر در واکنش های آلی

عبدالحمید دهقانی\*، میلاد قزلسفلو، یوسف دلشاد، سهیل دهقانی سیاهیکی

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

**چکیده:** تهیه مواد شیمیایی تجدیدپذیر و ارزشمند از منابع زیست توده تجدیدپذیر مانند سلولز، توجه جهانی را به منظور ایجاد جوامع پایدار جلب کرده است. سلولز فراوان ترین زیست توده غیرغذایی است و از اهمیت اقتصادی زیادی برخوردار است. برخلاف کاتالیزگرهای سنتی مشتق شده از منابع نفتی، سلولز مزایای متعددی از جمله تجدیدپذیری، زیست تخریب پذیری و سازگاری با اصول شیمی سبز را ارائه می دهد. استفاده از کاتالیزگر ناهمگن می تواند به پژوهشگران اجازه دهد تا فرآیندهای بی خطر محیطی را توسعه دهند. کاتالیزگرهای مبتنی بر سلولز فعالیت قابل توجهی را در طیف گسترده ای از واکنش ها از جمله هیدروژناسیون، اکسیداسیون و پلیمریزاسیون نشان داده اند. تطبیق پذیری آنها ناشی از توانایی آنها در تثبیت انواع نانوذرات فلزی است که به عنوان جایگاه های کاتالیزگری فعال عمل می کنند. تثبیت نانوذرات فلزی روی سلولز مزایای متعددی از جمله بهبود پایداری، جلوگیری از تجمع نانوذرات و افزایش قابلیت پخش شدن آنها را به همراه دارد. سلولز پتانسیل خود را برای ایجاد انقلابی شگرف در شیمی سبز نشان می دهد. بنابراین تطبیق پذیری، پایداری و ویژگی های قابل تنظیم سلولز آن را به یک کاتالیزگر ضروری برای آینده ای سبزتر تبدیل کرده است. هدف این بررسی، ارائه یک نمای کلی از کاربرد سلولز به عنوان کاتالیزگر در واکنش های آلی توسط پژوهشگران ایرانی است.

**واژگان کلیدی:** سلولز، پلیمرزیستی، کاتالیزگر، واکنش های آلی

*Abdulhamiddehghani@grad.kashanu.ac.ir*

مساحت سطح بالای آن مکان های زیادی را برای فعالیت کاتالیزگری فراهم می کند. علاوه بر این، گروه های هیدروکسیل روی سلولز را می توان به راحتی تغییر داد تا خواص آن را تنظیم کرده و عملکرد کاتالیزگری آن را افزایش داد [۱].

کاتالیزگرهای مبتنی بر سلولز فعالیت قابل توجهی را در طیف گسترده ای از واکنش ها از جمله هیدروژناسیون، اکسیداسیون و پلیمریزاسیون نشان داده اند. تطبیق پذیری آنها ناشی از توانایی آنها در پشتیبانی از انواع نانوذرات فلزی است که به عنوان جایگاه های کاتالیزگری فعال عمل می کنند. تثبیت نانوذرات فلزی روی سلولز

## ۱- مقدمه

سلولز، یک پلیمر زیستی طبیعی و فراوان در طبیعت است که به دلیل خواص منحصر به فرد و سازگاری با محیط زیست، به عنوان یک ماده امیدوارکننده برای کاربردهای کاتالیزگری مطرح شده است. برخلاف کاتالیزگرهای سنتی مشتق شده از منابع نفتی، سلولز مزایای متعددی از جمله تجدیدپذیری، زیست تخریب پذیری و سازگاری با اصول شیمی سبز را ارائه می دهد. ماهیت آبدوست آن جذب و انتشار موثر واکنش دهنده را تسهیل می کند، در حالی که



مزایای متعددی از جمله بهبود پایداری، جلوگیری از تجمع نانوذرات و افزایش قابلیت پخش شدن آنها را به همراه دارد. علاوه بر این، سلولز می‌تواند به عنوان یک واسطه بین نانوذرات فلزی و واکنش دهنده‌ها عمل کند و انتقال الکترون‌ها را تسهیل کرده و گزینش پذیری واکنش را بهبود بخشد [۲].

توسعه کاتالیزگرهای مبتنی بر سلولز در سال‌های اخیر به دلیل تقاضای فزاینده برای جایگزین‌های پایدار و سازگار با محیط زیست به جای کاتالیزگرهای معمولی، توجه قابل توجهی پیدا کرده است. این کاتالیزگرها دارای پتانسیل بسیار زیادی برای کاربردهای صنعتی مختلف، از جمله سنتز آلی و استفاده به عنوان زیست کاتالیزگرها هستند. توانایی آنها در ترویج واکنش‌های کارآمد و انتخابی در حالی که اثرات زیست‌محیطی را به حداقل می‌رساند، آنها را به ابزاری امیدوارکننده برای آینده‌ای سبزتر و پایدارتر تبدیل می‌کند [۳].

## ۲- ساختار سلولز

سلولز، فراوان‌ترین ترکیب آلی روی زمین، یک هموپلیمر خطی متشکل از واحدهای D-گلوکز است که توسط پیوندهای-گلیکوزیدی  $\beta(1 \rightarrow 4)$  به هم متصل شده‌اند. این جزء ساختاری اولیه دیواره‌های سلولی گیاه است که استحکام بافت‌های گیاه را فراهم می‌کند. سلولز دارای طیف وسیعی از خواص منحصر به فرد است که آن را به ماده‌ای ارزشمند برای کاربردهای مختلف از جمله کاغذ، منسوجات و بسته بندی تبدیل کرده است [۴]. زنجیره‌های سلولزی به دو شکل متمایز کریستالی و آمورف وجود دارند. سلولز کریستالی بسیار منظم و محکم سازمان‌دهی شده است که منجر به استحکام کششی بالا و مقاومت در برابر تخریب می‌شود. از طرف دیگر سلولز آمورف سازماندهی کمتری دارد و استحکام و پایداری کمتری دارد [۵]. آرایش زنجیره‌های سلولزی در داخل دیواره سلولی پیچیده و سلسله مراتبی است. تک تک مولکول‌های سلولز برای تشکیل میکروفیبریل‌ها تجمع می‌یابند که بیشتر در دسته‌هایی به نام میکروفیبریل‌ها سازماندهی می‌شوند. این میکروفیبریل‌ها در ماتریکسی از همی‌سلولزها و لیگنین تعبیه شده‌اند و استحکام بیشتری را برای دیواره سلولی فراهم می‌کنند [۶]. وزن مولکولی سلولز بسته به منبع و روش‌های فرآوری بسیار متغیر است. درجه

پلیمریزاسیون، که نشان‌دهنده میانگین تعداد واحدهای گلوکز در یک زنجیره سلولزی است، از چند صد تا چند هزار متغیر است. سلولز با درجه پلیمریزاسیون بالاتر عموماً قوی‌تر و کریستالی‌تر از سلولز با درجه پلیمریزاسیون پایین‌تر است [۷].

## ۳- خواص فیزیکی سلولز

سلولز چندین ویژگی فیزیکی منحصر به فرد را نشان می‌دهد که به تطبیق پذیری و کاربردهای آن کمک می‌کند. سلولز در آب و اکثر حلال‌های آلی نامحلول است. این خاصیت از پیوندهای هیدروژنی قوی بین زنجیره‌های سلولزی ناشی می‌شود که از نفوذ مولکول‌های آب به ساختار پلیمری جلوگیری می‌کند [۸]. همچنین سلولز دارای تعداد زیادی گروه هیدروکسیل بر روی واحدهای گلوکز خود است که آن را آبدوست و قادر به جذب آب می‌کند. این ویژگی برای کاغذسازی و سایر کاربردهای مبتنی بر سلولز بسیار مهم است [۹]. پیوندهای هیدروژنی قوی بین زنجیره‌های سلولزی استحکام کششی فوق‌العاده‌ای ایجاد می‌کند و سلولز را به ماده‌ای ارزشمند برای کاربردهای مختلف تبدیل می‌کند که به استحکام و دوام نیاز دارد. همچنین، سلولز به دلیل وجود هر دو ناحیه کریستالی و آمورف در ساختار خود می‌تواند انعطاف پذیری از خود نشان دهد. این ویژگی به ویژه برای کاربردهایی مانند منسوجات و بسته بندی مهم است. سلولز می‌تواند توسط میکروارگانیسم‌ها از طریق فرآیند هیدرولیز تجزیه شود و آن را به یک ماده پایدار و سازگار با محیط زیست تبدیل کند [۱۰-۱۲].

سلولز یک پلیمر زیستی طبیعی است که فراوان، تجدیدپذیر و زیست تخریب پذیر است و آن را به ماده‌ای امیدوارکننده برای کاربردهای پایدار تبدیل می‌کند. برخلاف پلاستیک‌های نفتی که به آلودگی محیط زیست و کاهش منابع کمک می‌کنند، مواد مبتنی بر سلولز جایگزین سازگار با محیط‌زیست هستند [۱۳]. سلولز از منابع گیاهی به دست می‌آید که از طریق فتوسنتز دوباره تولید می‌شود و آن را به یک منبع تجدیدپذیر تبدیل می‌کند. این در تضاد با نفت است، که یک سوخت فسیلی تجدیدناپذیر است که به سرعت در حال کاهش است [۱۴]. سلولز به طور طبیعی توسط میکروارگانیسم‌ها از طریق فرآیند هیدرولیز تجزیه می‌شود و به دی‌اکسیدکربن و آب تبدیل می‌شوند. این زیست‌تخریب پذیری

تضمین می کند که محصول های مبتنی بر سلولز می توانند کمپوست یا تجزیه شوند و اثرات زیست محیطی آنها به حداقل برسد [۱۳]. سلولز را می توان از منابع مختلف گیاهی از جمله خمیر چوب، پنبه و بقایای کشاورزی تولید کرد. شیوه های جنگلداری پایدار و روش های برداشت کارآمد می تواند اثرات زیست محیطی تولید سلولز را به حداقل برساند [۱۵]. مواد مبتنی بر سلولز را می توان بازیافت و استفاده مجدد کرد که باعث کاهش بیشتر ردپای محیطی آنها می شود. سلولز بازیافتی را می توان برای تولید محصول های جدید، افزایش طول عمر مواد و کاهش تقاضا برای سلولز بکر استفاده کرد [۱۶]. ارزیابی های چرخه حیات برای مقایسه اثرات زیست محیطی مواد مبتنی بر سلولز با پلاستیک های سنتی مبتنی بر نفت انجام شده اند. این پژوهش ها به طور مداوم نشان داده اند که مواد مبتنی بر سلولز اثرات زیست محیطی کمتری با کاهش انتشار گازهای گلخانه ای، مصرف انرژی و مصرف آب دارند [۱۷]. همچنین کاتالیزگرهای سلولزی به دلیل کاربردهای بالقوه خود در اصلاح محیطی مورد توجه قرار گرفته اند. می توان از آنها برای تخریب آلاینده هایی مانند هیدروکربن ها، آفت کش ها و رنگ ها استفاده کرد که به کیفیت آب و هوای پاک کمک می کند. زیست تخریب پذیری کاتالیزگرهای مبتنی بر سلولز، سازگاری با محیط زیست آنها را بیشتر افزایش می دهد [۱۸].

#### ۴- اصلاح و کاربردها

خواص منحصر به فرد سلولز را می توان با اصلاحات شیمیایی بیشتر تنظیم کرد که منجر به طیف گسترده ای از کاربردها می شود [۱۹]. مشتق سازی شیمیایی سلولز می تواند حلالیت، آبگریزی و واکنش پذیری آن را تغییر دهد و کاربردهای آن را در زمینه های مختلف از جمله داروسازی، آرایشی و بهداشتی و الکترونیک ممکن سازد [۲۰]. سلولز را می توان به الیاف یا نانوبلورهای با ابعاد نانو (نانوسلولز) تجزیه کرد و در نتیجه می توان خواص مانند استحکام، سفتی و زیست سازگاری را افزایش داد. نانوسلولز کاربردهای بالقوه ای در زیست پزشکی، مهندسی بافت و کامپوزیت ها دارد [۲۱]. همچنین، سلولز را می توان با مواد دیگر مانند پلاستیک یا فلزها ترکیب کرد تا کامپوزیت های زیستی با خواص بهبود یافته و کاهش اثرات زیست محیطی تشکیل دهد. کامپوزیت های زیستی می توانند جایگزین مواد سنتی در کاربردهای مختلف از جمله ساخت و ساز،

بسته بندی و قطعات خودرو شوند [۲۲]. البته خود سلولز، به عنوان یک پلیمر زیستی طبیعی، خواص قابل توجهی از جمله استحکام، دوام، زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری را نشان می دهد. با این حال، خواص ذاتی آن، مانند نامحلول بودن در آب و واکنش پذیری محدود، تطبیق پذیری آن را در کاربردهای مختلف محدود می کند. برای رفع این محدودیت ها، سلولز می تواند دستخوش تغییرات مختلفی شود [۲۳]. مشتق سازی شیمیایی سلولز، شامل وارد کردن گروه های عاملی بر روی گروه های هیدروکسیل سلولز، تغییر خواص و سازگاری آن با مواد مختلف است. روش های رایج مشتق سازی شامل استری کردن، آمیناسیون و اتصال عرضی می باشد [۲۴]. برای مثال استرهای سلولز از واکنش سلولز با اسیدهای کربوکسیلیک یا انیدریدها تشکیل می شوند. استری شدن سلولز باعث کاهش بلورینگی و آب دوستی سلولز می شود و آن را در حلال های آلی حلال تر و آبگریزتر می کند. استرهای سلولزی در منسوج ها، فیلم ها و غشاهای کاربرد دارند [۲۵]. از سوی دیگر، آمین های سلولزی از واکنش سلولز با آمونیاک یا آمین ها تهیه می شوند. آمیناسیون واکنش پذیری سلولز را افزایش می دهد و سازگاری آن را با سایر مواد افزایش می دهد. آمین های سلولزی در چسب ها، کامپوزیت ها و مواد دارویی کاربرد دارند [۲۶]. همچنین اتصال متقابل شامل ایجاد پیوندهای کووالانسی بین زنجیره های سلولزی باعث افزایش استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر آب می شود. سلولز متقاطع در کاغذ، منسوج ها و فیلترها کاربرد دارد [۲۳].

نانوذرات فلزی تثبیت شده بر روی سلولز، فعالیت قابل توجهی در واکنش های هیدروژناسیون، از جمله کاهش ترکیب های کربونیل، نیتروآلکان ها و آلکن ها نشان داده اند. سطح بالای سلولز، تعداد زیادی مکان فعال برای جذب واکنش دهنده ها و مولکول های هیدروژن را فراهم می کند، در حالی که نانوذرات فلزی تثبیت شده، انتقال الکترون ها را تسهیل می کنند و فرآیند هیدروژناسیون را ارتقا می دهند [۳]. همچنین، نانوذرات فلزی تثبیت شده بر روی سلولز فعالیت قابل توجهی در واکنش های اکسیداسیون، مانند اپوکسیداسیون آلکن ها و هیدروکسیلاسیون ترکیب های معطر نشان داده اند. تثبیت نانوذرات فلزی روی سلولز، پایداری آنها را افزایش داده و از تجمع آنها جلوگیری می کند، در حالی که ماتریس سلولز یک لایه محافظ در برابر اکسیداسیون ایجاد می کند [۲۷].

درختانی مانند صنوبر، کاج و توس به دست می آید و برای حذف لیگنین و همی سلولزها فرآوری می شود و الیاف سلولزی خالص باقی می ماند [۳۲].

الیاف پنبه از سلولز تقریباً خالص تشکیل شده است، که آنها را به منبع ارزشمندی برای منسوجات و سایر کاربردهایی که نیاز به سلولز با خلوص بالا دارند تبدیل می کند. پنبه یک الیاف نرم، قوی و جاذب است که به طور گسترده در لباس، ملحفه و محصولات های مراقبت شخصی استفاده می شود [۳۳].

کتان و کنف الیافی هستند که به ترتیب از ساقه گیاهان کتان و کنف به دست می آیند. آنها حاوی سطوح بالایی از سلولز هستند و به دلیل دوام و استحکام خود شناخته می شوند و آنها را برای منسوجات، طناب و سایر کاربردها مناسب می کند [۳۴].

جوت، کناف و رامی الیافی از گونه های گیاهی دیگر هستند. آنها از نظر محتوای سلولز و خواص مشابه کتان و کنف هستند و در کاربردهای مشابه استفاده می شوند [۳۵].

## ۵-۲- منابع میکروبی

منابع میکروبی تهیه سلولز شامل سلولز باکتریایی، سلولز جلبکی و تونیکات سلولز است.

سلولز باکتریایی که به نام نانوفیبریل های سلولزی یا نانوسلولز باکتریایی نیز شناخته می شود، توسط باکتری هایی مانند گلوکوناستوباکتر زایلینوس تولید می شود. این ماده با مقاومت بالا، شفاف و انعطاف پذیر با کاربردهای بالقوه در زیست پزشکی، مهندسی بافت و کامپوزیت ها است [۳۶].

جلبک ها مانند جلبک سبز منبع امیدبخش سلولز برای تولید سوخت زیستی و سایر کاربردها هستند. سلولز جلبکی نسبت به سلولز گیاهی تبلور کمتر و درجه پلیمریزاسیون بالاتری دارد که آن را به هیدرولیز آنزیمی حساس تر می کند و به طور بالقوه برای تولید سوخت زیستی مناسب تر است [۳۷].

تونیکات ها، نوعی از بی مهرگان دریایی هستند که سلولز را به عنوان یک جزء ساختاری تونیک های خود تولید می کنند. سلولز تونیکیت بسیار کریستالی است و دارای خواص مکانیکی عالی است که آن را به یک ماده زیستی بالقوه برای مهندسی بافت و سایر کاربردها

علاوه بر این، نانوذرات فلزی تثبیت شده بر روی سلولز در واکنش های پلیمریزاسیون مانند پلیمریزاسیون آلکن ها، استایرن و اپوکسیدها استفاده شده اند. تکیه گاه سلولزی محیطی ناهمگن را برای پلیمریزاسیون فراهم می کند، از درهم تنیدگی زنجیره جلوگیری می کند و باعث تشکیل پلیمرهای کاملاً مشخص می شود [۲۸].

در سال های اخیر، از بین روش های اشاره شده، تهیه نانوفیبریل های کامپوزیت های زیستی تهیه شده از سلولز توجه ویژه ای را به خود جلب کرده اند. نانوفیبریل های سلولز شامل تجزیه الیاف سلولز به الیاف یا نانوبلورهای با اندازه نانو است. نانوسلولز در مقایسه با سلولز اولیه خواص مکانیکی افزایش یافته ای مانند استحکام، سفتی و چقرمگی از خود نشان می دهد و کاربردهای بالقوه ای در زیست پزشکی، مهندسی بافت، کامپوزیت ها و دستگاه های ذخیره انرژی دارد [۲۹]. کامپوزیت های زیستی موادی هستند که از الیاف سلولز یا نانوبلورهای پراکنده در ماتریس مواد دیگری مانند پلیمرها یا فلزات تشکیل شده اند. کامپوزیت های زیستی خواص سلولز و مواد ماتریکس را ترکیب می کنند و عملکرد و پایداری بهتری را در مقایسه با مواد سنتی ارائه می دهند. این کامپوزیت ها در ساخت و ساز، بسته بندی، قطعات خودرو و الکترونیک کاربرد دارند [۳۰].

## ۵- منابع سلولز

سلولز، فراوان ترین ترکیب آلی روی زمین، در طیف گسترده ای از منابع گیاهی و میکروبی یافت می شود. این منابع از نظر محتوای سلولز، خلوص و خواص متفاوت هستند که بر مناسب بودن آنها برای کاربردهای مختلف تأثیر می گذارد. دو منبع اصلی سلولز را می توان به منابع گیاهی و میکروبی تقسیم بندی کرد که در ادامه توضیحات مختصری در این مورد آورده شده است [۳۱].

## ۵-۱- منابع گیاهی

از جمله منابع گیاهی سلولز می توان به خمیر چوب، پنبه، کتان و کنف و جوت، کناف و رامی اشاره کرد.

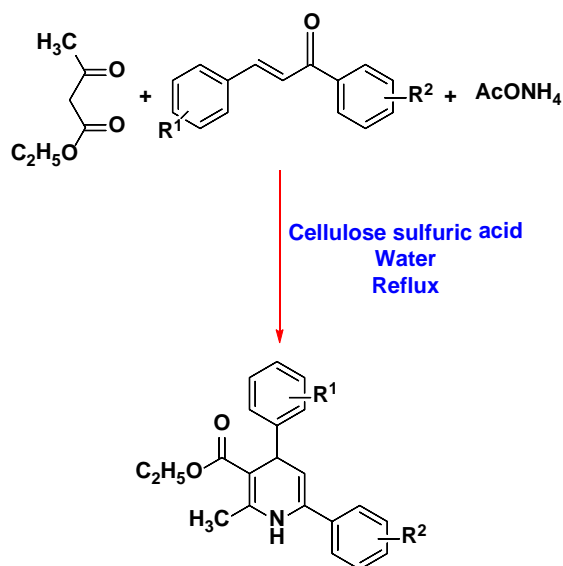
خمیر چوب منبع اولیه سلولز برای کاربردهای صنعتی است که بیش از ۹۰ درصد از تولید سلولز جهانی را تشکیل می دهد. سلولز از چوب

تبدیل می کند [۳۸].

## ۶- مروری بر کاربردهای کاتالیزگری سلولز در سال های اخیر

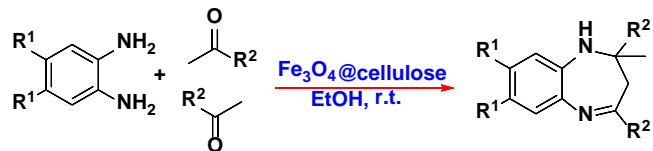
در سال ۲۰۱۱ صفری و همکارانش، کاتالیزگر کارآمد، غیر سمی و زیست تخریب پذیر سلولز سولفوریک اسید را تهیه کردند و فعالیت کاتالیزگری این کاتالیزگر را در سنتز ۱،۴-دی هیدروپیریدین های جایگزین نشده C5 از طریق واکنش سه جزئی اتیل استواسات، مشتق های چالکون و استات آمونیوم در محیط آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد به طور کلی در حضور سلولز سولفوریک اسید طیف وسیعی از چالکون ها می توانند با اتیل استواسات و استات آمونیوم به آرامی واکنش دهند و محصول هایی با بازده خوب تا عالی به دست آورند. همچنین قابل توجه است که خاصیت الکترونی حلقه آروماتیک چالکون ها بر روی سرعت فرآیند تراکم تأثیر می گذارد. به طور کلی، زمان واکنش کوتاه تری برای گروه های الکترون کشنده روی حلقه های آروماتیک مورد نیاز بود. در حالی که گروه های الکترون دهنده می توانند محصول مربوطه را با بازده تقریباً به همان اندازه رضایت بخش با زمان کمی طولانی تر تهیه کنند (شکل ۱) [۳۹].

در سال ۲۰۱۴ ملکی و همکارانش، یک نانوکامپوزیت مبتنی بر سلولز با نانوذرات  $Fe_3O_4$  را تهیه و فعالیت کاتالیزگری آن را در



شکل ۱. سنتز ۱،۴-دی هیدروپیریدین های جایگزین نشده C5 در حضور سلولز سولفوریک اسید [۳۹].

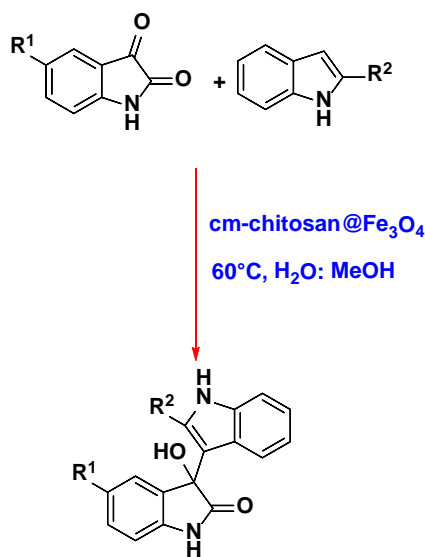
واکنش تراکمی بین ارتوفنیلن دی آمین و کتون ها برای تهیه ی بنزودیازپین ها با بازده خوب تا عالی تحت شرایط واکنش ملایم گزارش کردند (شکل ۲) [۴۰].



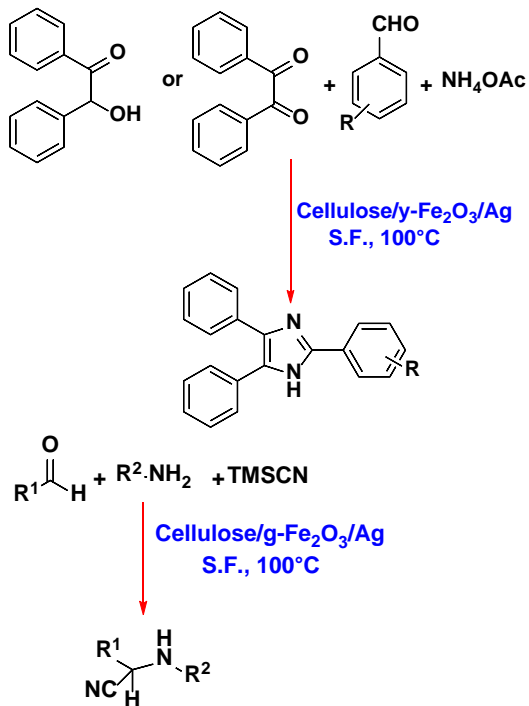
شکل ۲. سنتز ۱،۴-بنزودیازپین ها در حضور نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@cellulose$  [۴۰].

در سال ۲۰۱۴ رادمقدم و همکارانش،  $cm-chitosan@Fe_3O_4$  را به عنوان یک کامپوزیت پلیمری زیستی کارآمد برای کاتالیز واکنش فریدل کرافت بین ایزاتین ها و ایندول ها معرفی کردند که منجر به سنتز انتخابی ۳-هیدروکسی-۳-ایندولینولین-۲-ون شد. به طور خلاصه، سلولز و کیتوسان به عنوان کاتالیزگرهای ملایم برای ایندولیلایسون ایزاتین ها در محیط خنثی محلول متانول-آب یافت شدند. با کمال تعجب، واکنش در مرحله اول متوقف می شود تا به طور انتخابی ۳-ایندولیل-۳-هیدروکسی-۲-اکسیندول تولید شود. نتایج بهتر از نظر زمان واکنش و بازده با پیوند کربوکسی متیل سلولز یا کربوکسی متیل کیتوسان به نانوذرات مگنتیت به دست آمد (شکل ۳) [۴۱].

در سال ۲۰۱۵ شعبانی و همکارانش، یک رویکرد بسیار کارآمد برای سنتز ۳-آمینوایمیداز [۱-۲-ا] پیریدین ها از طریق تراکم سه جزئی مشتق های آلدهید، ۲-آمینو پیریدین و ایزوسیانید با استفاده

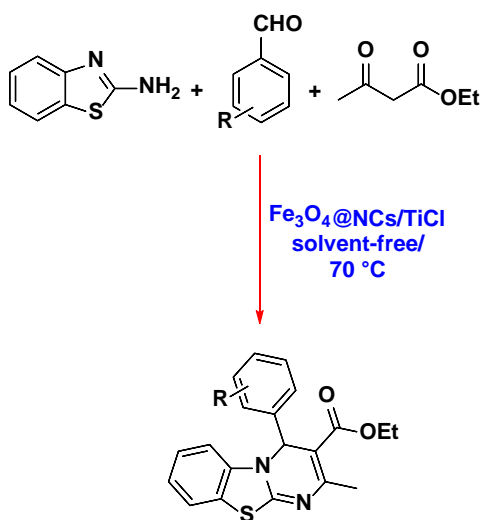


شکل ۳. واکنش فریدل کرافت بین ایزاتین ها و ایندول ها در حضور کاتالیزگر  $cm-chitosan@Fe_3O_4$  [۴۱].



شکل ۵. سنتز ایمیدازول های سه استخلافی و الفا-آمینوتیریل ها در حضور کاتالیزگر Cellulose/g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag [۴۳].

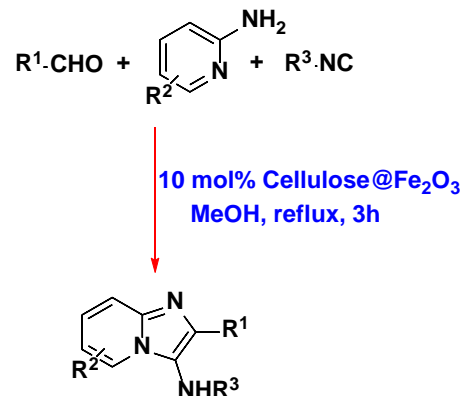
۴- پیریمیدو [b-۲,۱] بنزوتیازول از طریق واکنش سه جزئی یک گلدانی آلدئیدها، اتیل استواسات و ۲-آمینو بنزوتیازول در شرایط بدون حلال در دمای ۷۰ درجه سانتی-گراد مورد بررسی قرار دادند (شکل ۶) [۴۴].



شکل ۶. سنتز مشتق های ۴H- پیریمیدو [b-۲,۱] بنزوتیازول در حضور کاتالیزگر- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nano-cellulose/TiCl [۴۴].

در سال ۲۰۱۷ صباغیان و همکارانش، سیستم کاتالیزگری بسیار کارآمد و قابل بازیابی مغناطیسی پالادیم استات تثبیت شده بر روی سلولز عامل دار شده با آمیدوکسیم را گزارش کردند (شکل ۷) [۴۵].

از کاتالیزگر اکسید آهن مغناطیسی بر پایه سلولز، در حلال متانول در شرایط بازروانی گزارش کردند (شکل ۴) [۴۲].

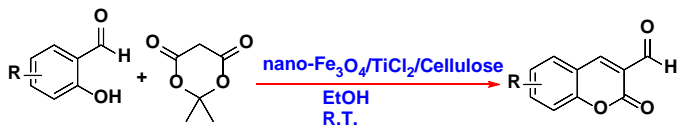


شکل ۴. سنتز ۳-آمینوایمیداز [a-۲-۱] پیریدین ها در حضور کاتالیزگر Cellulose@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [۴۲].

در سال ۲۰۱۶ ملکی و همکارانش، کاتالیزگر نانوکامپوزیت cellulose/g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag را برای سنتز مشتق های الفا-آمینوتیریل ها و سنتز ایمیدازول های سه استخلافی با استفاده از پیش سازهای ساده و در دسترس شامل بنزوئین یا بنزیل، بنزالدئید و آمونیوم استات گزارش کردند. خواص مغناطیسی قابل توجه نانوکامپوزیت باعث جداسازی آسان کاتالیزگر از مخلوط واکنش بدون از دست دادن فعالیت قابل توجه کاتالیزگر می شود. علاوه بر این، خواص ضدباکتریایی نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور استافیلوکوکوس اورئوس به عنوان نماینده باکتری های گرم مثبت و اشیریشیا کلی به عنوان نماینده باکتری های گرم منفی مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش های ضد باکتریایی نانوکامپوزیت فعالیت ضد میکروبی قوی علیه استافیلوکوکوس اورئوس (باکتری های گرم مثبت) و توانایی آن در کشتن باکتری ها در مدت زمان کوتاه را نشان داد. این نشان می دهد که نانوکامپوزیت کاربرد بالقوه ای در حوزه های پزشکی و مراقبت های بهداشتی دارد (شکل ۵) [۴۳].

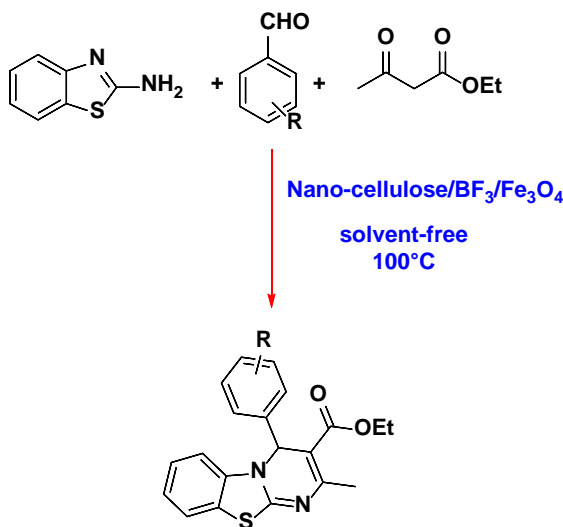
در سال ۲۰۱۶ میرجیلی و همکارانش، نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nano-cellulose، را به سادگی از رسوب همزمان یون های Fe<sup>3+</sup> و Fe<sup>2+</sup> از طریق آمونیوم هیدروکسید در محلول آبی تهیه کردند. سپس Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nanocellulose را با تیتانیوم تتراکلرید اصلاح کردند که منجر به تشکیل Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nano-cellulose/TiCl به عنوان یک کاتالیزگر جدید قابل بازیافت می شود و فعالیت این کاتالیزگر در سنتز مشتق های H

در سنتز مشتق های ۴H-پیریمیدو [b-۲,۱] بنزوتیازول از طریق واکنش سه جزئی یک ظرفی آلدئیدها، اتیل استواسات و ۲-آمینو بنزوتیازول در شرایط بدون حلال در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۰) [۴۸].



شکل ۹. برای سنتز ۳-کربوکسی کومارین ها در حضور کاتالیزگر

Cellulose/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag [۴۷].

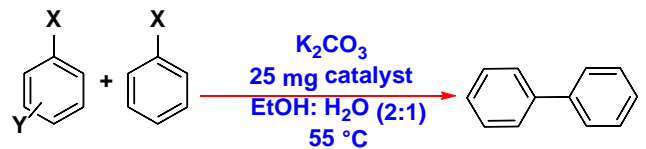


شکل ۱۰. سنتز مشتق های ۴H-پیریمیدو [b-۲,۱] بنزوتیازول در حضور کاتالیزگر

نانو cellulose/BF<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [۴۸].

در سال ۲۰۱۹ ملکی و همکارانش، یک نانو کامپوزیت مغناطیسی جدید مبتنی بر پلیمرهای زیستی سلولز را تهیه کردند. سپس فعالیت آن را به عنوان یک کاتالیزگر کارآمد ناهمگن در دو واکنش تراکم آلی یک ظرفی سه و چهار جزئی برای سنتز مشتق های ۴,۱-دی-هیدروپیریدین ها و پلی هیدروکینولین ها با بازده بالا در شرایط بدون حلال در دمای اتاق گزارش کردند (شکل ۱۱) [۴۹].

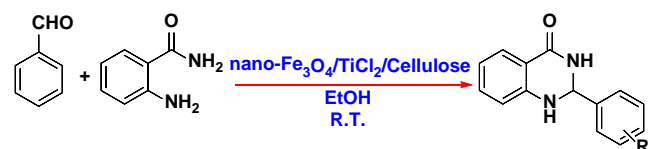
در سال ۲۰۱۹ بامنیری و همکارانش، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nano-cellulose/Cu(II) را به عنوان یک نانو کاتالیزگر جدید مغناطیسی قابل بازیافت، سازگار با محیط زیست، ارزان و کارآمد تهیه کردند و فعالیت کاتالیزگر تهیه شده را در سنتز مشتق های ۴H-پیریمیدو [b-۲,۱] بنزوتیازول از طریق واکنش سه جزئی یک ظرفی آلدئیدها، اتیل استواسات و ۲-آمینو بنزوتیازول در شرایط بدون حلال در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۲) [۵۰].



شکل ۷. سنتز مشتق های بی فنیل در حضور کاتالیزگر نانو

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AOFC/Pd(II) [۴۵].

در سال ۲۰۱۷ میرجلیلی و همکارانش، نانو Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiCl<sub>2</sub>/cellulose را به عنوان یک نانو کاتالیزگر جدید مغناطیسی قابل بازیافت، سازگار با محیط زیست، ارزان و کارآمد سنتز کردند. به عنوان اولین گزارش، فعالیت کاتالیزگری نانو Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiCl<sub>2</sub>/cellulose در سنتز مشتق های ۳,۲-دی-هیدروکینازولین-۴(۱H)-ون از طریق واکنش دو جزئی آلدئیدها و ۲-آمینوبنزآمید با بازدهی خوب تا عالی در شرایط ملایم مورد بررسی قرار دادند. ماهیت مغناطیسی کاتالیزگر امکان بازیابی آسان آن را با جداسازی ساده توسط یک آهنربای خارجی، شستشو با اتانول و خشک کردن در دمای اتاق فراهم می کند تا فرصتی برای آزمایش های بازیابی فراهم شود. نانو کاتالیزگر جدا شده در واکنش فوق الذکر برای هفت بار بدون از دست دادن قابل توجه فعالیت کاتالیزگری مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. از دست دادن نسبی فعالیت کاتالیزگری ممکن است به دلیل انسداد مکان های فعال کاتالیزگر و/یا شستشوی جزئی تیتانیوم از کاتالیزگر باشد (شکل ۸) [۴۶].



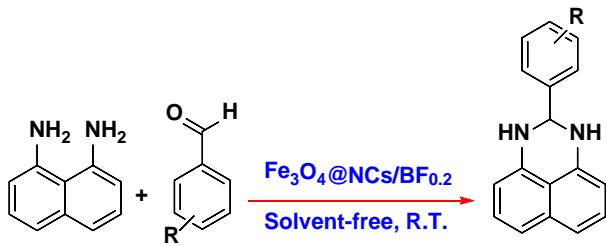
شکل ۸. سنتز مشتق های ۳,۲-دی هیدروکینازولین-۴(۱H)-ون از طریق واکنش

دو جزئی آلدئیدها و ۲-آمینوبنزآمید در حضور کاتالیزگر

نانو Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiCl<sub>2</sub>/cellulose [۴۶].

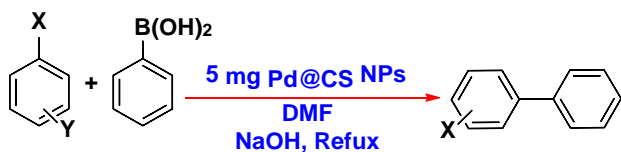
در سال ۲۰۱۸ ملکی و همکارانش، یک رویکرد کارآمد برای سنتز ۳-کربوکسی کومارین ها از طریق واکنش تراکم نوناگل بین اسید ملدروم و سالیسیل آلدئیدها استخلاف دار در حضور کاتالیزگر Cellulose/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag در حلال اتانول در دمای اتاق گزارش کردند (شکل ۹) [۴۷].

در سال ۲۰۱۸ میرجلیلی و همکارانش، نانو کاتالیزگر مغناطیسی cellulose/BF<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را سنتز کردند و فعالیت این کاتالیزگر



شکل ۱۳. سنتز مشتق های ۲،۳-دی هیدرو-۱-پیریمیدین ها در حضور کاتالیزگر  $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NCs}/\text{BF}_{0.2}]$ .

پالادیم استفاده شد. گروه های هیدروکسیل الیاف سلولزی به سولفات تبدیل می شوند، بنابراین می توان آنها را به عنوان مکان های برای پیوند شیمیایی پالادیم با بستر در نظر گرفت. تثبیت پالادیم روی بسترهای نامحلول می تواند کاتالیزگرهای قابل بازیافتی را فراهم کند که فرآیند جداسازی کاتالیزگر را ساده کرده و سطح ناهمگن موثر کاتالیزگر را افزایش می دهد (شکل ۱۴) [۵۲].



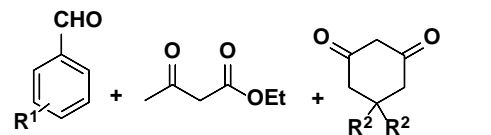
شکل ۱۴. سنتز مشتق های بی آریل در حضور کاتالیزگر  $[\text{Pd}@CS\text{ NPs}]$ .

در سال ۲۰۲۱ میرجیلی و همکارانش، نانوکاتالیزگر مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NCs}/\text{Cu}(\text{II})$  را با افزودن  $\text{CuCl}_2$  به  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NCs}$  در محیط قلیایی سنتز کردند. سپس، فعالیت این کاتالیزگر را در تهیه ی ایندینوپیریدو [d-۲،۳] پیریمیدین ها از طریق واکنش سه-جزئی ۶-آمینو-۲-(متیل تیو)پیریمیدین-۴(۳H)-اون، ۱-اون، ۳-اینداندیون/دیمدون و آلدئیدهای آروماتیک در حلال اتانول در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۵) [۵۳].

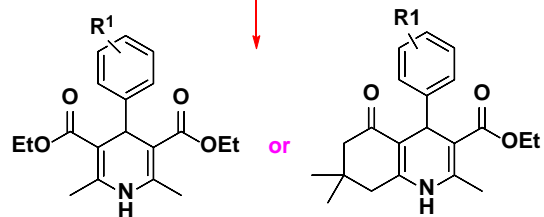
در سال ۲۰۲۱ میرجیلی و همکارانش، نانوکاتالیزگر سبز،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiCl}_2/\text{cellulose}$  را به عنوان یک نانوکاتالیزگر سبز، زیست تخریب پذیر و قابل بازیابی برای تهیه ی مشتق های [۳۱] اکسازین در دمای اتاق تحت شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۶) [۵۴].

در سال ۲۰۲۲ نعیمی و همکارانش، کاتالیزگر مغناطیسی و ناهمگن پلاتین را بر پایه الیاف سلولزی طراحی و سنتز کردند و از این کاتالیزگر برای سنتز مشتق های بیس کومارین از طریق واکنش آلدئیدهای آروماتیک با ۴ هیدروکسی کومارین در حلال اتانول و شرایط بازروانی استفاده کردند (شکل ۱۷) [۵۵].

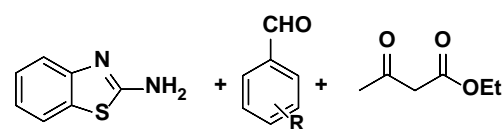
در سال ۲۰۲۲ میرجیلی و همکارانش، نانوکاتالیزگر مغناطیسی



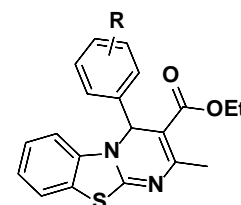
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}@cellulose$   
solvent-free, r.t.



شکل ۱۱. سنتز دی هیدروپیریدین ها و پلی هیدروکینولین ها در حضور کاتالیزگر  $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}@cellulose]$ .



$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nano-cellulose}/\text{Cu}(\text{II})$   
solvent-free  
80°C

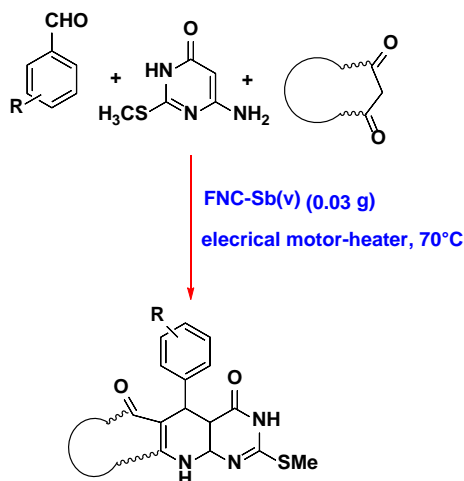


شکل ۱۲. سنتز مشتق های ۴H-پیریمیدو [b-۲،۱] بنزوتیازول در حضور  $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nano-cellulose}/\text{Cu}(\text{II})]$ .

در سال ۲۰۱۹ میرجیلی و همکارانش، کاتالیزگر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NCs}/\text{BF}_{0.2}$  را برای سنتز مشتق های ۲،۳-دی هیدرو-۱-پیریمیدین ها از طریق واکنش ۸،۱-دی آمینونفتالن با آلدئیدهای مختلف در دمای اتاق تحت شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۳) [۵۱].

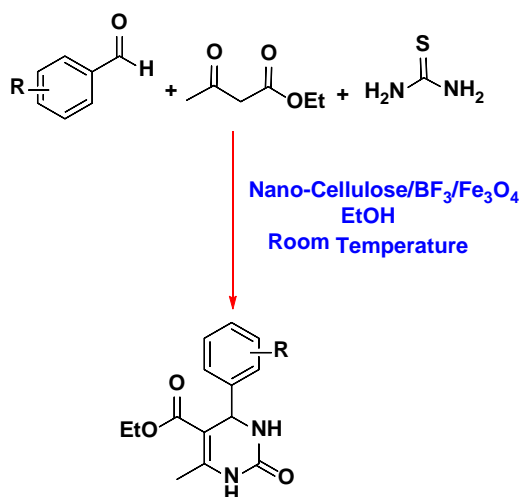
در سال ۲۰۲۱ نعیمی و همکارانش، یک سیستم کاتالیزگری جدید و کارآمد را برای واکنش جفت متقابل سوزوکی-میورا معرفی کردند، که در این سیستم کاتالیزگری سولفات سلولز با نقش دوگانه به عنوان عامل کاهنده و تثبیت کننده در سنتز زیستی نانوکاتالیزگر

از طریق واکنش سه جزئی ۶-آمینو-۲-(متیل تیو)پیریمیدین-۴(۳H)-اون، ۱،۳-اینداندیون/دیمدون، و آلدهیدهای آروماتیک در شرایط بدون حلال در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد استفاده کردند(شکل ۱۸)[۵۶].



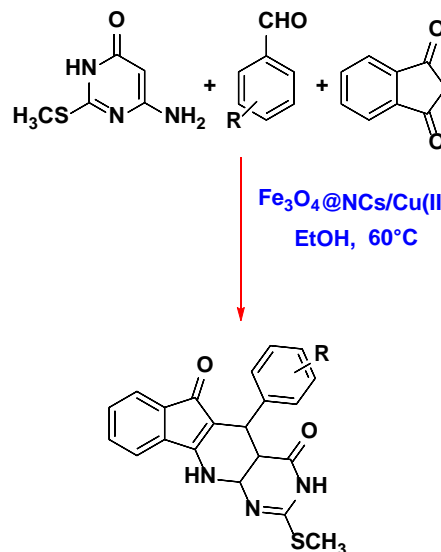
شکل ۱۸. تهیه مشتق های پیریمیدو [b-۵,۴]کینولون ها و ایندوپیریدو [d-۳,۲] پیریمیدین ها در حضور کاتالیزگر مغناطیسی [۵۶]Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nano-cellulose/Sb(V).

در سال ۲۰۲۲ با منیری و همکارانش، cellulose/BF<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را به عنوان کاتالیزگر اسید لوئیس سنتز کردند. سپس یک روش سنتزی کارآمد را برای سنتز ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(H1)-اون ها با استفاده از واکنش سه ظرفی سه جزئی بین آلدهید آروماتیک، اتیل استواسات و اوره در حلال اتانول و دمای محیط در حضور کاتالیزگر مربوطه گزارش کردند(شکل ۱۹)[۵۷].

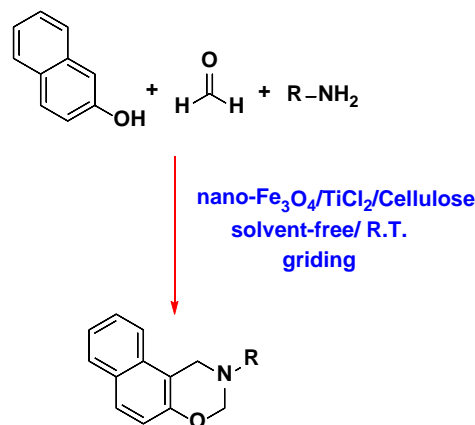


شکل ۱۹. سنتز ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(H1)-اون ها در حضور کاتالیزگر نانو [۵۷]cellulose/BF<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

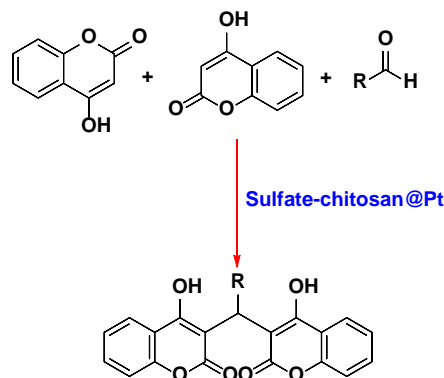
پروتکل های اشاره شده شامل مزایای مهمی مانند شرایط واکنش ملایم، بازده عالی، کار آسان، خلوص بالا محصول ها، مدت زمان



شکل ۱۵. تهیه ایندوپیریدو [d-۳,۲] پیریمیدین ها در حضور کاتالیزگر [۵۳]Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NCs/Cu(II).



شکل ۱۶. سنتز مشتق های [۳و۱]کسازین در حضور کاتالیزگر نانو [۵۴]Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiCl<sub>2</sub>/cellulose.



شکل ۱۷. سنتز مشتق های بیس کومارین در حضور کاتالیزگر Sulfate-chitosan@Pt [۵۵].

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nano-cellulose/Sb(V) را در تهیه مشتق های پیریمیدو [b-۵,۴]کینولون ها و ایندوپیریدو [d-۳,۲] پیریمیدین ها



1. R.S. Riseh, M.G. Vazvani, M. Hassanisaadi, V.K.T hakur, *Ind Crops Prod* 208, 117904 (2024)
2. S. Li, G. He, J. Huang, *Curr Opin Colloid Interface* 63, 101655 (2023)
3. A. Prekob, V. Hajdu, G. Muránszky, B. Fiser, A. Sycheva, T. Ferenczi, L. Vanyorek, *Mater. Today Chem* 17, 100337 (2020)
4. N. Chokesawatnakit, S. Thammasang, S. Phanthanawiboon, J.T. Knijnenburg, S. Theerakulpisut, K. Kamwilaisak, *Int. J. Biol. Macromol* 256, 128321 (2024)
5. T.I. Gromovykh, M.A. Pigaleva, M.O. Gallyamov, I.P. Ivanenko, K. E. Ozerova, E.P. Kharitonova, O.I. Kiselyova, *Carbohydr. Polym* 237, 116140 (2020)
6. J. Liu, H. Sixta, Y. Ogawa, M. Hummel, M. Sztucki, Y. Nishiyama, M. Burghammer, *Carbohydr. Polym* 324, 121512 (2024)
7. J. Malešič, I. Kraševc, I. Kralj Cigić, *Polym* 13, 1990 (2021)
8. A. Yamakawa, S. Suzuki, T. Oku, K. Enomoto, M. Ikeda, J. Rodrigue, S. Kitamura, *Carbohydr. Polym* 171, 129-135 (2017)
9. P.L. Hurtado, A. Rouilly, V. Vandebossche, C. Raynaud, *Build Environ* 96, 170-177 (2016)
10. P.L. Nasatto, F. Pignon, J.L. Silveira, M. E.R. Duarte, M.D. Nosedá, M. Rinaudo, *Polym* 7, 777-803 (2015)
11. L. Pan, J. Du, Q. Yin, Y. Tao, P. Li, *Int. J. Biol. Macromol* 257, 128552 (2024)
12. R. Blažic, K. Marušić, E. Vidović, *Gels* 9, 94 (2023)

کوتاه انجام واکنش، سازگاری با محیط زیست و قابلیت استفاده مجدد است.

## ۷- نتیجه گیری

با توجه به مشکلات کنونی مانند گرم شدن کره زمین، قیمت بالای نفت، بحران مواد غذایی، قوانین سختگیرانه زیست محیطی و سایر سناریوهای ژئوپلیتیکی پیرامون استفاده از مواد اولیه فسیلی و منابع خوراکی، تبدیل کارآمد سلولز، به انرژی، سوخت و مواد شیمیایی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. تهیه مواد قابل استفاده مجدد و سازگار با محیط زیست از منابع زیست توده تجدیدپذیر مانند سلولز یک انتخاب اجتناب ناپذیر برای توسعه پایدار است. آنها می توانند جایگزین پلیمرهای سنتزی شوند و وابستگی جهانی به منابع سوخت فسیلی را کاهش دهند. فراوان ترین پلیمرهای تجدیدپذیر زیستی روی زمین بدون شک پلی ساکاریدهایی مانند سلولز و کیتوسان هستند. در سال های اخیر، مشتق های سلولز و سایر پلیمرهای زیستی به عنوان پشتیبان های بالقوه کارآمد، ارزان، تجدیدپذیر و زیست تخریب پذیر برای کاتالیز مورد مطالعه قرار گرفته اند. مفهوم شیمی سبز نقش بسزایی در برآوردن وظایف علمی اساسی حفاظت از محیط زیست دارد. در شیمی آلی، توسعه مسیرهای کارآمد و سبز برای سنتز کاتالیزگرهای زیست تخریب پذیر به عنوان کاتالیزگرهای سبز حیاتی شده است. از دو دهه پیش، سلولز به عنوان یک پلیمر زیستی طبیعی مبتنی بر پلی ساکارید، توجه بسیاری از شیمیدانان آلی را به خود جلب کرده است. این کاتالیزگرها دارای پتانسیل بسیار زیادی برای کاربردهای صنعتی مختلف، از جمله سنتز آلی، زیست کاتالیزگر و اصلاح محیطی هستند. توانایی آنها در ترویج واکنش های کارآمد و انتخابی در حالی که اثرات زیست محیطی را به حداقل می رساند و آنها را به ابزاری امیدوارکننده برای آینده ای سبزتر و پایدارتر تبدیل می کند. کاتالیزگرهای مبتنی بر سلولز فعالیت قابل توجهی را در طیف گسترده ای از واکنش ها از جمله هیدروژناسیون، اکسیداسیون و پلیمریزاسیون نشان داده اند. بنابراین تطبیق پذیری، پایداری و ویژگی های قابل تنظیم سلولز آن را به یک کاتالیزگر ضروری برای آینده ای سبزتر تبدیل کرده است.

## مراجع

26. K. Jedvert, T. Heinze, J. Polym. Eng 37, 845-860 (2017)
27. A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, ChemCatChem 8, 1059-1064 (2016)
28. T. Aziz, A. Ullah, H. Fan, R. Ullah, F. Haq, F.U. Khan, J. Wei, J Polym Environ 29, 2062-2071(2021)
29. K. Missoum, M.N. Belgacem, J. Bras, Mater 6, 1745-1766 (2013)
30. J. Mantovan, G.A.G. Giraldo, B.M. Marim, P.S. Garcia, A.M. Baron, S. Mali, Biomass Convers. Biorefin 1-12 (2021)
31. W. Zheng, L. Fan, Z. Meng, J. Zhou, D. Ye, W. Xu, J. Xu, Carbohydr. Polym 324, 121502 (2024)
32. D. Trache, M.H. Hussin, M.M. Haafiz, V.K. Thakur, Nanoscale 9, 1763-1786 (2017)
33. D.K.P.K. Lavanya, P.K. Kulkarni, M. Dixit, P.K. Raavi, L.N.V. Krishna, Int. J. Drug Dev. Res 2, 19-38 (2011)
34. J. Gong, J. Li, J. Xu, Z. Xiang, L. Mo, RSC adv 7, 33486-33493 (2017)
35. T. Heinze, O.A. El Seoud, A. Koschella, Cellulose derivatives: Synthesis, structure, and properties, (Springer, 2018)
36. E.R. Keijsers, G. Yılmaz, J.E. Carbohydr van Dam, Polym 93, 9-21 (2013)
37. M.A. Mohamed, W.N.W. Salleh, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.Abd. Mutalib, S.M. Jamil, J. Appl. Polym. Sci 132, (2015)
38. H.M. Ng, L.T. Sin, T.T. Tee, S.T. Bee, D. Hui, C.Y. Low, A.R. Rahmat, Compos. B. Eng. 75, 176-200 (2015)
13. J. Mantovan, G.A.G. Giraldo, B.M. Marim, P.S. Garcia, A.M. Baron, S. Mali, Biomass Convers. Biorefin 1-12 (2021)
14. M.M. Pérez-Madrigal, M.G. Edo, C. Alemán, Green Chem 18, 5930-5956 (2016)
15. D. Zhao, Y. Zhu, W. Cheng, W. Chen, Y. Wu, H. Yu, Adv Mater 33, 2000619 (2021)
16. J. Wei, G. Zhang, J. Dong, H. Wang, Y. Guo, X. Zhuo, Y. Li, ACS Sustain. Chem. Eng 6, 11335-11344 (2018)
17. L.O. Mota, I.F. Gimenez, Rev. Virtual Quím 60, 2525-2542 (2022)
18. A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Acc. Chem. Res 51, 761-768 (2018)
19. L.E. Silva, Dos A.D.A. Santos, L. Torres, Z. McCaffrey, A. Klaczynski, G. Glenn, G.H.D. Tonoli, Carbohydr. Polym 252, 117165 (2021)
20. J. Zhang, Q.I. Yingping, S.H.E.N Yongfeng, L.I. Hua, Mater. Sci 28, 60-67 (2022)
21. Y. Li, J. Guo, M. Li, Y. Tang, V. Murugadoss, I. Seok, Y. Luo, ES food & agroforestry 4, 9-27 (2021)
22. R. Yekta, R. Abedi-Firoozjah, S. Azimi Salim, A. Khezerlou, K. Abdolmaleki, Cellul 30, 9925-9953 (2023)
23. T. Aziz, A. Farid, F. Haq, M. Kiran, A. Ullah, K. Zhang, R. Ullah, Polym 14, 3206 (2022)
24. S. Eyley, W. Thielemans, Nanoscale 6, 7764-7779 (2014)
25. S. Hokkanen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Water Res 91, 156-173 (2016)

54. S. Azad, B.B.F. Mirjalili, A. Bamoniri, J. Org. Chem. Res 7, 23-31 (2021)
55. M. Jokar, H. Naeimi, G. Nabi Bidhendi, Polycycl. Aromat. Compd 42, 4994-5005 (2022)
56. S.S. Hoseinikhah, B.F. Mirjalili, N. Salehi, A. Bamoniri, Sci. Iran 29, 1301-1307 (2022)
57. M.A.M. Tabaei, A. Bamoniri, B.B.F. Mirjalili, J. Iran. Chem. Soc 19, 2679-2691 (2022)
39. J. Safari, S.H. Banitaba, S.D. Khalili, J Mol Catal A Chem 335, 46-50 (2011)
40. A. Maleki, M. Kamalzare, Catal. Commun 53, 67-71 (2014)
41. K. Rad-Moghadam, N. Dehghan, J Mol Catal A Chem 392, 97-104 (2014)
42. A. Shaabani, H. Nosrati, M. Seyyedhamzeh, Res. Chem. Intermed 41, 3719-3727 (2015)
43. A. Maleki, H. Movahed, R. Paydar, RSC adv 6, 13657-13665 (2016)
44. S. Azad, B.B.F. Mirjalili, RSC adv 6, 96928-96934 (2016)
45. S. Sabaqian, F. Nemat, H.T. Nahzomi, M.M. Heravi, Carbohydr. Polym 177, 165-177 (2017)
46. B.B.F. Mirjalili, A. Bamoniri, S. Azad, J. Iran. Chem. Soc 14, 47-55 (2017)
47. A. Maleki, P. Ravaghi, H. Movahed, Nanomicro Lett 13, 591-594 (2018)
48. B.B.F. Mirjalili, F. Aref, Res. Chem. Intermed 44, 4519-4531 (2018)
49. A. Maleki, V. Eskandarpour, J. Rahimi, N. Hamidi, Carbohydr. Polym 208, 251-260 (2019)
50. N. Safajoo, B.B.F. Mirjalili, A. Bamoniri, RSC adv 9, 1278-1283 (2019)
51. B.B.F. Mirjalili, M. Imani, J. Chin. Chem. Soc 66, 1542-1549 (2019)
52. M. Jokar, H. Naeimi, G. Nabi Bidhendi, Appl. Organomet. Chem 35, 6266 (2021)
53. N. Safajoo, B.B.F. Mirjalili, A. Bamoniri, Polycycl. Aromat. Compd 41, 1241-1248 (2021)



# A brief overview on the application of cellulose as an efficient and effective catalyst in organic reactions

A. Dehghani\*, M. Ghezelsoufloo, Y. Delshad, S. Dehghani Siyahaki

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

**Abstract:** The production of renewable and valuable chemicals from renewable biomass sources such as cellulose has attracted global attention in order to create sustainable societies. Cellulose is the most abundant non-food biomass and is of great economic importance. Unlike traditional catalysts derived from petroleum sources, cellulose offers several advantages such as renewability, biodegradability and compatibility with the principles of green chemistry. The use of heterogeneous catalysis can allow researchers to develop environmentally safe processes. Cellulose-based catalysts have shown significant activity in a wide range of reactions including hydrogenation, oxidation and polymerization. Their versatility is due to their ability to support all kinds of metal nanoparticles that act as active catalysis sites. Stabilization of metal nanoparticles on cellulose brings several advantages, including improving stability, preventing the accumulation of nanoparticles, and increasing their dispersibility. Cellulose shows its potential to create a great revolution in green chemistry. Therefore, cellulose's versatility, sustainability, and tunable properties make it an essential catalyst for a greener future. The purpose of this review is to provide an overview of the use of cellulose as a catalyst in organic reactions by Iranian researchers.

**Keywords:** Cellulose, Biopolymer, Catalyst, Organic reactions

# ساخت حسگر گاز NO<sub>2</sub> مبتنی بر نانوذرات ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

مهسا مجیری اندانی\*، پرویز کاملی، سعید سالاری، مهدی رنجبر

گروه پژوهشی فیزیک ماده چگال تجربی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

**چکیده:** NO<sub>2</sub> به عنوان یک گاز سمی در محیط زیست و صنعت، به وفور تولید می شود و نیاز به آشکار سازی دارد. در این پژوهش سنجش گاز NO<sub>2</sub> با استفاده از نانوذرات ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ساخته شده از طریق یک فرآیند ساده هم رسوبی مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار و مورفولوژی سطح نمونه های تهیه شده به ترتیب توسط پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. طیف پراش اشعه ایکس نشان می دهد که ساختار نمونه به خوبی و بدون ناخالصی شکل گرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می دهد که نانوذرات به صورت نانو صفحه های با ضخامت میانگین ۳۰ nm شکل گرفته اند. اندازه گیری های سنجش گاز با قرار دادن حسگر در معرض ۰/۵ درصد گاز NO<sub>2</sub> در دماهای بین ۱۵۰°C تا ۳۷۵°C انجام شد. اندازه گیری های انجام شده بر حسب دما، بیشینه پاسخ را در دمای ۳۰۰ درجه، به ۰/۵ درصد گاز NO<sub>2</sub> نشان داد. همچنین حسگر ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> یک سیگنال الکتریکی تکرار پذیر و پایدار را نشان داد. از این رو، نانوذرات ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> دارای پتانسیل امیدوار کننده ای در زمینه حسگرهای گاز هستند.

**واژگان کلیدی:** هم رسوبی، حسگر گاز، مورفولوژی، ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

mojiri@ph.iut.ac.ir

انتخابی سنجش گاز وجود دارد که بتوانند دی اکسید نیتروژن را در غلظت های پایین شناسایی نمایند [۱ و ۲].

حسگرهای گاز ابزاری حیاتی برای نظارت بر هوا و حفظ محیط زیست در میان تعداد دیگری از فناوری های ایمنی می باشند. در سال های اخیر، انواع مختلفی از حسگرهای گاز ساخته شده اند که از جمله این حسگرها می توان به حسگرهای نیم رسانای اکسید فلزی، حسگرهای گاز کاتالیزوری، حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای گاز اپتیکی، حسگرهای گاز صوتی و حسگرهای گاز مقاومت شیمیایی اشاره کرد [۳]. در میان انواع حسگرهای گاز، حسگرهای نیم رسانا به دلیل حساسیت بالا، سهولت استفاده، سرعت پاسخ گویی زیاد و ثبات و پایداری طولانی مدت، گزینه مناسبی برای کاربردهای گوناگون محسوب می شوند. سازوکار این حسگرها بر پایه تغییرات هدایت الکتریکی است. هنگام وقوع واکنش بین مولکول های اکسیژن جذب شده و گازهای احیا کننده/اکسید کننده، هدایت الکتریکی تغییر می کند. این تغییر

## ۱- مقدمه

گازهایی وجود دارند که حتی در غلظت های بسیار پایین نیز به شدت سمی و کشنده اند. این گونه گازها به عنوان گازهای سمی شناخته می شوند. به عنوان مثال گاز نیتروژن دی اکسید (NO<sub>2</sub>) یک گاز قهوه ای مایل به قرمز و دارای بوی تند است که از منابع مختلفی همچون آگزوز خودروها، سوزاندن سوخت های فسیلی و انتشار گازهای گلخانه ای از کارخانجات آزاد می شود. این گاز می تواند در واکنش های شیمیایی با سایر آلاینده ها قرار گرفته و منجر به تولید ازن و باران اسیدی شود. بر اساس مطالعات اخیر، قرار گرفتن انسان در معرض غلظت های پایین NO<sub>2</sub> (حدود ۳ ppm) می تواند باعث تحریک گلو و سیستم تنفسی، سوزش چشم، خستگی و حالت تهوع شود. در حالی که افزایش غلظت می تواند باعث بیماری های شدید تنفسی و حتی مرگ شود. بنابراین، به منظور حفاظت از محیط زیست و سلامت انسان، نیاز فزاینده ای به دستگاه های حساس و

## ۲-۱- ساخت نانوذرات $ZnMn_2O_4$

تاکنون در پژوهش های مختلفی برای ساخت نانوذرات منگنات روی از چندین روش استفاده شده است، از جمله روش سل-ژل، روش هم-رسوبی، روش حالت جامد و روش هیدروترمال [۵]. در این پژوهش برای سنتز نانوذرات منگنات روی به شرح زیر عمل شد.

ابتدا پلی وینیل پیرولیدون به مقدار ۰/۱۱ گرم به ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول اضافه می شود و برای تشکیل یک محلول شفاف هم زده می شود. سپس استات روی  $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$  به مقدار ۰/۱۱۴ گرم به صورت پودری به این محلول اضافه می شود و پس از آن ۰/۲۴۵ گرم استات منگنز  $(Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O)$  در محلول حل می شود. سپس محلول به دست آمده (درون بشر) به مدت ۸۰ دقیقه در دمای  $170^\circ C$  حرارت داده می شود. بعد از اتمام حرارت دهی، اجازه داده می شود محلول به طور طبیعی تا دمای  $80^\circ C$  خنک شود. سپس حلال را از آن خارج کرده و رسوب خیس باقی مانده درون بوتله چینی قرار داده می شود. در نهایت نمونه در دمای  $500^\circ C$  به مدت چهار ساعت با آهنگ یک درجه بر دقیقه باز پخت می شود [۷].

## ۲-۲- روش انجام سنجش حسگری گاز

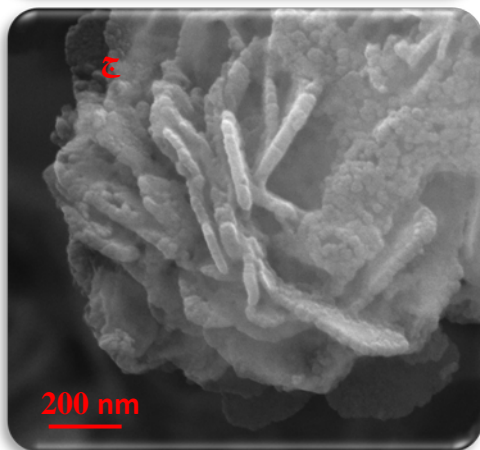
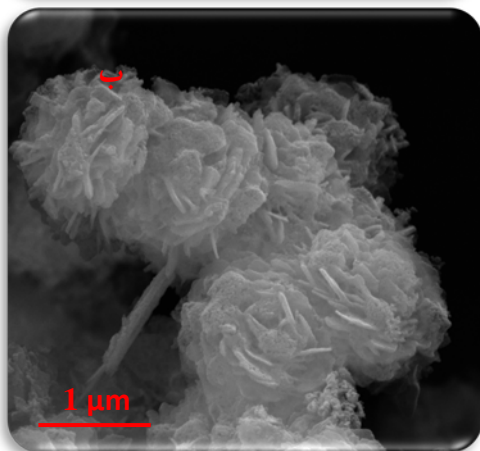
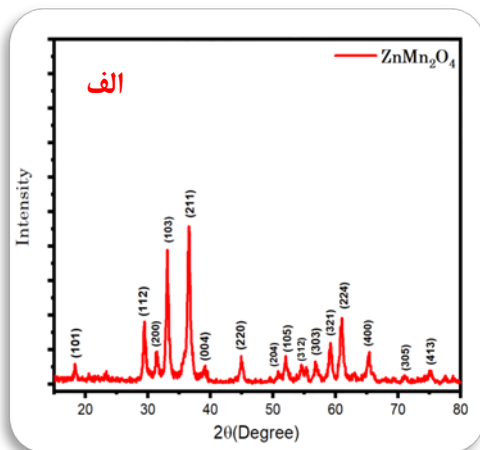
مقدار ۰/۰۰۴ گرم از پودر  $ZnMn_2O_4$  با ایزوپروپانول مخلوط شد و به خمیر تبدیل شد. خمیر تهیه شده با استفاده از ابزار قلمو، روی زیرلایه هایی از جنس آلومینا که قبلاً به روش کند و پاش پوششی از الکترودهای طلا روی آنها اعمال شده بود، پخش گردید (شکل ۱). سپس این ماده در دمای محیط خشک شد. همان طور که شکل ۱ نشان می دهد، سنجش در رطوبت تقریباً ثابت ۳۵ درصد به این صورت انجام می شود که نمونه داخل محفظه ی حسگری توسط گرمکن تحت دمای مورد نظر قرار می گیرد. گاز  $NO_2$  وارد محفظه می شود. در این تحقیق پس از گذشت زمان مشخص ۴۰۰ ثانیه، پمپ روتاری روشن می شود تا گاز  $NO_2$  باقیمانده را خارج کرده و همزمان با باز شدن پمپ، شیر ورودی هوای بیرون نیز باز می شود و هوای بیرون که اصطلاحاً گاز زمینه است وارد محفظه می شود. پس از گذشت ۲۰۰ ثانیه پمپ خاموش شده و شیر ورودی هوای بیرون بسته می شود. برای اندازه گیری مقاومت نیز از دستگاه

هدایت الکتریکی مبنای آشکارسازی گاز قرار می گیرد [۴]. با وجود تنوع زیاد حسگرهای گاز مبتنی بر اکسید فلزی محققان همچنان به جستجوی مواد حسگر گازی موثرتر با حساسیت بالا، زمان واکنش سریع و گزینش پذیری برای تشخیص گازها در غلظت های پایین تر می پردازند.

اکسیدهای فلزی نانوساختار سه تایی هنگام قرار گرفتن در معرض گازهای اکسنده و کاهنده، واکنش های قابل توجهی نشان می دهند. به عنوان مثال، منگنات روی  $(ZnMn_2O_4)$  با ساختار اسپینل مکعبی به دلیل هزینه پایین و سازگاری با محیط زیست، به طور گسترده ای به عنوان الکتروود در باتری های لیتیوم-یونی کاربرد دارد. همچنین، منگنات روی به علت داشتن خواص مناسب ساختاری، فیزیکی و شیمیایی، در ابرخازن ها و ترمیستورها استفاده می شود و فعالیت کاتالیزوری قوی دارد. بنابراین به نظر می رسد می تواند گزینه مناسبی به عنوان یک حسگر گاز باشد [۵]. پابلو موران لازارو و همکاران نانوذرات  $ZnMn_2O_4$  را از طریق یک مسیر کلوئیدی ساده و ارزان به کمک مایکروویو سنتز کردند. آزمایش های سنجش با قرار دادن حسگر در معرض غلظت های مختلف پروپان و مونوکسید کربن در محدوده دمایی ۱۰۰ تا  $300^\circ C$  درجه سانتی گراد انجام گرفت. اندازه گیری های انجام شده در دمای عملیاتی  $300^\circ C$  پاسخ خوبی به ۵۰۰ ppm پروپان و ۳۰۰ ppm مونوکسید کربن نشان داد [۵]. مینگانگ ژائو و همکاران یک روش رشد یافته در محل را برای ساخت معماری سلسله مراتبی سه بعدی  $ZnMn_2O_4$  نشان دادند. حسگر زیستی ساخته شده پاسخ سریع، حساسیت و پایداری بالایی را نسبت به گلوکز نشان داد. این ساختار برای جمع آوری بیومولکول ها در حسگرهای زیستی مناسب است. عملکرد بهبود یافته حسگر با تثبیت گلوکز اکسیداز (Gox) در این ساختار حاصل شد. حسگر دارای سرعت پاسخ ۲ ثانیه بود و کمترین حد تشخیص ۱۰ میکرومولار داشت [۶].

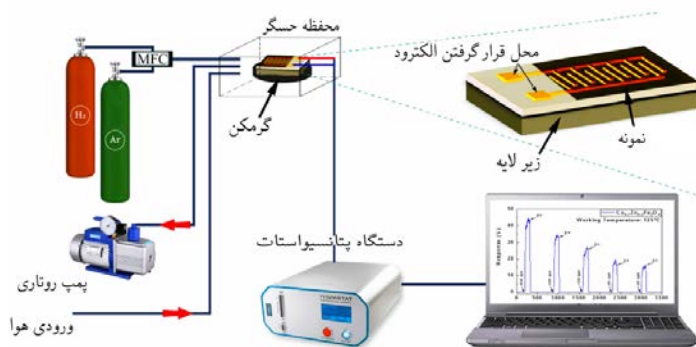
در این مقاله با هدف دستیابی به مورفولوژی و ساختار بهینه  $ZnMn_2O_4$  به بررسی رفتار حسگری گاز  $NO_2$  در دماهای مختلف پرداخته شده و پارامترهای حسگری مانند زمان پاسخ، زمان بازیابی و پایداری سنجیده می شود.

## ۲- مواد و روش ها



شکل ۲. الف) الگوی XRD نانوذرات  $ZnMn_2O_4$ ، ب) و ج) تصاویر SEM نانوذرات  $ZnMn_2O_4$

انجام شد. تصاویر SEM نمونه ها در شکل ۲ ب و ج آورده شده است که تحت دو بزرگ نمایی گرفته شده است. تصاویر نشان می دهد که مورفولوژی ذرات به صورت نانو صفحات با ضخامت میانگین ۳۰ nm بوده و توزیع آن ها یکنواخت و متراکم است. همچنین، تصاویر SEM نشان می دهد ریز حفره هایی بر روی سطح



شکل ۱. نحوه چیدمان سنجش حسگری گاز

پتانسیواستات مدل Ivium که ساخت کشور هلند است، استفاده شده است. نسبت مقاومت ها ( $\frac{R_a}{R_g}$ ) به عنوان پاسخ حسگر در نظر گرفته شده است که  $R_a$  مقاومت حسگر در هوا و  $R_g$  مقاومت در گاز هدف است. زمان های پاسخ و بازیابی به عنوان شاخص های سرعت عملکرد حسگر در نظر گرفته می شوند. زمان پاسخ بیانگر مدت زمان رسیدن حسگر به ۹۰ درصد از حداکثر تغییرات مقاومت در معرض گاز و زمان بازیابی نشان دهنده مدت بازگشت ۹۰ درصدی مقاومت به حالت اولیه پس از خارج شدن از معرض گاز است [۸]. خواص حسگری نمونه در دماهای  $150^\circ C$ ،  $200^\circ C$ ،  $250^\circ C$ ،  $300^\circ C$ ،  $350^\circ C$  و  $375^\circ C$  در رطوبت ثابت در ۰/۵ درصد گاز  $NO_2$  به صورت دینامیک بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی

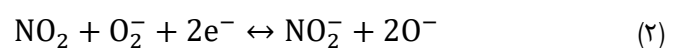
پس از ساخت نانوذرات، از مقداری پودر به دست آمده برای مشخصه یابی پراش پرتو X استفاده شد. در شکل ۲ الف الگوی پراش پرتو X نمونه آورده شده است. صفحات بلوری در ساختارها مورد تأیید است که نشان دهنده ساختار اسپینلی مکعبی است و با نمونه استاندارد (JCPDS No. 77 – 0470) مطابقت دارد [۹]. تمام پیک های الگو را می توان به  $ZnMn_2O_4$  خالص بدون هیچ فاز ناخالصی نسبت داد. پارامترهای شبکه محاسبه شده برای  $ZnMn_2O_4$ ،  $a=5/723.03 \text{ \AA}$  و  $c=9/249.85 \text{ \AA}$  است. پیک های پراش نشان می دهد که یون های  $Zn^{2+}$  با موفقیت مکان های چهاروجهی را اشغال کرده اند. به منظور بررسی ریخت شناسی سطح نمونه ها و اندازه ی ذرات، مشخصه یابی SEM بر روی نمونه ها

نانو صفحات وجود دارد که مکان های فعالی را برای واکنش با مولکول های گاز هدف فراهم می کند.

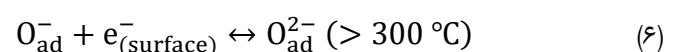
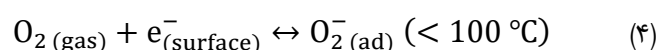
### ۲-۳- مکانیسم حسگر گاز $ZnMn_2O_4$

مکانیسم سنجش در حسگر گاز مبتنی بر مگنایت روی را می توان به شرح زیر توضیح داد. در اکثر حسگرهای اکسید نیمه رسانا، سنجش گاز بر اساس پدیده تغییر رسانایی یا مقاومت الکتریکی ماده به دلیل برهمکنش بین گاز هدف و ماده صورت می گیرد.

زمانی که حسگر در معرض هوا قرار می گیرد، مولکول های اکسیژن روی سطح ماده جذب شده و با الکترون ها واکنش داده و گونه های اکسیژن  $O_2^-$ ،  $O_2^{2-}$  و  $O^-$  تولید می شوند. سپس لایه بار فضایی روی سطح ماده حسگر تشکیل می شود و از آنجایی که  $ZnMn_2O_4$  یک نیمه رسانای نوع P است [۱۰] و حامل های بار اکثریت حفره ها هستند، با تشکیل لایه بار فضایی، تعداد حفره ها بیشتر شده و رسانایی افزایش می یابد و مقاومت حسگر کاهش می یابد. هنگامی که سطح ماده در معرض گاز  $NO_2$  قرار می گیرد، با گاز  $NO_2$  واکنش می دهد که باعث افزایش غلظت الکترون در نزدیکی سطح مگنایت روی و در نتیجه کاهش بیشتر مقاومت می شود.  $NO_2$  جذب شده مطابق با فرآیند برگشت پذیر زیر به عنوان یک پذیرنده الکترون عمل می کند [۲]:



دمای عملکرد یک حسگر گاز حساسیت آن را تعیین می کند. به طور کلی دمای کار حسگرهای اکسید فلزی در محدوده ۲۵ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد است. در این محدوده دمایی، تشکیل یون های اکسیژن جذب شده به تغییرات دما در اندازه گیری های سنجش گاز بستگی دارد. با توجه به دمای کار، هرکدام از واکنش های زیر ممکن است انجام شوند:



زیرنویس های "gas" و "ad" به ترتیب اکسیژن گازی و جذب

شده است [۱۱].

نمودار شکل ۳ الف رفتار مقاومت در حضور و عدم حضور گاز را نشان می دهد و طبق شکل ۳ ب زمان پاسخ حسگر ۲۰۹ s و زمان بازیابی آن ۳۹/۵ s است. منحنی شکل ۳ ج و د پاسخ نمونه ی مگنایت روی بر حسب زمان را برای تشخیص ۰/۵ درصد گاز  $NO_2$  در دماهای کاری مختلف نشان می دهد. با توجه به انتظار ما از رفتار نیمه رسانای نوع P در برابر گاز اکسند  $NO_2$ ، هنگامی که حسگر در برابر گاز هدف قرار می گرد، مقاومت آن کاهش می یابد و با حذف گاز هدف مقاومت به حالت اولیه خود بازمی گردد. در دماهای پایین تر از  $300^\circ\text{C}$ ، پاسخ حسگر کم بوده است.

با افزایش دما تا  $300^\circ\text{C}$ ، میزان پاسخ افزایش یافته که احتمالاً به دلیل افزایش جذب سطحی مولکول های نیتروژن دی اکسید و واکنش بیشتر آن ها با اکسیژن های جذب شده روی سطح بوده است. اما با افزایش بیشتر دما از ۳۰۰ درجه سانتی گراد، پاسخ کاهش یافته که می تواند به دلیل کاهش اکسیژن های جذب شده، جدا شدن برخی اکسیژن ها از سطح، تغییر نوع یون های اکسیژن و عدم تمایل مولکول های گاز به واکنش در دماهای بالاتر به دلیل حرکت کاتوره ای آن ها باشد [۱۲].

نتایج اولیه نشان می دهد که مگنایت روی نسبت به اکسیدهای فلزی دیگر پاسخ کمتر و زمان پاسخ و بازیابی بیشتری دارد؛ اما با آرایش بهینه و استفاده از کاتالیست های مناسب می توان این ضعف را کاهش داد. به نظر می رسد جذاب ترین ویژگی مگنایت روی نسبت به سایر اکسیدهای فلزی، ترکیب شیمیایی و ساختار منحصر به فرد آن است. امکان ترکیب کاتیون های مختلف فلزی در ساختار اسپینلی، فرصت های جدیدی را برای طراحی موادی حساس تر در سنجش های حسگری فراهم می آورد.

### ۴- نتیجه گیری

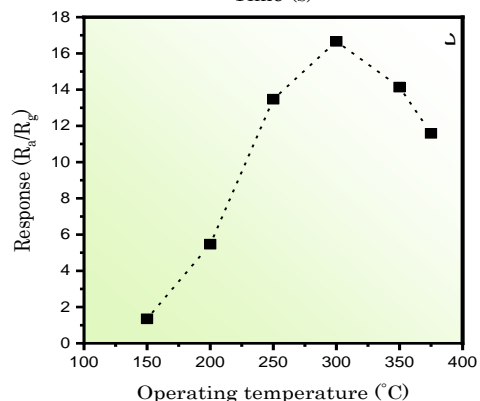
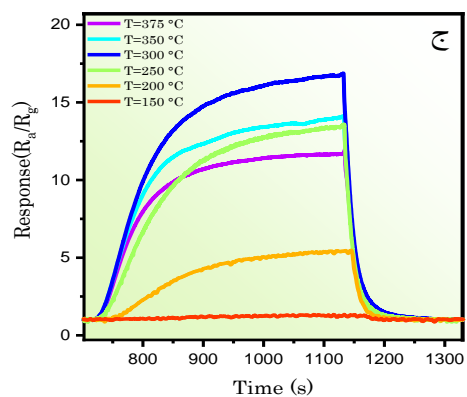
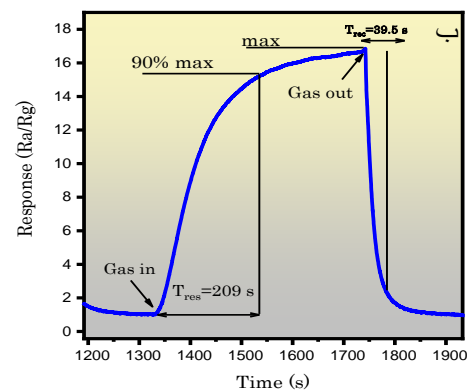
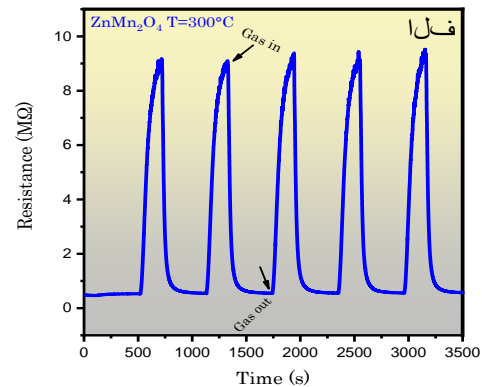
در این پژوهش، نانو صفحات  $ZnMn_2O_4$  با موفقیت از طریق روش هم رسوبی ساخته شد. حسگر  $ZnMn_2O_4$  پاسخ ۱۶/۷  $\frac{R_a}{R_g}$  به ۰/۵ درصد گاز  $NO_2$  در دمای بهینه  $300^\circ\text{C}$  نشان داد. همچنین این حسگر پایداری خوبی از خود نشان داد. این مطالعه، پتانسیل بالقوه اکسید اسپینل حاوی مگنیز را به عنوان ماده پیشرفته و حساس به گازها، از طریق جایگزینی مؤثر کاتیون ها تأیید می کند.



از همکاری صمیمانه خانم‌ها مینا جولایی و مهسا عقیلی در آزمایشگاه تحقیقاتی ماده چگال دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان تشکر می شود.

### مراجع

1. S.W. Lee, et al., Sens. Actuators B. Chem., 255, 1788(2018).
2. S. Shendage, et al., Sens. Actuators B. Chem., 240, 426(2017).
3. D.Y. Nadargi, et al., J. Mater. Sci., 58, 559(2023).
4. A. Šutka, K.A. Gross, Sens. Actuators B. Chem., 222, 95(2016).
5. J.P. Morán-Lázaro, et al., Sensors, 18, 701(2018)
6. M. Zhao, et al., Ceram. Int., 42, 16349(2016).
7. M. Zhao, et al., Biosens. Bioelectron., 61, 443(2014).
8. M. Nemufulwi, H. Swart, W. Mdlalose, G. Mhlongo, Appl. Surf. Sci., 508, 144863(2020).
9. N.M. Juibari, A. Eslami, J. Therm. Anal. Calorim., 128, 115(2017).
10. Z. Azmoodeh, H.M. Moghaddam, S. Nasirian, Int. J. Hydrogen Energy., 47, 29971(2022).
11. T. Zhou, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces., 11, 28023(2019).
12. C. Wang, et al., Sensors, 10, 2088(2010).



شکل ۳. الف) مقاومت بر حسب زمان حسگر  $ZnMn_2O_4$  در دمای  $300^\circ C$  در ۵ سیکل، ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی، ج) و د) منحنی پاسخ در دماهای مختلف

### سپاسگزاری

# Fabrication of NO<sub>2</sub> gas sensor structure based on ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

M. Mojiri Andani\*, P. Kameli, S. Salari, M. Ranjbar

Experimental condensed matter physics research group, Department of. Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

**Abstract:** NO<sub>2</sub> as a toxic gas in the environment and industry, is abundantly produced and needs to be detected. In this research, the measurement of NO<sub>2</sub> gas using ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles made through a simple co-precipitation, process has been investigated. The structure and surface morphology of the prepared samples have been analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The X-ray diffraction spectrum shows that the structure of the sample is well formed without impurities. Electron microscope images show that the nanoparticles are formed as nanoplates with an average thickness of 30 nm. Gas sensing measurements were performed by exposing the sensor to %0.5 of NO<sub>2</sub> gas at temperatures between 150 °C and 375 °C. The measurements made in terms of temperature showed the maximum response at the temperature of 300 °C, to %0.5 of NO<sub>2</sub> gas. Also, the ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sensor showed a repeatable and stable electrical signal. Therefore, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles have a promising potential in the field of gas sensors.

**Keywords:** Co-precipitation, Gas sensor, Morphology, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

# مدل سازی چگالی حامل های بار در سلول خورشیدی نانوساختاری حالت جامد حساس شده با رنگدانه

تهمینه جلالی<sup>۱\*</sup>، مرتضی صادقی<sup>۱</sup> و شهریار عصفوری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه فیزیک دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

<sup>۲</sup>گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

**چکیده:** سلول های خورشیدی حساس شده با رنگدانه نسل جدیدتری از سلول های خورشیدی هستند که اگرچه بازده پایین تری نسبت به سلول های سیلیکونی دارند، اما پتانسیل بالایی برای بازده بیشتر دارند و چون از نظر اقتصادی صرفه بهتری دارند، اگر بازده و پایداری آنها افزایش یابد می توانند جایگزین سلول های خورشیدی سیلیکونی در بازار شوند. طراحی و توسعه روزافزون سلول های خورشیدی تنها محدود به کارهای تجربی و آزمایشگاهی نبوده، بلکه مدلسازی های عددی نیز در این امر دخیل بوده است. هدف از انجام این تحقیق طراحی و مدل سازی عددی سلول های خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه بر پایه لایه نانوساختار نیم رسانا با گاف نواری عریض (دی-اکسید تیتانیوم) و همچنین اکسید روی به عنوان انتقال دهنده الکترون و رنگدانه N719 به عنوان لایه جاذب و همچنین PEDOT:PSS و P3HT به عنوان ماده انتقال دهنده حفره است. در این پژوهش از نرم افزار کامسول برای طراحی سلول خورشیدی استفاده و مشخصه های جریان-ولتاژ و همچنین جذب اپتیکی سلول محاسبه شده است که با داده های تجربی مطابقت خوبی دارد.

**واژگان کلیدی:** چگالی حامل بار، نانوساختار، سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه، سلول خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه

[jalali@pgu.ac.ir](mailto:jalali@pgu.ac.ir)

بکرل فیزیکدان فرانسوی در سال ۱۸۳۹ میلادی نسبت داده شده است [۴]. اما در سال ۱۸۸۳ اولین سلول خورشیدی نیم رسانا، توسط فریتس از نیم رسانای سلنیوم ساخته شد که با بازدهی ۱٪، نور را به جریان الکتریکی تبدیل می کرد. در سال ۱۹۴۶ راسل اهل سلول خورشیدی سیلیکونی را اختراع کرد و در سال ۱۹۵۴ نخستین سلول خورشیدی با استفاده از سیلیکون بلوری با قابلیت تبدیل واقعی انرژی خورشید به الکتریسیته با بازده ۵/۴٪ در آزمایشگاه بل ساخته شد. سلول های خورشیدی با فناوری لایه های نازک یا همان نسل دوم سلول های خورشیدی، بر اساس لایه نشانی نیم رساناها بر روی زیر لایه شیشه ای، فلزی یا پلیمری

## ۱- مقدمه

یکی از منابع انرژی تجدیدپذیر که مزایای بسیاری همچون ارزان بودن و سازگاری با محیط زیست دارد، استفاده از انرژی خورشید از طریق سلول های خورشیدی می باشد. برای درک بهتر مزایای انرژی خورشید، می توان این را در نظر داشت که با هر ساعت تابش خورشید بر زمین، انرژی مورد نیاز بشر به مدت یکسال فراهم می شود [۱-۳]. سلول های خورشیدی طبق فرآیند اثر فوتوولتائیک، تابش نور خورشید را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند. کشف پدیده فوتوولتائیک به ادموند

با ضخامت‌های در حدود نانومتر می‌باشند [۵-۷]. نسل دوم سلول‌های خورشیدی یکی از دستاوردهای بشر در سال‌های ۱۹۸۰ تا ۱۹۸۲ بوده است که اولین بار توسط بویینگ معرفی شدند. بازدهی سلول‌های خورشیدی لایه نازک طی این دو سال از ۷/۵٪ به ۱۰٪ رسید. سرانجام اولین سلول خورشیدی لایه نازک با نام تجاری  $\text{Cu (In, Ga)Se}_2$  در سال ۱۹۹۸ تولید شد [۸-۱۰]. سلول‌های خورشیدی مبتنی بر مواد آلی اولین بار در سال ۱۹۵۹ با ساختاری از یک ماده آلی ساندویچ شده بین دو الکتروود، توسط کالمن کشف شدند. در سال ۱۹۸۸ اولین سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه توسط مایکل گراتزل و همکاران ساخته شد. این سلول از یک نوع رنگدانه آلی طبیعی یا صنعتی در داخل استفاده می‌کند [۱۱-۱۳]. این نوع سلول‌ها نسل سوم سلول‌های خورشیدی نامیده شدند و شامل سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه‌های طبیعی، سلول‌های خورشیدی پلیمری، سلول‌های خورشیدی نانو بلوری و سلول‌های خورشیدی هیبریدی می‌باشند. سلول‌های خورشیدی بر پایه‌ی پروسکایت هالید آلی-معدنی، به این دسته تعلق دارند. بازده سلول‌های خورشیدی این مواد در شرایط آزمایشگاهی از ۸٪ در سال ۲۰۰۹ به ۹٪ در سال ۲۰۱۴ و سپس به ۲۲/۱٪ در سال ۲۰۱۶ رسید [۱۴-۱۷]. اگر چه سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه هزینه کمتر و روش ساخت آسان‌تری نسبت به سلول‌های سیلیکونی داشتند ولی با توجه به برخی از موانع قابلیت استفاده در بازار را نداشتند. در سال ۱۹۹۱ گرتزل و همکاران این مشکل را با به کار بردن فوتو الکتروود  $\text{TiO}_2$  نانو ساختاری متخلخل حل کردند. تحقیقات اولیه در سال‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۹۰ بر روی نیم‌رساناهای تک بلوری یا چندبلوری بود که جذب رنگدانه زیادی نداشته و میزان جمع‌آوری نور پایینی داشتند [۱۸]. در نتیجه بازده تبدیل فوتون به جریان در این سلولها بسیار کم بود. به منظور افزایش بازده جمع‌آوری نور در سلول‌های خورشیدی فوتو الکتروشیمیایی (LHE) دو رهیافت به کار گرفته شد. این رهیافت‌ها مبتنی بر افزایش سطح مؤثر الکتروود  $\text{TiO}_2$  و همچنین استفاده از رنگدانه‌های با بازده جذب نور وسیع تر بود. بنابراین بیشترین بهبود در عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه با ساخت فوتوالکتروود، شامل لایه متخلخل نانو

ساختاری  $\text{TiO}_2$  که سطح زیادی را برای جذب مولکول‌های رنگدانه فراهم می‌کند و همین طور استفاده از رنگدانه حاوی کمپلکس‌های فلز روتنیوم که ناحیه نور مرئی و نزدیک مادون قرمز (۴۰۰-۸۰۰nm) را جذب می‌کند به وجود آمد [۱۹]. در سال ۲۰۱۴ روری ارگونگ<sup>۲</sup> و همکاران یک مدل‌سازی عددی از سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه بر پایه  $\text{TiO}_2$  طراحی کردند که اجازه می‌دهد تا تئوری مشخصه‌ی جریان-ولتاژ ساخته شده، پارامترهای فوتوولتاییک آن تعیین شده و اطلاعات مهمی در خصوص عوامل اصلی مؤثر بر عملکرد سلول بدست آید. برای مدل‌سازی سلول خورشیدی یک معادله دیفرانسیل پیوستگی یک بعدی مطرح شده است که انتقال بار را در این ساختار توضیح می‌دهد. نتایج شبیه‌سازی اجازه می‌دهد تا قطر بهینه  $\text{TiO}_2$  مشخص شود [۲۰]. منگ نی<sup>۳</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۶ یک مدل تئوری بر پایه اجماع دو مدل سد شوتکی<sup>۴</sup> و مدل پخش الکترون<sup>۵</sup> بسط داده شده را برای مشخص شدن تأثیر فصل مشترک  $\text{TCO/TiO}_2$  بر روی نمودار مشخصه جریان-ولتاژ در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه بررسی کردند. تئوری انتشار حرارتی<sup>۶</sup> به طور مناسب برای توجیه انتقال الکترون از فصل مشترک  $\text{TCO/TiO}_2$  به کار برده شده است. اگر ارتفاع سد شوتکی به کمترین مقدار خود کاهش یابد تغییرات بیشینه توان خروجی در سلول ناچیز خواهد بود. این مدل تئوری می‌تواند برای تسهیل در انتخاب ماده TCO مناسب در طراحی سلول برای پرهیز از مضرات تأثیر فصل مشترک  $\text{TCO/TiO}_2$  به کار برده شود [۲۱]. در سال ۲۰۱۱ یک مدل‌سازی ناپایا از سلول‌های خورشیدی که واکنش‌های الکتروشیمیایی درون سلول را توصیف می‌کند ارائه شد. متغیرهای بدست آمده، پتانسیل و غلظت یون‌های مختلف هستند که می‌توانند برای تعیین نمودار مشخصه جریان-ولتاژ سلول استفاده شوند. این معادلات در قالب دو بعدی با استفاده از نرم افزار کامسول<sup>۸</sup> حل شده‌اند. این مدل تأثیرات لبه در جایی که الکتروود مقابل از فوتو الکتروود بزرگتر است را مورد

<sup>2</sup> Ruri Agung

<sup>3</sup> Meng Ni

<sup>4</sup> Schottky barrier model

<sup>5</sup> Electron diffusion model

<sup>6</sup> Thermionic-emission

<sup>7</sup> Transparent Conductive Oxide

<sup>8</sup> Comsol software

<sup>1</sup> Light Harvesting Efficiency

بررسی قرار داده است. نشان داده شده است که هندسه‌ی سلول تأثیرات معناداری بر روی غلظت یون‌های مختلف در ناحیه فعال و زمان رسیدن به حالت پایا دارد [۲۲].

در سال ۲۰۲۰ بنجامین کی کوریر<sup>۱</sup> و همکاران شبیه‌سازی عددی یک مدل جدید سلول خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه را ارائه کردند. سلول متشکل از لایه‌های حالت جامد با پیکربندی FTO/PC61BM/N719/CuSCN/Au با استفاده از نرم افزار شبیه‌ساز ظرفیت سلول خورشیدی یک بعدی (SCAPS-1D) مدل شد [۲۳]. سپس مطالعه عددی سلول خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه (DSSC) با دید مس (I) به عنوان لایه انتقال حفره با استفاده از این نرم‌افزار شبیه‌سازی شد و چندین پارامتر کلیدی از قبیل ضخامت لایه، غلظت آلیش، دمای کار، و نقص رابط برای بدست آوردن بالاترین بازده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [۲۴].

در این تحقیق به بررسی عملکرد سلول خورشیدی نانوساختاری حالت جامد حساس شده با رنگدانه پرداخته می‌شود. در مرحله بعد، عملکرد این سلول‌ها و اجزای آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس، معادلات حاکم بر مسئله مورد بررسی قرار می‌گیرد و چیدمان شبیه‌سازی در کامپوس معرفی می‌شود. در نهایت بحث و بررسی ساختارهای مورد مطالعه و مقایسه آنها ارائه می‌شوند. در انتها نتیجه‌گیری نهایی ارائه می‌شود.

بنابراین در ابتدا لازم است توضیحاتی در رابطه با نحوه عملکرد سلول خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه آورده شود. در سلول‌های خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه به جای استفاده از الکترولیت‌های مایع از مواد هادی حفره استفاده می‌شود. ماده هادی حفره از مولکول‌های کوچک با گاف انرژی بزرگ مانند اسپایرو-امتاد تشکیل شده است [۲۵]. از آنجایی که p3ht و pedot پلیمرهای نیمه‌هادی مانند در این نوع سلول‌های خورشیدی از الکترولیت‌های مایع خورنده استفاده نمی‌شود، فرایندهای بستن سلول ساده‌تر است و انتظار می‌رود این نوع سلول‌های خورشیدی از لحاظ تجاری گزینه مناسب‌تری باشند. تاکنون بیشترین مقدار ولتاژ مدار باز (بیشتر از ۱ ولت) از

سلول‌های خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه با الکترولیت‌های بر پایه مولکول‌های کوچک حاصل شده است. در یک سلول خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه انتقال حفره مستقیماً از رنگدانه اکسید شده صورت می‌گیرد. حفره از بالاترین تراز اشغال شده الکترولیت جامد عبور کرده و به الکترو د شمارنده منتقل می‌شود. احیای مجدد رنگدانه به طور معمول از مرتبه ۱۰ تا چند صد پیکو ثانیه است. این مقدار چندین برابر سریع‌تر از احیای مجدد رنگدانه در الکترولیت‌های بر پایه یدید-تری دید است. نرخ بالای باز ترکیب الکترون‌ها و نیز دشواری نفوذ الکترولیت جامد در الکترودهای ضخیم سبب شده است که سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه بر پایه الکترولیت‌های جامد در ضخامت‌های چند میکرونی و نازک‌تر از حد معمول بهتر کار کنند. چالش بزرگتری که این نوع سلول‌ها با آن روبرو هستند این است که ضخامت کمتر فوتون‌اند در این سلول‌ها سبب می‌شود تا نور به طور کامل جذب نشود و این امر منجر به کاهش بازده کوانتومی داخلی و نیز چگالی جریان کمتر در مقایسه با سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه با الکترولیت مایع می‌شود. عوامل زیادی وجود دارند که می‌توانند بر باز ترکیب الکترون‌های تراز هدایت اکسید تیتانیوم و حفره‌های موجود در الکترولیت‌های حفره تأثیر گذار باشند. نرخ باز ترکیب الکترون‌ها در الکترولیت‌های جامد معمولاً چند مرتبه سریع‌تر از الکترولیت‌های مایع بر پایه یدید-تری دید است. باز ترکیب در سلول‌های خورشیدی جامد با مهندسی سطح اکسید تیتانیوم و مخلوط کردن الکترولیت با افزودن به الکترولیت عموماً p های یونی اصلاح می‌شود. افزودن ناخالصی‌ها می‌تواند سبب افزایش ولتاژ مدار باز و ضریب پرتشدگی الکترولیت شود. الکترولیت‌های جامد انتقال دهنده حفره معمولاً با روش‌های بر پایه حلال لایه نشانی می‌شوند. لایه‌های مورد استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه را می‌توان به پنج گروه شیشه رسانای شفاف، لایه انتقال دهنده الکترون، لایه جاذب نور، لایه انتقال دهنده حفره و الکترو د فلزی تقسیم‌بندی نمود که نحوه قرار گیری هر یک از آنها در شکل ۱ نشان داده شده است [۲۶-۲۹].

در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، معمولاً از شیشه پوشش داده شده با یک لایه نازک اکسیدی شفاف و رسانا (TCO) به عنوان زیر لایه استفاده می‌شود. این لایه دارای انرژی گاف نواری پهنی

<sup>1</sup> Benjamin K. Korir

<sup>2</sup> Spiro-OMeTAD



شکل ۱. لایه‌های سلول خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه

می‌باشد تا فوتون‌های تابیده بدون جذب در این لایه به داخل سلول خورشیدی وارد شوند و به لایه فعال برسند [۳۱]. لایه انتقال دهنده الکترون یا ETL<sup>۱</sup> باید دارای تابع کار مناسب، هدایت بالا و نرخ بازترکیب پایین بر روی سطح باشد. ETL شامل لایه فشرده (سدی) و لایه مزومتخلخل  $TiO_2$  است. وظیفه لایه فشرده، پوشش دهی سطح  $FTO^2$  است تا مانع از بازگشت الکترون از  $FTO$  به لایه انتقال دهنده حفره و بازترکیب الکترون و حفره موجود در  $HTL^3$  شود. لایه مزومتخلخل  $TiO_2$  حاوی نانوذرات ۲۰ نانومتری است که مسیری برای ترابرد الکترون به TCO است. این لایه به دلیل سطح ویژه بالایی که دارد سبب می‌شود که ماده جذب کننده نور به میزان قابل توجهی روی این لایه قرار بگیرد [۳۲]. لایه جاذب نور متشکل از ماده آلی یا معدنی یا ترکیبی از آلی-معدنی است که باید انرژی گاف نواری مناسب داشته باشد تا فوتون‌های گسترده وسیعی از طیف خورشید را جذب کند. ضریب جذب نوری بالا، بازده کوانتومی بالا برای حامل‌های برانگیخته شده، طول نفوذ بیشتر حامل‌های بار و سرعت بازترکیب پایین از دیگر ویژگی‌های این لایه است. لایه بعدی، لایه انتقال دهنده حفره یا HTL است که بایستی تراز انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی دارای الکترون مربوط به ماده انتقال دهنده حفره، با انرژی نوار ظرفیت پروسکایت تطابق داشته باشد. تحرک‌پذیری مناسب برای حفره و پایداری حرارتی و فوتوشیمیایی نیز از دیگر ویژگی‌های HTL است. ضخامت HTL را ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر انتخاب می‌کنند تا مانع تماس مستقیم پروسکایت و الکتروود فلزی شود و در نتیجه بازترکیب بار را به حداقل برساند [۲۹].

بهترین و متداول‌ترین ماده مورد استفاده به عنوان HTL، اسپایرو-امتاد است. حلالیت، پتانسیل یونیزاسیون و شفاف بودن در محدوده طیف مرئی از ویژگی‌های این ترکیب پلیمری است که باعث می‌شود گزینه مناسبی باشد. از پلی‌تری‌آریل‌آمین<sup>۴</sup> و کمپلکس پلیمر پلی (۳ و ۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) با پلی (استایرن سولفونات)<sup>۵</sup> نیز می‌توان به عنوان HTL استفاده کرد [۳۳]. پلی‌تری‌آریل‌آمین همچنین به عنوان الکتروولیت جامد در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی استفاده می‌شود. این ترکیب قابلیت انحلال در حلال‌های آلی از جمله کلروبنزن و تولوئن را دارد. امروزه ایده‌های جدید و روش‌های متنوعی به منظور ساخت سلول‌های خورشیدی با بازدهی بالا به کار گرفته شده و مورد توجه بسیاری از محققین است. کیفیت و خلوص مواد اولیه، روش‌های لایه نشانی مناسب، ضخامت لایه‌ها و استفاده از حلال‌های بدون آب از جمله مواردی هستند که در بدست آوردن بازده بالا و سایر نتایج مطلوب سلول‌های ساخته شده تأثیر بسزایی دارند [۳۴-۳۶]. آخرین لایه، معمولاً یک لایه فلزی با هدایت بالا و از جنس طلا یا نقره است. ضخامت این لایه معمولاً بیشتر از ۵۰ نانومتر است و گاهی اوقات برای دستیابی به اتصال بهتر یک لایه نقره بر روی طلا نشاند می‌شود [۳۲].

## ۲- معادلات حاکم و چیدمان شبیه‌سازی سلول خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه

### ۲-۱- معادلات حاکم بر مسئله

هنگامی که برای تشکیل ساختار بلوری، الکترون‌ها به هم نزدیک می‌شوند، سطوح انرژی به صورت مجزا شکافته می‌شوند. بین این دو نوار یک فاصله‌ی انرژی به نام گاف نواری  $E_g$  وجود دارد، که پارامتری مهم در سلول‌های خورشیدی است. تعداد الکترون‌های نوار هدایت در واحد حجم را با  $n$  و تعداد حفره‌های نوار ظرفیت در واحد حجم را با  $p$  نمایش می‌دهند (معادلات ۱ و ۲).

$$n = N_c e^{\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \quad (1)$$

$$p = N_v e^{\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \quad (2)$$

<sup>۴</sup> PTTA

<sup>۵</sup> PSS:PEDOT

<sup>۱</sup> Electron Transport Layers

<sup>۲</sup> Fluorine-doped Tin Oxide

<sup>۳</sup> Hole Transport Layer

پدیده‌های جریان سوق، جریان پخش، تولید و بازترکیب به صورت همزمان صورت می‌گیرند. برای ارتباط بین این پدیده‌ها در یک بعد، افزایش خالص الکترون‌ها در واحد زمان در این حجم از جمع روی جریان خالص ورودی به آن و تولید حامل بدست می‌آید:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} Adx = \left[ \frac{J_n(x)A}{-q} - \frac{J_n(x+dx)A}{-q} \right] + (G_n - R_n)Adx \quad (8)$$

که  $G_n$  و  $R_n$  به ترتیب آهنگ‌های تولید و بازترکیب در نظر گرفته شده‌اند. معادله پیوستگی برای الکترون‌ها در نیمرسانای نوع p عبارت است از:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + (G_n - R_n) \quad (9)$$

که  $I_p$  چگالی جریان حفره و  $G_p$  و  $R_p$  به ترتیب سرعت تولید و بازترکیب حفره‌ها هستند. با جایگذاری عبارت جریان با معادله‌های مربوط به جریان سوق و جریان پخش، معادله پیوستگی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = n_p \mu_n \frac{\partial E}{\partial x} + \mu_n E \frac{\partial n_p}{\partial x} + D_n \frac{\partial^2 n_p}{\partial x^2} + G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} \quad (10)$$

علاوه بر معادله پیوستگی، معادله‌ی پواسون نیز باید برقرار باشد، که به صورت زیر است:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{\rho_s}{\varepsilon_s} \quad (11)$$

که در آن  $\varepsilon_s$  ضریب گذردهی نارسانایی نیمرسانا و  $\rho_s$  چگالی بار فضایی است که از حاصل جمع جبری چگالی‌های حامل بار و تراکم ناخالصی یونیده به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\rho_s = q(p - n + N_D^+ + N_A^-) \quad (12)$$

به ترتیب چگالی الکترون‌های تعادلی در طرف n و p می‌باشند. اختلاف پتانسیل کل الکترواستاتیکی بین طرف p و n مناطق خنثی در تعادل گرمایی را سد پتانسیل،  $V_{bi}$  می‌گویند و برابر است با:

$$V_{bi} = \psi_n - \psi_p = \frac{KT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} = \frac{KT}{q} \ln \frac{n_{n0} p_{p0}}{n_i^2} = \frac{KT}{q} \ln \frac{n_{n0}}{p_{p0}} \quad (13)$$

که  $E_F$  انرژی سطح فرمی،  $K$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای مطلق و  $N_D$  و  $N_A$  چگالی مؤثر حالت‌های الکترون و حفره در نوار هدایت و ظرفیت هستند. زمانی که یک ولتاژ بایاس  $V_F$  با پایانه‌ی مثبت p و پایانه منفی n اعمال شده باشد، ولتاژ اعمالی پتانسیل الکترواستاتیکی را در سراسر ناحیه تهی کاهش می‌دهد. جریان سوق کاهش می‌یابد و انتشار الکترون‌ها و حفره‌ها به ترتیب از n به p و از p به n افزایش می‌یابد. وقتی یک ولتاژ بایاس معکوس  $V_R$  به پیوندگاه p-n اعمال شود، ولتاژ اعمال شده پتانسیل الکترواستاتیکی را در سراسر ناحیه تهی افزایش می‌دهد. بنابراین، جریان انتشار از بین می‌رود. مشخصه جریان ولتاژ اتصال p-n بدین صورت است:

$$I = I_0 e^{qV/KT} \quad (3)$$

جریان فوتوالکترون بستگی به کارایی نور خورشیدی فرودی، حمل و نقل حاملان بار و بازده مجموعه دارد. مجموع چگالی جریان ایجاد شده توسط میدان چگالی جریان سوق شناخته می‌شود که  $\sigma$  رسانندگی است و جریان سوق از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$I = J_n + J_p = (nq\mu_n + pq\mu_p)E = \sigma E \quad (4)$$

زمانی که اختلاف فضایی میان غلظت الکترون‌ها در نمونه نیمرسانا وجود دارد، الکترون‌ها از ناحیه‌ای با غلظت بالاتر به ناحیه‌ای با غلظت پایین‌تر حرکت می‌کنند. این جریان، جریان پخش نامیده می‌شود. در صورتی که غلظت الکترون با شیب یک بعدی در نظر گرفته شود، الکترون‌ها از راست به چپ شارش می‌یابند و سرعت انتشار الکترون در واحد سطح عبارت است از:

$$F = -D_n \frac{dn}{dx} \quad (5)$$

که  $D_n$  ضریب پخش الکترون نامیده می‌شود. بنابراین جریان پخش الکترون از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$I_n = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (6)$$

زمانی که میدان الکتریکی و شیب غلظت معلوم باشند مجموع چگالی جریان الکترون به صورت زیر بدست می‌آید:

$$I_n = nq\mu_n E + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (7)$$

<sup>1</sup> Built-in

جریان اتصال کوتاه قابل محاسبه می‌باشد و با رابطه (۲۰) بیان می‌شود و برای سلول ایده‌آل، ۱ می‌باشد:

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (20)$$

در رابطه بالا  $P_{MP} = I_{MP} \times V_{MP}$  است.

برای محاسبه بازدهی سلول خورشیدی از تعریف زیر استفاده می‌شود که  $P_{in}$  توان نور فرودی بر سلول است و در شرایط استاندارد تابش نور خورشید مقدار آن ۱۰۰ میلی وات بر سانتی متر مربع است:

$$PCE(\%) = \frac{P_{Max}}{P_{in}} = \frac{I_{MP} \times V_{MP}}{P_{in}} = FF \frac{I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad (21)$$

## ۲-۲- چیدمان شبیه‌سازی

کامسول برای شبیه‌سازی یک مدل جفت شده نوری-نیم‌رسانا دو مرحله‌ای استفاده می‌شود و نمودار جریان ولتاژ را ارائه می‌کند. مزیت شبیه‌سازی جفت شده این است که طراحی ۲ بعدی فوتوآند می‌تواند به طور مستقیم در مدل و اثرات تله گذاری نور گنجانده شود. علاوه بر این، شبکه‌های بدون ساختار در کامسول امکان مطالعه دامنه نسبتاً بزرگ (بیش از ۱۰ میکرومتر) در طول موج‌های مرئی را فراهم می‌کند. با توجه به دوره تناوب نانو ساختار، فضای شبیه‌سازی یک سلول واحد حاوی یک نانومیله واحد است. در مرحله اول، ماژول RF (حوزه فرکانس) برای مدل‌سازی پاسخ نوری در هر طول موج طیف خورشیدی (AM 1.5)، با تفکیک طیفی ۵ نانومتر استفاده می‌شود. پارامترهای ورودی برای مدل نوری، هندسه DSSC شامل ضخامت لایه  $TiO_2$ ، طول نانومیله ITO و فاصله و همچنین ضریب شکست اجزای مختلف است (شکل ۲).

ضخامت و ضریب شکست لایه  $TiO_2$  و لایه‌های دیگر، در جدول ۱ نشان داده شده است. از نتایج شبیه‌سازی نوری، می‌توان اثر فوتونیکی، حداکثر بازده و جذب لایه  $TiO_2$  فعال را مطالعه کرد. یک شرط مرزی پورت تعریف شده توسط کاربر برای راه اندازی یک موج صفحه با زاویه برخورد دلخواه، استفاده می‌شود.

که در آن از قانون بقای جرم استفاده می‌شود. از باز آرایش معادله بالا می‌توان دریافت:

$$n_{no} = n_{po} e^{\frac{qV_{bi}}{KT}} \quad (14)$$

وقتی بایاس مستقیم اعمال می‌شود، اختلاف پتانسیل الکترواستاتیکی به  $V_{bi} - V_F$  کاهش می‌یابد. اما وقتی بایاس وارون اعمال می‌شود، اختلاف پتانسیل الکترواستاتیکی به  $V_{bi} + V_F$  افزایش می‌یابد. بدین ترتیب معادله قبل به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$n_n = n_p e^{\frac{q(V_{bi}-V)}{KT}} \quad (15)$$

که در آن  $n_p$  و  $n_n$  به ترتیب چگالی‌های الکترون‌های غیرتعادلی در مرزهای ناحیه تهی در طرف p و n هستند. V برای بایاس مستقیم مثبت و برای بایاس وارون منفی می‌باشد. برای حالت تزریق پایین چگالی حامل اقلیت تزریق شده خیلی کوچک تر از چگالی حامل اکثریت است، بنابراین:  $n_n \cong n_{no}$ .

$$n_p = n_{po} e^{\frac{qV}{KT}} \quad (16)$$

این معادله چگالی حامل اقلیت در مرزها را نشان می‌دهد. این معادلات برای مشخصه‌های جریان-ولتاژ ایده‌آل مهم‌ترین شرایط مرزی می‌باشند. بنابراین، جریان پخش عبارت خواهد بود از:

$$J_p(x_n) = -qD_p \frac{dp_n}{dx} = \frac{qD_p p_{no}}{L_p} (e^{\frac{qV}{KT}} - 1) \quad (17)$$

در معادله ۱۷  $L_p$  برابر با  $\sqrt{D_p \tau_p}$  و نشان دهنده طول پخش حفره‌ها در ناحیه n است. جریان کل در سرتاسر قطعه ثابت است و برای ناحیه p خنثی روابط زیر حاکم خواهند بود:

$$n_p - n_{po} = n_{po} (e^{\frac{qV}{KT}} - 1) e^{-\frac{(x+x_n)}{L_p}} \quad (18)$$

$$J = J_p(x_n) + J_n(-x_p) = J_s (e^{\frac{qV}{KT}} - 1) \quad (19)$$

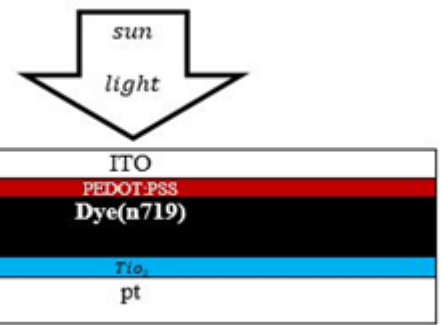
فاکتور پرشدگی، معیاری از رفتار مستطیل گونه نمودار جریان-ولتاژ است. هر چقدر این فاکتور به یک نزدیک تر باشد نشان دهنده عملکرد بهتر سلول است. فاکتور پرشدگی به صورت نسبت توان خروجی بیشینه سلول به حاصل ضرب ولتاژ مدار باز و



لایه‌های ITO/PEDOT:PSS/N719/TiO<sub>2</sub>/Pt سلول ۲، لایه‌ی انتقال دهنده‌ی حفره از PEDOT:PSS به P3HT تغییر داده شد و لایه‌های کلی به صورت ITO/P3HT/N719/TiO<sub>2</sub>/Pt است. در سلول ۳ لایه‌ی انتقال دهنده‌ی الکترون از TiO<sub>2</sub> به ZnO تغییر داده شد و لایه‌های کلی به صورت ITO/PEDOT:PSS/N719/ZnO/Pt طراحی شد. در سلول ۴ نیز برای بررسی تأثیر تغییر ضخامت لایه‌ها بر عملکرد سلول ضخامت لایه‌ی رنگدانه به نصف کاهش یافته است.

### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ مدل سلول‌های خورشیدی نمایش داده شده است. شبیه‌سازی در d مساوی ۲۰۰nm و ۳۰۰nm اجرا شد. مقادیر  $V$  و توان خروجی برای هر ضخامت فوتوآند و همچنین برای ضرایب جذب مختلف محاسبه شد. نمودارهای مربوطه رسم شد و کارایی سلول‌ها تعیین شد. شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب منحنی‌های توان و جریان-ولتاژ سلول‌های مدل شده از فوتوآند‌های ۲ بعدی ITO را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که نانوساختار دو بعدی جریان نوری را در حدود ۲۰٪ افزایش می‌دهد. در سلول ۱ ولتاژ مدار باز ۱/۸۷ ولت و جریان اتصال کوتاه ۱۷/۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع گزارش شده که بیشترین جریان و ولتاژ را در بین هر چهار سلول دارد. در سلول ۲، لایه انتقال دهنده حفره از PEDOT:PSS به P3HT تغییر داده شد که ولتاژ مدار باز ۱/۰۵ ولت و جریان اتصال کوتاه ۱۲/۷۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع



شکل ۲. لایه‌های سلول طراحی شده و نور فرودی

جدول ۱. داده‌های ورودی برای هندسه مدل و ضریب شکست هر لایه

ماده	ضخامت [μm]	ضریب شکست
TiO <sub>2</sub>	۰/۰۵	۲/۶۱۴۲
ITO	۰/۳	۱/۸۲۷۱
Pt	۰/۳	۱/۳۴
PEDOT:PSS	۰/۰۵	۱/۵۸۰۶
TiO <sub>2</sub> +Dye(N719)	۰/۵	۲/۱۳

شرایط مرزی به صورت  $kF_x = emw.k0 * Nk_x$  در صفحات  $x$  و  $kF_y = emw.k0 * Nk_y$  در صفحات  $y$  تعریف می‌شوند. توان ورودی در هر طول موج با طیف خورشیدی AM 1.5 مطابقت دارد. برای جذب تمام امواج منعکس شده و ارسالی با جهات مختلف، از فرمول زمینه و میدان پراکنده استفاده می‌شود. به‌طور خاص، میدان‌های نوری چندلایه‌های بی‌نهایت گسترش‌یافته ابتدا برای ارائه میدان‌های پس‌زمینه محاسبه می‌شوند و فرمول‌بندی میدان پراکنده در نظر گرفته می‌شوند. در جدول ۲ داده‌های ورودی ماژول نیم‌رسانا نشان داده شده است.

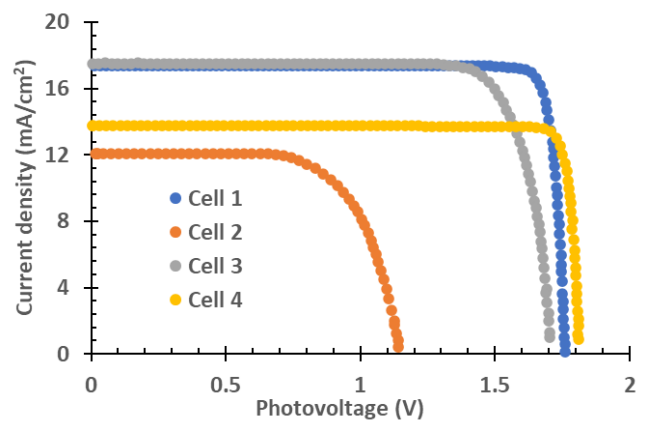
در این تحقیق چهار سلول مطابق شکل ۲ با ضخامت لایه‌های یکسان و جنس متفاوت مدل‌سازی شده است. سلول ۱ شامل

جدول ۲. پارامترهای مورد نیاز مواد TiO<sub>2</sub> و Dye(N719) و PEDOT

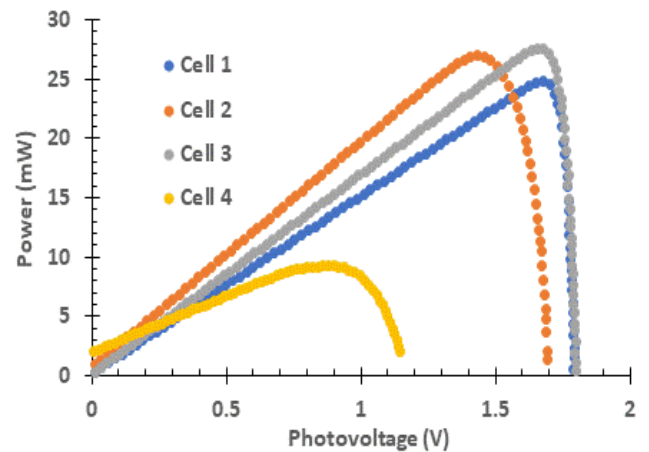
PEDOT:PSS	Dye(N719)	TiO <sub>2</sub>	پارامترها
100[cm <sup>2</sup> /(V*s)]	5[cm <sup>2</sup> /(V*s)]	30[cm <sup>2</sup> /(V*s)]	تحرك الکترون $\mu_n$
0.4[cm <sup>2</sup> /(V*s)]	5[cm <sup>2</sup> /(V*s)]	10[cm <sup>2</sup> /(V*s)]	تحرك حفره $\mu_p$
3.6	3.9	4	الکترون خواهی $\chi$
10	30	5	گذردهی نسبی $\epsilon_r$
$10^{19}[1/cm^3]$	$2.5 \times 10^{20}[1/cm^3]$	$10^{19}[1/cm^3]$	چگالی موثر حالت‌ها در نوار ظرفیت $N_V$
$10^{19}[1/cm^3]$	$2.4 \times 10^{20}[1/cm^3]$	$10^{19}[1/cm^3]$	چگالی موثر حالت‌ها در نوار رسانش $N_C$
2.2	2.37	3.2	$E_g$

حدود ۴/۸ الی ۵/۲ الکترون ولت گزارش شده (عامل برقراری تماس اهمی مطلوب با اکثر مواد پلیمری الکترون دهنده در لایه فعال) و پایداری نسبتاً زیاد آن است. از طرفی لایه‌ی P3HT با دارا بودن گاف نواری کوچکتر در حدود ۱ الکترون ولت، بیشتر برای لایه‌ی فعال و جذب فوتون‌ها مناسب است و با دارا بودن تابع کار پایین‌تر نمی‌تواند به صورت ترکیب پلیمری PEDOT:PSS مانع از نفوذ الکترون‌ها به سمت آند شود و در نتیجه درصد کمتری از نور جذب شده به جریان تبدیل می‌شود. در واقع می‌توان از این ترکیب به تنهایی به عنوان لایه جاذب و لایه‌ی انتقال دهنده حفره نیز استفاده کرد، زیرا از جذب بالایی نیز برخوردار است. در سلول ۳ لایه انتقال دهنده الکترون به ZnO تغییر داده شد. مشاهده می‌شود که ولتاژ مدار باز ۱/۸۶ ولت و جریان اتصال کوتاه ۱۷/۲۸ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع بدست آمد که نسبت به سلول ۱ تفاوت چندانی ندارد و عملکرد ZnO نسبت به  $\text{TiO}_2$  قابل قبول است. در سلول ۴ نشان داده شد که تغییر ضخامت لایه بر عملکرد سلول تأثیر مستقیم دارد و با کاهش ضخامت لایه رنگدانه، افت جذب و در نتیجه، افت جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار مشاهده می‌شود. در مدل‌های آزمایشی این نکته حاصل شد که افزایش بیش از حد ضخامت لایه‌ها باعث افزایش بازترکیب حامل‌ها و در نتیجه کاهش بازده سلول می‌شود. پارامترهای کلیدی محاسبه شده سلول‌های ۱ تا ۴ در جدول ۳ نشان داده شده است.

با این وجود شکل ۴ نشان می‌دهد که توان سلول شماره ۳ از بقیه سلول‌ها بیشتر است و سلول ۴ ضعیف‌ترین سلول می‌باشد. همان‌گونه که از جدول ۳ مشاهده می‌شود در سلول اول بیشترین جریان خروجی و در نتیجه بیشترین بازده تبدیل حاصل شد. در سلول دوم با تغییر لایه انتقال دهنده حفره آلی به P3HT، افت قابل ملاحظه‌ای در جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز مشاهده می‌شود. در لایه سوم با تغییر لایه انتقال دهنده الکترون از  $\text{TiO}_2$



شکل ۳. منحنی جریان ولتاژ سلول‌های طراحی شده



شکل ۴. منحنی توان ولتاژ سلول‌های طراحی شده

بدست آمد.

همان‌طور که مشخص است، لایه انتقال دهنده حفره P3HT دارای عملکرد به مراتب ضعیف‌تری است. دلیل ضعف P3HT نسبت به PEDOT:PSS این است که ترکیب PEDOT:PSS از اغلب قابلیت‌های مورد نیاز برای انتقال دادن حفره مناسب در سلول خورشیدی برخوردار است. این قابلیت‌ها شامل عبوردهی بسیار زیاد نور در ناحیه مرئی، جمع‌آوری حفره از لایه فعال و انتقال مؤثر آن به سمت آند و مانع شدن از نفوذ الکترون از ناحیه‌ی فعال به سمت آند است. تابع کار بسیار بزرگ معمولاً در

جدول ۳. مقایسه‌ی پارامترهای محاسبه شده سلول‌ها

شماره سلول	ساختار	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (V)	$P_M$ (mW)	$I_{mp}$ (mA)	$V_{MP}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
۱	ITO-PEDOT-Dye- $\text{TiO}_2$ -Pt	۱۷/۳	۱/۸۷	۲۹/۲	۱۶/۸۷	۱/۷۳	۰/۹	۲۹/۲
۲	ITO-P3HT-Dye- $\text{TiO}_2$ -Pt	۱۲/۷۵	۱/۰۵	۹/۱	۱۱/۳۷	۰/۸	۰/۶۸	۹/۱
۳	ITO-PEDOT-Dye-ZnO-Pt	۱۷/۲۹	۱/۸۶	۲۶/۴	۱۶/۷	۱/۵۸	۰/۸۲	۲۶/۴
۴	تغییر ضخامت Dye در سلول ۱	۱۳/۷۸	۱/۸۵	۲۳/۳	۱۳/۳۹	۱/۷۴	۰/۹۱	۲۳/۳

1. J. Conti, P. Holtberg, J. Diefenderfer, A. LaRose, J. T. Turnure, L. estfall. Int.energy outlook 2016 with projections to 2040. No. DOE/EIA-0484 (2016).
2. B. Li, W. Liduo, K. Bona, P. Wang, Y. Qiu. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 90, 549(2006).
3. V. Kamat, J. Phys. Chem. C 111, 2834 (2007).
4. J. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T. Jacobsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt., Energy & Env. Sci. 10, 710(2017).
5. C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Mullen. Chem. Rev. 110, 6817 (2010).
6. M. Golshan, S. Osfour, R. Azin, and T. Jalali. J. Photochem. & Photobio. A: Chem. 388 112191 (2020).
7. S. Tatsuo. NPG Asia Mater. 2, 96(2010).
8. K. Wongcharee, V. Meeyoo, S. Chavadej, Solar Energy Mat.& Solar Cells, 91, 566(2007).
9. A. Gregg, Brian A., MRS bulletin 30, 20 (2005).
10. P. Procel, X. Haiyuan, C. Aurora Saez, C. Ruiz-Tobon, L. Mazzarella, Y. Zhao, C. Han, G. Yang, M. Zeman, O. Isabella., Prog. Photovolt. Res.& applic. 28, 935(2020).
11. A. Rosencwaig, A. Gersho. J. Appl. Phys. 47, 64 (1976).
12. M. Becquerel, sciences 9, 561 (1839).
14. M. Chapin, Daryl, C. Fuller, and G. Pearson, J. appl. Phys. 25, 676 (1954).
15. C. Fritts, Am. J. Sci. 3, 465 (1883).

به ZnO، نسبت به سلول اول افت محسوسی در جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز و همچنین بازده تبدیل نسبت به سلول اول ملاحظه نشد. با کاهش ضخامت رنگدانه به عنوان لایه جاذب (سلول ۴) ملاحظه می‌شود که جریان اتصال کوتاه افت محسوسی داشته است؛ اما ولتاژ مدار باز تقریباً ثابت مانده است. در این سلول فاکتور پرشدگی ۰/۹۱ محاسبه شد که مقداری قابل ملاحظه است. پس طبق این شبیه‌سازی، واضح است که PEDOT:PSS نسبت به P3HT به مراتب انتقال دهنده‌ی حفره‌ی بهتری است و همچنین نسبت به ZnO با اختلاف اندک، انتقال دهنده‌ی الکترون بهتری است.

#### ۴- نتیجه گیری

هدف از انجام این مقاله، بررسی بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه حالت جامد شامل رنگدانه مصنوعی N719 است. برای این منظور با ساخت این مدل سلول‌ها در نرم افزار شبیه‌سازی کامسول، عملکرد آن‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. سلول ۱ به شکل لایه‌های ITO/PEDOT:PSS/N719/TiO<sub>2</sub>/Pt طراحی شد. در این سلول ولتاژ مدار باز ۱/۸۷ ولت و جریان اتصال کوتاه ۱۷/۳ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع بدست آمد، که بیشترین جریان و ولتاژ را در بین ۴ سلول دارد. استفاده از P3HT به عنوان لایه‌ی انتقال دهنده‌ی حفره در سلول ۲، عملکرد ضعیف‌تری را در مقایسه با سلول ۱ نشان داد. بررسی پیک جذب سلول‌ها نشان داد که سلول ۱، بیشترین جذب را در بین سلول‌ها دارد. نتایج این شبیه‌سازی عددی نشان می‌دهد که با تغییر مواد لایه‌ی انتقال دهنده‌ی حفره و الکترون و همچنین تغییر ضخامت لایه فعال، می‌توان به بهبود جذب و بهینه‌سازی سلول‌های خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه دست یافت. در نتیجه شبیه‌سازی عددی نشان‌دهنده‌ی امکان بهبود جذب و بهینه‌سازی سلول‌های خورشیدی با تغییر ساختار و مواد آن‌ها است. نتایج این مطالعه می‌تواند در طراحی و ساخت سلول‌های خورشیدی حالت جامد حساس شده با رنگدانه با راندمان بالاتر مورد استفاده قرار گیرد.

#### مراجع

29. A. Marchioro, J. Teuscher, D. Friedrich, Ma. Kunst, R. Van De Krol, T. Moehl, M. Grätzel, J.E. Moser., Nature Phot. 8, 250(2014).
30. P. Singh, A. Raman, N. Kumar, Silicon, 12, 1769(2020).
31. Rombach, Florine M., Saif A. Haque, Thomas J. Macdonald, Energy Environ. Sci.,14, 5161(2021).
32. Green, Martin A., Anita Ho-Baillie, Henry J. Snaith, Nat. Photonics 8, 506(2014).
33. M. Grätzel, Acc. Chem. Res., 42, 1788(2009).
34. A. Hagfeldt, G. Boschloo L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev., 110, 6595(2010).
35. M. Grätzel, Nature, 414, 338(2001).
36. T. Jalali, P. Arkian, Z. Solati, M. Jalali, M ECS J. Solid State Sci. Technol. 9, 065022.(2020).
16. H. Kallmann, M. Pope, J. Chem. Phys. 30, 2, 585(1959).
17. EPIA-European Photovoltaic Industry Association. "Global market outlook for photovoltaics 2013-2017." EPIA report. Disponible em: <http://www.epia.org/home> (2013).
18. F. Jahantigh, M. Safikhani., Appl. Phys. A 125, 1(2019).
19. A. Kojima, K.Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka. J. Am. Chem. Soc. 131, 6050 (2009).
20. T. Jalali, P. Arkian, Z. solati. M. Jalali, M. Golshan. S. Osfouri, Opt. Mater. 110, 110441 (2020).
21. T. Jalali, Appl. Phys. A 124, 1(2018).
22. T. Helmut., Coordination Chem.Rev. 248, 1511 (2004).
23. B. Askari M. Mirzaei, M. Abadi Vahid, M. Mirhabibi, Am. J. Optom. Physiol. Opt. 3, 94 (2015).
24. V. Kamat, Acc. Chem. Res. 45, 1906 (2012).
25. A., Dechan, F. C. Krebs., J. Appl. Polym. Sci. 129, 1 (2013).
26. D. Prochowicz, M. Tavakoli, M. Wolska-Pietkiewicz, M. Jędrzejewska, S. Trivedi, M.Kumar, Shaik M. Zakeeruddin, J. Lewiński, M. Graetzel, P. Yadav. Sol. Energy 197, 50(2020).
27. T. Mahmoudi, Y. Wang, Y. Hahn. Adv. Energy Mat., 10, 1903369 (2020).
28. B. Yu, M. Liao, Y. Zhu, X. Zhang, Z. Du, Liu et al. Adv. Functional Mat. 30, 2002230 (2020).

# Modeling charge carrier densities in solid-state nanostructured dye-sensitized solar cells

T. Jalali<sup>1\*</sup>, M. Sadeghi<sup>1</sup>, Sh. Osfouri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Nano and Bio Sciences and Technology, Persian Gulf University, Bushehr7516913718, Iran

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum, Gas, and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, 7516913718, Iran

**Abstract:** Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are a newer generation of solar cells that, although they have lower efficiency compared to silicon-based solar cells, have a high potential for improved efficiency. Due to their better cost-effectiveness, they can replace silicon-based solar cells in the market if their efficiency and stability increase. The design and development of DSSCs have involved not only experimental and laboratory work but also numerical modeling. The aim of this work is to design and numerically model dye-sensitized solar cells based on a nanostructured semiconductor layer with a wide bandgap (titanium dioxide) and zinc oxide as the electron transporter, N719 dye as the absorber layer, and PEDOT:PSS and P3HT as hole transport materials. In this research, the advanced software CAMSOL with extensive capabilities is used for the design of dye-sensitized solar cells, and the current-voltage characteristics and optical absorption of the cell are calculated, which are in agreement with experimental data.

**Keywords:** Charge carrier density, Nanostructure, Dye sensitized solar cells, Solid state dye sensitized solar cells, Solid state electrolyte.

# افزایش بازده سلول های خورشیدی رنگدانه ای با استفاده از نانوبلورهای طلای پلاسمونیک با پوشش $\text{TiO}_2$ و $\text{SiO}_2$

لیلا شعبانی، احمد محمدی\*، تهمنه جلالی

گروه فیزیک، دانشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، بوشهر، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، سنتز نانوذرات پلاسمونیک به روش انحلال شیمیایی و در سه مرحله انجام گرفت. سپس به بررسی نانوساختارهای هسته-پوسته  $\text{Au@TiO}_2$  و  $\text{Au@SiO}_2$  پرداخته شده است. این نانوذرات به عنوان فوتوآند در سلول های خورشیدی رنگدانه ای (DSSCs) استفاده شدند. پارامترهایی مانند جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بهره تبدیل سلول خورشیدی رنگدانه ای مورد بررسی قرار گرفت. سلولی که در آن از  $\text{Au@TiO}_2$  که با لیگاند مرکاپتو استیک اسید سنتز شده، استفاده شده است، بیشترین کارایی را دارد. علت این امر، افزایش اثر میدان نزدیک در نانوساختارهای هسته-پوسته طلا و ایجاد جریان نوری تقویت شده ناشی از پلاسمونیک پیش بینی شده است.

**واژگان کلیدی:** جذب، پلاسمون سطحی، نانوساختار  $\text{Au@SiO}_2$ ، نانوساختار  $\text{Au@TiO}_2$ .

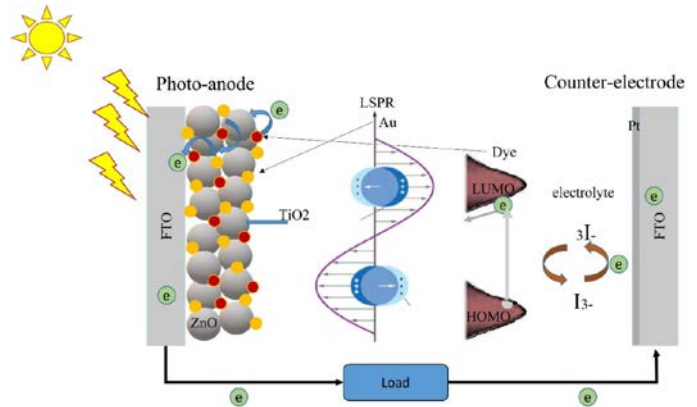
mohammadi@pgu.ac.ir

نسبت به زاویه تابش نور خورشید، انعطاف پذیری بالا، سبکی، ساخت و تولید آسان، تنوع در رنگ بندی، عدم دارا بودن اثرات زیست محیطی، مورد مطالعه بسیاری از محققان قرار گرفته اند [۴]. سلول های خورشیدی رنگدانه ای از یک فوتوآند از جنس نیم رسانا مانند  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$  و  $[\text{Nb}_2\text{O}_5]$  [۵] و الکترودهای شفاف، رنگدانه های طبیعی و مصنوعی، حلال ها و محلول الکترولیت تشکیل شده اند. بهینه سازی هر جزء می تواند در افزایش بهره تبدیل انرژی این سلول ها نقشی مهمی ایفا کند. سلول رنگدانه ای از یک فوتوآند تشکیل شده است که روی آن یک لایه از نیم رسانا  $\text{TiO}_2$  لایه نشانی می شود. سپس یک لایه از مولکول های رنگدانه روی نیم رسانا قرار می گیرد و الکترودهای شفاف به عنوان زیر لایه استفاده می شود، که روی آن یک لایه پلاتین لایه نشانی می شود. نوری که به آند سلول تابیده می شود، باعث برانگیخته شدن الکترون های نوار ظرفیت به نوار رسانش می شود. به دلیل کوچک بودن گاف نوری مولکول های رنگدانه از

## ۱- مقدمه

فناوری ساخت سلول های خورشیدی در سال های اخیر رشد فوق العاده ای داشته است. سلول های خورشیدی سیلیکونی یا دیگر سلول های خورشیدی مبتنی بر نیم رساناهای معدنی با وجود بازدهی بالا، بسیار گران قیمت هستند. همچنین فرایند ساخت آن ها نیازمند دماهای بالا و محیط بسیار تمیز می باشد [۱]. بنابراین سلول های خورشیدی آلی یک جایگزین امیدوارکننده هستند. تاریخچه فناوری فتوولتائیک بر پایه ی نیم رساناهای آلی به قرن ۲۰ برمی گردد [۲]. پیشرفت های اخیر نانوفناوری و استفاده از رنگدانه های مختلف، بهره ی سلول خورشیدی رنگدانه ای را تا ۱۲٪ افزایش داده است [۳]. اگرچه بازده سلول های خورشیدی رنگدانه ای نسبت به سلول های خورشیدی سیلیکونی پایین تر است اما به دلیل مزایای فراوان از جمله حساسیت کمتر این سلول ها

نیمرسانا  $TiO_2$  که گاف نواری آن بزرگ تر است استفاده می شود. در این سلول از نیمرسانای دی اکسید تیتانیوم استفاده می شود که الکترون های برانگیخته را از رنگدانه به الکتروود انتقال می دهد. در نهایت طی یک چرخه، انتقال الکترون به محلول الکتروولیت صورت می گیرد (شکل ۱).



شکل ۱. شمایی از عملکرد سلول خورشیدی رنگدانه ای با ذرات نانوپلاسمونیک

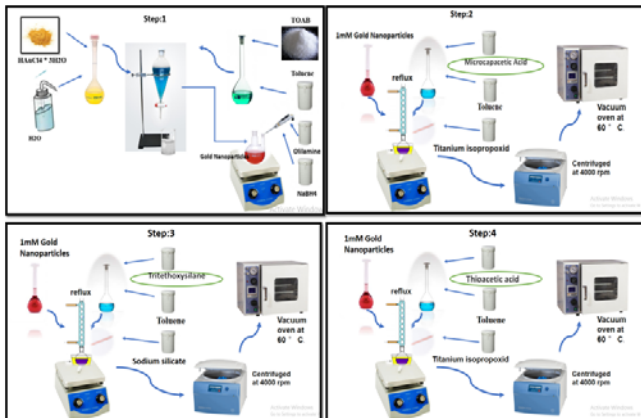
یکی از روش های موثر جهت گیراندازی نور در سلول های خورشیدی رنگدانه ای بهره گیری از خاصیت پلاسمونیک می باشد [۶]. فلزات دارای این خاصیت شامل طلا، نقره، مس و آلومینیم می باشند. در چند دهه گذشته، پلاسمون سطحی به یک رهیافت مهم به منظور افزایش بازده سلول خورشیدی تبدیل شده است [۷]. تحقیقات اولیه در سال ۱۹۵۰ بر روی پلاریتون پلاسمون سطحی در نانوذرات پلاسمونیک شروع شد [۲]. به جفت شدگی الکترون های آزاد روی سطح فلز با شدت امواج الکترومغناطیسی خارجی که در فصل مشترک فلز و دی الکتریک انتشار می یابد، پلاریتون پلاسمون سطحی گویند [۸]. در صورتی که بسامد نور فرودی با بسامد پلاسمون سطحی نانو ذرات فلزی یکسان باشد، تشدید پلاسمون سطحی موضعی (LSPR) اتفاق می افتد. شدت پلاریتون پلاسمون سطحی به عواملی مثل شکل، اندازه، جنس، ثابت دی الکتریک فلز و ثابت دی الکتریک محیط اطراف بستگی دارد [۹]. برخلاف مواد غیرآلی (معدنی) که پیوند نوع p-n دارند و در آنها نانو ساختارهای فلزی فعال برای پراکنده شدن نور به لایه جذب کننده فوتون استفاده می شود، نانوذرات فلزی به طور مستقیم در ساختار سلول های خورشیدی رنگدانه ای باعث افزایش جذب در سلول می شود و این عمل از طریق

جفت شدگی با میدان نزدیک رخ می دهد [۱۰]. صرف نظر از پیشرفت قابل توجه حاصل از ترکیب نانوذرات فلزی در لایه فعال سلول های خورشیدی رنگدانه ای، دانشمندان با برخی چالش ها روبه رو هستند. برای غلبه بر این مسئله، پیشنهاد می شود که نانوذرات فلزی با یک پوسته دی الکتریک نازک عایق بندی شود. چنین نانوذراتی را به اصلاح دی الکتریک @ فلز گویند. به دلیل خاصیت جالب توجه و کاربردهای گسترده ای که این مواد در زمینه های مختلف دارند، توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. از جمله کاربردهای آن می توان به استفاده از آنها در زمینه کاتالیزور [۱۱]، الکترونیک [۱۲] و غیره اشاره کرد. علت این امر کاهش واکنش پذیری، کاهش مصرف مواد گران بها، اصلاح سطح و پایداری آنهاست [۱۳]. پس در بیشتر سلول های رنگدانه ای، برای محافظت از نانوذره در مقابل خوردگی و جلوگیری از فرایند باز ترکیبی از یک لایه پوششی از جنس نیمرسانا بر روی نانوذرات استفاده می شود. این پوسته دی الکتریک هم چنین می تواند از تجمع نانوذرات و اختلال در مورفولوژی ماده فعال جلوگیری کند [۱۴]. چن و همکاران گزارش کردند که هسته فلزی اثر تشدید پلاسمون سطحی را القا می کند در حالی که پوسته دی الکتریک پراکنده خوبی از نانوذرات ایجاد می کند [۱۵]. لی و همکاران [۱۶] نشان دادند که ترکیب نانوذره پوشیده شده با  $TiO_2$  در سلول خورشیدی رنگدانه ای باعث افزایش جذب مولکول های رنگدانه می شود. لایه پوششی استفاده شده معمولاً از نیمرسانایی مانند  $TiO_2$ ،  $SiO_2$ ،  $ZnO$ ،  $Al_2O_3$  و غیره می باشد [۱۷]. در این پژوهش نانوذرات  $Au@TiO_2$  و  $Au@SiO_2$  با لیگندهای مختلف سنتز شدند. سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب نوری بلورهای نانوپلاسمونیک بررسی شد. همچنین طیف جذب مخلوط نانوذرات و دی اکسید تیتانیوم با رنگدانه ای N719 با همین دستگاه بررسی شد. همچنین تاثیر جنس پوسته در میزان بهره سلول بررسی شد. سپس نانو ذرات سنتز شده برای ساخت سلول های خورشیدی رنگدانه ای (DSSC) مبتنی بر  $TiO_2$  مورد استفاده قرار گرفتند. سرانجام عملکرد فتوولتاییک DSSC با اندازه گیری منحنی جریان-ولتاژ مورد بررسی قرار گرفت.

<sup>2</sup> metal@dielectric

<sup>1</sup> Localized Surface Plasmon Resonance

## ۲- مواد و روش ساخت



شکل ۲. مراحل سنتز هسته-پوسته (Au@TiO<sub>2</sub> و Au@SiO<sub>2</sub>). مرحله اول سنتز نانوذره طلا. مرحله دوم سنتز هسته-پوسته (Au@TiO<sub>2</sub>) با استفاده از مرکاپتواسید استیک، مرحله سوم سنتز هسته-پوسته (Au@SiO<sub>2</sub>) با استفاده از تری متوکسی سیلان، مرحله چهارم سنتز هسته-پوسته (Au@TiO<sub>2</sub>) با تایواسید استیک، مرحله پنجم سنتز هسته-پوسته (Au@TiO<sub>2</sub>) با تری مرکاپتو پروپانویک اسید و مرحله ششم ساخت خمیر این نانوذرات.

تتراکلروآئوریک اسید سه آبه (HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O)، تیتانیوم ایزوپروکساید (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub> و اولیل آمین (P<sub>4</sub>) از شرکت سیگما آلدیج خریداری شد. بقیه مواد از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین شیشه FTO، خمیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و خمیر تیتانیوم دی اکسید پراکنده ۳۰۰ نانومتری و رنگدانه N719 از سولارشریف خریداری شده است. نانوذرات پلاسمونیک که در ساختار سلول خورشیدی به کار گرفته می شود با روش انحلال شیمیایی و در طی سه فاز سنتز گردید. تمامی مراحل واکنش ها تحت یک فضای گاز نیتروژن انجام شد.

### ۲-۱- فاز اول، سنتز نانوذرات طلا

در مرحله اول ابتدا نانو ذره طلا با پوششی از اولیل آمین سنتز شد. به این صورت که ابتدا ماده تترا کلرو آئوریک اسید سه آبه با فرمول شیمیایی HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O با غلظت ۱۰ میلی مولار در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر ۳ بار یونیزه، حل شد. سپس ماده تترا اوکتیل آمونیوم برومید با نام اختصاری TOAB با ۵۰ میلی لیتر تولوئن (به عنوان حلال) حل شد. در ادامه هر دو محلول ساخته شده داخل کیف دکانتور ریخته شد. به دلیل اینکه آب چگالی بالاتری نسبت به تولوئن دارد به سمت پایین کشیده می شود و پس از اینکه همه پیش سازهای طلا به فاز تولوئن منتقل شد به آرامی فاز آب جدا شد. به پیش ماده Au-TOAB مقدار ۱/۶۵ میلی لیتر اولیل آمین اضافه شد و تحت گاز نیتروژن همزده شد و بعد از ۱۰ دقیقه در حالی که محلول با دور تند روی همزن مغناطیسی در حال چرخش می باشد، مقدار ۰/۲۸۶ گرم سدیم بور هیدرید با فرمول شیمیایی NaBH<sub>4</sub> با آب مقطر به حجم ۱۵ میلی لیتر رسانده شد و به صورت قطره قطره به محلول واکنش قبلی اضافه شد. این ماده به عنوان احیاکننده و به منظور تشکیل نانوذره طلا به واکنش اضافه می شود. واکنش بعد از ۳۸ ساعت چرخش تحت گاز هیدروژن به رنگ قرمز عمیق درآمد که نشان دهنده تشکیل نانو ذرات طلا می باشد (شکل ۲).

برای رشد پوسته در اطراف نانوذرات طلا و تولید نانو هسته-پوسته طلا-تیتانیوم دی اکسید، ابتدا محلول نانوذره که در مرحله قبل سنتز شد به غلظت ۱ میلی مولار رسانده شد. سپس مرکاپتو استیک اسید تهیه شده با غلظت ۱۰ میلی مولار در حلال تولوئن به نانوذرات طلا تولید شده در مرحله قبل اضافه شد. عامل اسیدی، هسته از جنس نانوذرات طلا را از پوسته ای به جنس تیتانیوم دی اکسید جدا می کند. علاوه بر این، با اضافه کردن ماده حاوی تیتانیوم به محلول قبل با پیوندهایی که عامل اکسیژن دار اسیدی با تیتانیوم برقرار می کند، در نهایت پوسته ای از جنس دی اکسید تیتانیوم در اطراف نانوذرات طلا ایجاد می شود. پس از آنکه محلول نانوذرات طلا به محلول مرکاپتو استیک اسید اضافه شد، محلول به مدت ۲۴ ساعت روی استیرر همزده شد. سپس مقدار ۸۰ میکرو لیتر تیتانیوم ایزوپروکساید به محلول قبل اضافه شد. واکنش بر روی همزن مغناطیسی در دمای جوش حلال (تولوئن) یعنی در دمای ۱۱۱ درجه سانتی گراد و به مدت ۷ ساعت رفلاکس شد. سپس، رسوب به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۴۰۰۰ در ثانیه سانتریفیوژ شد. در نهایت این کار ۴ مرتبه با همین دور و زمان برای شستشو با اتانول تکرار شد. در آخر، نمونه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در داخل آون خلاء خشک شد (شکل ۲).

### ۲-۲- فاز دوم، سنتز نانوذرات Au@TiO<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Fluorine-doped Tin Oxide



در مراحل بعد، ۳-مرکاپتو پروپانویک اسید و تایو استیک اسید جایگزین مرکاپتو استیک اسید در روش بالا شدند و نانوذرات هسته-پوسته  $Au@TiO_2$  تولید شدند (شکل ۲).

### ۲-۳- فاز سوم، سنتز نانوذرات $Au@SiO_2$

برای سنتز این نانو هسته-پوسته مشابه فاز دوم عمل شد. ابتدا ۱ میلی لیتر از نانوذرات تولید شده در فاز اول برداشته و با تولوئن به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس ۶۰ میکرو لیتر تری متوکسی سیلان با تولوئن به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس دو محلول فوق با یکدیگر مخلوط شده و به مدت یک ساعت تحت گاز نیتروژن روی همزن مغناطیسی همزده شد. بعد از این مرحله ۱۰ میکرو لیتر سدیم سیلیکات به محلول در حال همزدن اضافه شد و در دمای جوش تولوئن یعنی ۱۱۱ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت رفلاکس شد. نمونه پس از اتمام رفلاکس سانترفیوژ شد. سپس رسوب بدست آمده، سه مرتبه با اتانول شستشو داده شد. در آخر، نمونه ها به مدت ۲ روز در آن خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت (شکل ۲).

### ۲-۴- تهیه خمیر نانوذرات هسته-پوسته

به منظور تهیه خمیر نانوذرات، نسبت وزنی مقدار نانوذرات به خمیر تیتانیوم دی اکسید مشابه با مقالات قبلی ۰/۷ نسبت وزنی انتخاب شد [۱۸]. مقدار نانوذره و خمیر با توجه به این نسبت برداشته شد. ابتدا ۰/۱ گرم خمیر تیتانیوم دی اکسید برداشته شد و کاملاً در اتانول حل شد. پس از آن ۰/۷ گرم از نانو هسته-پوسته ساخته شده در فاز دوم و سوم به آن اضافه شد. در ظرف حاوی نمونه با درپوش بسته شده و به مدت ۴۸ ساعت داخل حمام فراصوت قرار گرفته بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت (مواد همزمان با سونیکه شدن چرخشده می شوند). این کار به منظور یک دست شدن مواد نانو هسته-پوسته در خمیر انجام شد. پس از خارج کردن نمونه ها، اتانول درون خمیر با استفاده از هیتر بخار شد (شکل ۲).

### ۲-۵- مراحل ساخت سلول خورشیدی رنگدانه ای

به منظور لایه نشانی خمیر نانوذرات و خمیر تیتانیوم دی اکسید، ابتدا مراحل شستشو شیشه های زیر لایه FTO انجام شد. سپس

خمیر ساخته شده توسط روش دکتر بلید [۲۰] روی شیشه های زیر لایه، لایه نشانی شد. برای این منظور، ابتدا، چند قطره اتانول به منظور یک دست شدن لایه روی شیشه ریخته شد. همچنین برای اینکه همه سلول ها تحت شرایط یکسان باشند، خمیر نانوذرات ساخته شده هم زمان با هم لایه نشانی شد. سپس همگی به مدت ۶ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، درون کوره قرار داده شدند. پس از خارج کردن آنها، شیشه های لایه نشانی شده به مدت ۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شوند. پس از اینکه خمیر نانوذرات دو مرتبه بر روی شیشه مورد نظر لایه نشانی شد، خمیر  $TiO_2$  پراکنده<sup>۲</sup> با اندازه حدود ۳۰۰ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. از این خمیر به منظور کاهش بازتاب، درون سلول استفاده شد که تاثیر زیادی در میزان جذب فوتون ها، جلوگیری از بازتاب و همچنین عدم باز ترکیبی درون سلول دارد. این خمیر همانند روش قبل لایه نشانی شد و مجدد دو تا سه قطره اتانول به منظور یکنواخت شدن لایه و استحکام بیشتر روی شیشه لایه نشانی شده ریخته شد. سپس شیشه های تهیه شده زیر درپوش و در دمای محیط قرار گرفت تا خشک شود. سپس شیشه های که لایه نشانی شده بود با برنامه دمایی زیر در کوره قرار گرفت. ۶ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، ۱۰ دقیقه در دمای ۳۲۵ سانتی گراد، ۱۰ دقیقه در دمای ۳۷۵ درجه سانتی گراد، ۱۵ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد و ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد (شکل ۳). سپس الکترودهای لایه نشانی شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول رنگدانه N719 قرار گرفتند. از الکترودهای فوق به عنوان فوتوآند استفاده شد. همچنین فوتوکاتد با لایه نشانی یک قطره پلاتین بر روی شیشه FTO ساخته شد. در نهایت با روی هم قرار دادن و آب بندی کردن فوتوآند و فوتوکاتد و تزریق الکترولیت دیدید/تری دیدید، سلول تهیه شد

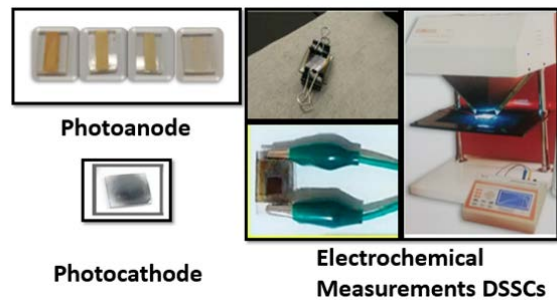
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی طیف جذبی نانوساختارها

ساختار هسته ای فلزی با پوسته نیم رسانا با استفاده از سنتز سه

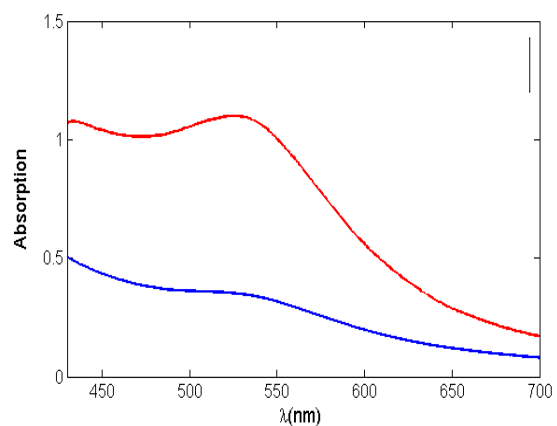
<sup>1</sup> Doctor blade

<sup>2</sup> Scatter



شکل ۳. اجزای سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، فوتوآند و فوتوکاتد و سلول نهایی

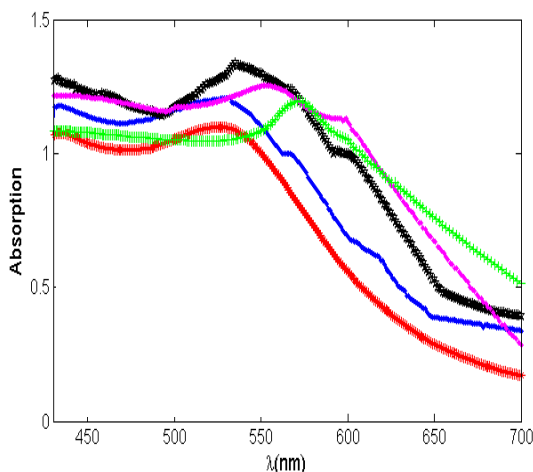
مرحله‌ای که شامل کاهش یون‌های فلزی، اتصال لیگاند روی سطح نانوذرات طلا و هیدرولیز تیتانیوم ایزوپروپوکساید و سدیم سیلیکات به ترتیب به عنوان پیش ماده  $TiO_2$  و  $SiO_2$  هستند، تهیه شدند. پس از سنتز نانوذرات طلا در مرحله اول واکنش طیف UV-Vis با دستگاه اسپکتروفوتومتر گرفته شد (شکل ۴). نمودار شکل ۴ طیف جذب نانوذره طلا بعد از گذشت ۱۸ و ۳۴ ساعت همزدن را نشان می‌دهد. قله نمودار در طول موج ۵۲۷ نانومتر قابل مشاهده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان همزدن مکان قله تغییری نمی‌کند اما جذب افزایش می‌یابد و نمودار تیزتر می‌شود که نشان می‌دهد غلظت نانوذرات طلا با افزایش زمان همزدن افزایش می‌یابد. همچنین با گذشت زمان همزدن، رنگ نانوذره طلا به قرمز عمیق‌تر میل می‌کند.



شکل ۴. طیف جذبی UV-Vis نانوذرات طلا بعد از گذشت ۱۸ (آبی) و ۳۴ (قرمز) ساعت همزدن

شکل ۵ طیف جذبی ۵ نوع نانوساختار تهیه شده یعنی نانوذرات طلای اولیه،  $Au@SiO_2$  و  $Au@TiO_2$  تهیه شده با استفاده از ۳-مرکاپتو پروپانوئیک اسید، تایو استیک اسید و مرکاپتو استیک اسید را در حلال تولوئن نشان می‌دهد. همگی این نانوساختارها دارای پلاسمون سطحی هستند، که از میزان جذب در این نمودار

فعالیت پلاسمونیک نانوهسته-پوسته طلا قابل تأیید است. قله پلاسمون سطحی برای نانوذرات طلا، طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند مرکاپتو استیک اسید، طلا-سیلیسیوم دی‌اکسید با لیگاند تری متوکسی سیلان، طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند تایو استیک اسید و طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند ۳-مرکاپتو پروپانوئیک اسید در تولوئن به ترتیب در ۵۲۶، ۵۴۰، ۵۳۰، ۵۵۸ و ۵۷۳ نانومتر مشاهده شد. برای نانوذره طلا قله در ۵۲۶ نانومتر است و این تغییر در پیک پلاسمون در ۴ نوع نانوهسته-پوسته دیگر به پوسته دی‌الکتریک اطراف نانوهسته طلا و همچنین ضخامت پوسته نسبت داده می‌شود. علاوه بر این ضریب شکست بالای سیلیسیوم دی‌اکسید و تیتانیوم دی‌اکسید بر جذب پلاسمون سطحی تأثیر می‌گذارد [۱۸].

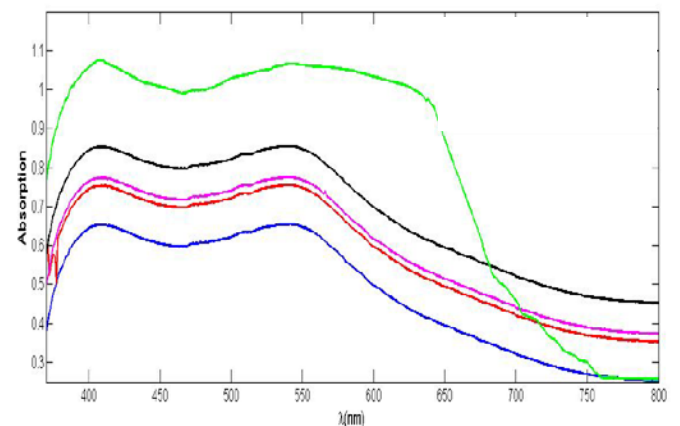


شکل ۵. طیف جذبی نانوساختارهای طلای اولیه (قرمز)،  $Au@SiO_2$  (آبی) و  $Au@TiO_2$  تهیه شده با استفاده از ۳-مرکاپتو پروپانوئیک اسید (سبز)، تایو استیک اسید (صورتی) و مرکاپتو استیک اسید (مشکی) در حلال تولوئن.

### ۳-۲- بررسی تأثیر نانوپوسته بر جذب نوری رنگدانه

در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، مولکول‌های رنگدانه روی لایه  $TiO_2$  مزوسکوپی قرار می‌گیرند. به منظور بررسی اثر نانوساختارهای تهیه شده بر عملکرد DSSC، مطابق با مطالعات قبلی [۱۷]، نانوذرات سنتز شده به طور جداگانه با خمیر  $TiO_2$  با نسبت حدود ۰.۷٪ ترکیب شدند. به روش دکتر بلید لایه نشانی  $TiO_2$  و خمیر  $TiO_2$  مخلوط با  $Au@TiO_2$  و  $Au@SiO_2$  با لیگاندهای مختلف روی الکترودهای شفاف FTO انجام شد. در این کار الکترودهای شفاف لایه نشانی شده با خمیر  $TiO_2$  خالص

به عنوان مرجع قرار گرفت. سپس رنگدانه بر روی الکترودهای تهیه شده بارگذاری شد. پس از بارگذاری رنگدانه روی الکترودهای شفاف مجدداً طیف جذبی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). از طیف جذبی مشخص است که بارگذاری رنگدانه با استفاده از نانوذرات در ساختار هر ۴ الکترودها با موفقیت انجام شده است. با وجود اینکه هر پنج الکترودها در شرایط یکسان و به صورت همزمان و با مقدار رنگدانه یکسان غوطه‌ور شدند ولی به نظر می‌رسد که الکترودهای نانوهِسته-پوسته طلا-سیلیسیوم دی‌اکسید و طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند تایو استیک اسید، اثر قابل توجه تری بر خواص جذب رنگدانه دارند. حتی رنگدانه جذب شده بر روی خمیر تیتانیوم دی‌اکسید حاوی نانوهِسته-پوسته طلا-سیلیسیوم دی‌اکسید جذب بیشتری نسبت به سه الکترودهای دیگر دارد. افزایش در جذب رنگدانه باعث افزایش جذب نور و همچنین افزایش انتقال انرژی می‌شود. این حالت بر اثر جفت‌شدگی میدان نزدیک بین پلاسمون سطحی و حالت برانگیخته مولکول‌های رنگدانه به وجود می‌آید [۱۸].



شکل ۶. طیف جذبی الکترودهای لایه نشانی شده با خمیر  $\text{TiO}_2$  خالص (آبی)، خمیر  $\text{TiO}_2$  مخلوط با  $\text{Au@TiO}_2$  با لیگاندهای ۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید (بنفش)، تایو استیک اسید (سبز) و مرکاپتو استیک اسید (قرمز) و خمیر  $\text{TiO}_2$  مخلوط با  $\text{Au@SiO}_2$  (مشکی) بعد از قرار گرفتن در رنگدانه N719.

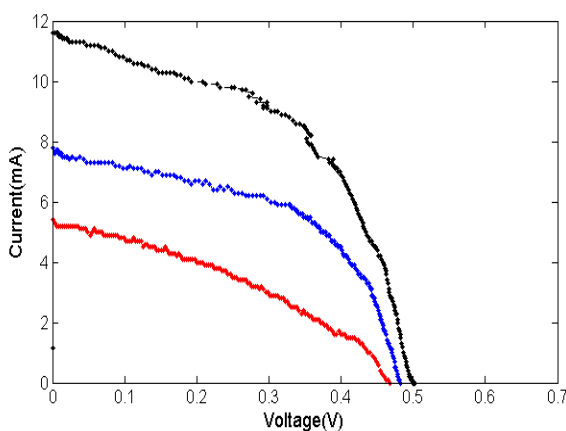
### ۳-۳- بررسی عملکرد DSSC تهیه شده

اگر اثر تشدید پلاسمون سطحی عامل افزایش جذب باشد باید بتوان این تاثیر را در طیف فوتوجریان الکترودهای DSSC نیز مشاهده کرد. پس از ساخت سلول‌ها و بستن مدار با استفاده از دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی مدل NanoSAT-IIIS-210، افزایش بازده سلول خورشیدی با استفاده از الکترودهای تهیه

شده، مشاهده شد. این آزمایشات چندین بار تکرار شد تا از صحت تغییرات مشاهده شده اطمینان حاصل شود. جریان و ولتاژ مشاهده شده هر چند اندک، می‌تواند به اثر تشدید پلاسمون سطحی نسبت داده شود. پارامترهای بدست آمده از منحنی جریان-ولتاژ برای فوتوآندهای شامل خمیر نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم و طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند مرکاپتو استیک اسید، طلا-سیلیسیوم دی‌اکسید با لیگاند مرکاپتو استیک اسید، طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند تایو استیک اسید و طلا-تیتانیوم دی‌اکسید با لیگاند ۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید در جدول ۱ آورده شده‌اند. همچنین منحنی جریان-ولتاژ برای سه سلول تهیه شده از نانوذرات خالص  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Au@TiO}_2$  با لیگاند مرکاپتو استیک اسید و لیگاند ۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید در شکل ۷ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصه‌های سلول خورشیدی تهیه شده با استفاده از نانوهِسته-پوسته‌های مختلف

نوع نانو ساختار	جریان (میلی آمپر)	ولتاژ (میلی ولت)	فاکتور تبدیل (%)	بهره
$\text{TiO}_2$ خالص	۵٫۰۴	۴۶۷	۰٫۴۱	۵٫۶۷
$\text{Au@TiO}_2$ (مرکاپتو استیک اسید)	۱۴٫۳۲	۷۲۱	۰٫۶۳	۸٫۲۶
$\text{Au@SiO}_2$ (تری متوکسی سیلان)	۷٫۸	۴۸۲	۰٫۸۵	۶٫۳۴
$\text{Au@TiO}_2$ (۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید)	۱۱٫۲۰	۵۰۲	۰٫۵۶	۷٫۲۶
$\text{Au@TiO}_2$ (تایو استیک اسید)	۷٫۸	۴۸۲	۰٫۵۸	۶٫۳



شکل ۷. نمودار جریان-ولتاژ برای سه نوع سلول تهیه شده با نانوذرات خالص  $\text{TiO}_2$  (قرمز)،  $\text{Au@TiO}_2$  با لیگاند مرکاپتو استیک اسید (مشکی) و لیگاند ۳-مرکاپتو پروپانوثیوک اسید (آبی) با دستگاه شبیه‌ساز خورشیدی.

3. S. Ahn, D. Rourke, & W. Park, J. Opt., 18(3), 033001 (2016).
4. E. Palomares, J. Clifford, S> Haque, T. Lutz, & J. Durrant, J. Am. Chem. Soc., 125(2), 475-482. (2013).
5. Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, J. Bisquert, & H. Imai, J. Phys. Chem. B, 110(50), 25210-25221. (2006)
6. S. Wang, D. Borca-Tasciuc, & D. Kaminski, J. of Appl. Phys., 109(7). (2011).
7. H. Atwater, & A. Polman, Nature mat., 9(3), 205-213. (2010).
8. W. Barnes, A. Dereux, & T. Ebbesen, nature, 424(6950), 824-830.(2003).
9. E. Ringe, J. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. Xia, J. Huang, R. Van Duyne, The J. Phys. Chem. C, 114(29), 12511-12516. (2010).
10. C. Nahm, H. Choi, J. Kim, D. Jung, C. Kim, J. Moon, B. Park, App. Phys. Lett., 99(25).(2011).
11. S. Balakrishnan, M. Bonder, & G. Hadjipanayis, J. magnet. & mag. Mat., 321(2), 117-122.(2009).
12. L. Lauhon, M. Gudiksen, D. Wang, C. Lieber, nature, 420(6911), 57-61.(2002).
13. S. Kalele, S. Gosavi, J. Urban, & S. Kulkarni, Cur. Sci., 1038-1052. (2006).
14. K. N'konou, L. Peres, & P. Torchio, Plasmonics, 13, 297-303. (2018).

بر اساس اطلاعات جدول ۱، برای سلول شامل نانوساختار  $Au@TiO_2$  (۳-مرکاپتو پروپانوئیک اسید)، جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بهره تبدیل به ترتیب برابر  $11/20$  میلی آمپر،  $502$  میلی ولت،  $0/56$  و  $7/26$  درصد محاسبه شد. برای  $Au@TiO_2$  (تایو استیک اسید)، جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بهره تبدیل به ترتیب برابر  $7/8$  میلی آمپر،  $482$  میلی ولت،  $0/58$  و  $6/34$  درصد محاسبه شد. همچنین برای خمیر نانوذره دی اکسید تیتانیوم بدون نانو هسته-پوسته، جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، فاکتور پرشدگی و بهره تبدیل به ترتیب برابر  $5/4$  میلی آمپر،  $467$  میلی ولت،  $0/41$  و  $5/6$  درصد محاسبه شد. افزایش کارایی سلول با استفاده از نانوذرات پلاسمونیک هسته-پوسته کاملاً مشخص است. همچنین جریان اتصال کوتاه و ولتاژ مدار باز این سلولها افزایش چشمگیری یافته اند. در مجموع می توان گفت که سلول شماره ۲ یعنی سلولی که در آن از  $Au@TiO_2$  (مرکاپتو استیک اسید) استفاده شده است، بیشترین کارایی را دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این کار، نانو هسته-پوسته طلا با لیگندهای متفاوت در سلول های خورشیدی رنگدانه ای مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از نانوذرات طلا با ترکیبات خلاقانه می تواند به بهبود جذب در سلول خورشیدی منجر شود. استفاده از نانو ذرات پلاسمونیک مانند طلا باعث افزایش تشدید پلاسمون سطحی نسبت به سایر نانوذرات فلزی می شود و در نتیجه بهره سلول خورشیدی با استفاده از این نانوذرات طلا افزایش می یابد.

#### مراجع

1. J. Peng, L. Lu, & H. Yang, reviews, 19, 255-274. (2013)
2. H. Kim, S. Nam, J. Jeong, S. Lee, J. Seo, H. Han, & Y. Kim, Korean J. Chem. Eng., 31, 1095-1104. (2014)

15. B. Chen, W. Zhang, X. Zhou, X. Huang, X. Zhao, H. Wang, S. Yang, *Nano En.*, 2(5), 906-915.(2013).
16. Y. Li, Y. Zhou, Y. Wang, R. Zhou, Q. Ling, H. Niu, J. Xu, *Electrochimica Acta*, 293, 230-239.(2019).
17. B. Li, X. Wang, M. Yan, & L. Li, *Mat. Chem. &Phys.*, 78(1), 184-188.(2003).
18. B. Li, X. Wang, M. Yan, & L. Li, *Key Eng. Mat.*, 224, 577-580.(2002).
19. T. Jalali, P. Arkian, Z. Solati, M. Jalali, *M IOP Solid-State Science and Technology. Interfaces* 9(6), 065022.(2020).
20. M. Golshan, et al. *J. Photochem. & Photobio. A: Chemistry* 388, 112191 (2020).

# Increasing the efficiency of dye-sensitized solar cells using plasmonic gold nanocrystals with SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> coating

L. Shabani, A. Mohammadi\*, T. Jalali

Department of Physics, Faculty of Science and Nanotechnology, Bushehr Persian Gulf University, Bushehr, Iran

**Abstract:** In this research, the synthesis of plasmonic nanoparticles was carried out by chemical dissolution method in three steps. Then, Au@TiO<sub>2</sub> and Au@SiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures have been investigated. These nanostructures were used as photoanode in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Parameters such as short circuit current, open circuit voltage, fill factor and conversion efficiency of DSSCs were obtained. The cell in which Au@TiO<sub>2</sub> synthesized with mercaptoacetic acid ligand is used, has the highest efficiency. The primary causes of this are the heightened near-field effect of gold nanoparticles (AuNP) and the creation of enhanced photocurrent due to plasmonics.

**Keywords:** Absorption, Surface plasmon, Au@SiO<sub>2</sub> nanostructure, Au@TiO<sub>2</sub> nanostructure.

# مروری کوتاه بر جذب فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات اکسید فلزی پر کاربرد اکسید روی، دی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن

امیرحسین حقیقی<sup>۱\*</sup>، شیدا اسماعیل زاده<sup>۲و۳</sup>

<sup>۱</sup>گروه مهندسی پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران

<sup>۳</sup>گروه پژوهش های شیمی کاربردی، مرکز تحقیقات مهندسی شیمی، نفت و پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

**چکیده:** فرآیند سریع صنعتی شدن و افزایش استفاده زیاد از فلزات سنگین مانند جیوه، کادمیم، سرب، مس، نقره و آرسنیک در دو دهه گذشته به طور اجتناب ناپذیری منجر به افزایش این فلزات در محیط های آبی شده است. ورود این گونه ترکیبات از طریق فاضلاب های صنعتی، شهری و کشاورزی و غیره شرایطی را به وجود آورده که همواره تهدیدی برای سلامتی انسان ها به شمار می رود. بنابراین حذف این آلاینده ها از دیدگاه بهداشت عمومی و کنترل آلودگی محیط زیست بسیار ضروری است. لذا در این مقاله به صورت خلاصه به بررسی و کاربرد تعدادی از اکسیدهای نافلزی که در جداسازی این مواد خطرناک استفاده می شوند و همچنین فاکتورهای موثر بر فرآیند حذف آنها، پرداخته شده است.

**واژگان کلیدی:** کاتیون های فلزات سنگین، جاذب، آلاینده ها.

Haghighi.amirhossein@iau.ac.ir, Haghighi.ah@gmail.com

از جمله فلزات سنگین، کروم است که در بسیاری از پساب های صنعتی به فرم های Cr(III) و Cr(VI) یافت می شود. Cr(VI) پانصد برابر سمی تر از Cr(III) است. غلظت Cr(VI) در فاضلاب صنعتی در محدوده ۰/۵-۲۷۰ میلی گرم بر لیتر است. Cr(VI) یکی از آلاینده های مهم در پساب ها و فاضلاب ها است که از فرآیندهای صنعتی نظیر آبکاری الکتریکی، دباغی چرم، رنگ سازی (رنگ ساختمانی)، رنگرزی، کودسازی، صنایع سیمان، صنایع فلزی، استخراج معدن و فرآیندهای پالایش نفت سرچشمه می گیرد [۴، ۵]. Ni(II) یکی از فلزات صنعتی مهم دیگر است که در فرآیندها و تولیدات مختلف استفاده می شود. نیکل از طریق پساب تولیدی از صنایع الکترونیک، سکه زنی، جواهرسازی، رنگ سازی، ساخت استیل های ضد زنگ و غیره وارد محیط زیست می شود. همچنین

## ۱- مقدمه

بسیاری از مواد فلزی در صنایع مختلف از خودروسازی، ساختمان، هوافضا، سیمان، صنایع فلزی، معدن، رنگرزی و رنگ سازی و غیره استفاده می شوند. در میان آنها بعضی از فلزات سنگین مانند جیوه، کادمیم، سرب، مس، بور، نقره و آرسنیک علی رغم کاربردهای فراوان، از عمده ترین آلاینده های پایدار محیط زیست و غیرقابل تجزیه زیستی می باشند که از نظر شدت آلودگی در گروه آلاینده های سمی درجه اول هستند. این مواد در پساب های صنعتی و فاضلاب کارخانه ها یافت می شوند که در صورت عدم جداسازی و حذف منجر به آلودگی محیط زیست، حیوانات، منابع غذایی و در نهایت انسان ها می شوند [۱-۳].

قرار گرفتن در معرض آن به طور مدام منجر به بروز سرطان های ریه و استخوان می شود [۶].

As(V) نیز از دیگر فلزات سمی آلاینده محیط زیست است. این کاتیون فلزی در واکنش های زیستی سلول های موجودات زنده از جمله انسان دخالت کرده و فرآیندهای متابولیکی آنها را مختل می نماید و سبب بروز مخاطرات جدی نظیر اختلال در عملکرد اعضای موجود زنده از جمله کبد، کلیه و ریه می گردد. برخی نیز سرطانزا و جهش زا هستند [۶، ۷].

کاتیون کادمیم نیز یکی دیگر از فلزات سنگین با سمیت بسیار بالا است که توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> و آژانس بین المللی تحقیقات سرطان<sup>۲</sup> به عنوان ماده ای سرطانزا شناخته شده است. این آلاینده به دلیل خاصیت تجمع پذیری، وارد زنجیره غذایی می شود و در اعضای بدن موجودات زنده بخصوص در کبد و کلیه تجمع شده و موجب اختلال در عملکرد آنها می شود. کادمیم باعث اختلال در متابولیسم کلسیم، آسیب به اسکلت بدن، پوکی استخوان و ایجاد سنگ کلیه می گردد [۶].

تاکنون روش های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی، تبخیر، کاهش الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته سازی، شناورسازی، تصفیه زیستی و غیره برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۸]. اما این فناوری های تصفیه محدودیت های عمده ای دارند که شامل دفع محلول غلیظ، انرژی بالای مورد نیاز، هزینه سرانه و بهره برداری و نگهداری بالا، دفع لجن تولید شده و حجم بالای آن، حذف نامطلوب، نیاز به تجهیزات گران قیمت و غیره می باشد، که استفاده از این روش ها در مقیاس صنعتی مشکل ساز است [۹]. تحقیقات نشان داده است که روش جذب سطحی، برای فاضلاب های با غلظت متوسط و یا کم فلزات سنگین بسیار مؤثر بوده و همچنین به عنوان یک روش عالی برای تصفیه فاضلاب صنایع بکار می رود. از مزایای مهم آن هزینه کم، قابل دسترس بودن، کارایی بالا و کاربری آسان می باشد. روش جذب سطحی هر چند به طور طبیعی توانایی زیادی دارد، ولی از مقاومت در برابر انتقال جرم به صورت گسترده به خاطر اندازه ذرات جذب محدود می شود [۱۰]. اما می توان با استفاده از نانوفناوری بر این محدودیت

غلبه کرد. در فناوری نانو از آنجا که سطح بیشتری از جاذب به ازای هر واحد جرم جاذب وجود دارند، پس از تصفیه، مواد زائد کمتری تولید خواهد شد. این ویژگی می تواند به بهبود فناوری های موجود در تصفیه فاضلاب کمک کند [۱۱-۱۳]. علاوه بر این، اکسیدهای فلزی به دلیل خواص ویژه ای مانند قیمت ارزان، دوستدار محیط زیست و عدم سمیت، پایداری فتوشیمیایی عالی، توانایی اکسید کنندگی خوب، خنثی بودن از لحاظ شیمیایی و خواص مناسب دیگر، برای جذب و جداسازی فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته و کاربرد گسترده ای پیدا نموده اند [۱۴]. لذا در ادامه به صورت مختصر به بررسی و کاربرد نانوذرات اکسید فلزی پرکاربرد اکسید روی، دی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن در جذب فلزات سنگین پرداخته شده است.

## ۲- نانوذرات اکسید روی

نانوذرات اکسید روی از اهمیت بالایی برخوردارند. چون این دسته از نانو اکسیدها در مقادیر مناسب، زیست تخریب پذیر و زیست سازگار می باشند. همچنین در مقایسه با نانوذرات اکسید فلزی دیگر مانند دی اکسید تیتانیوم دارای قیمت تولید کمتر می باشند. علاوه بر این، به دلیل قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر دارای سرعت بالاتری در حذف آلاینده ها می باشند [۱۴].

مکانیزم جذب فلزات سنگین توسط نانوذرات اکسید روی مطابق شکل ۱ به دو صورت می باشد. جذب می تواند به صورت فیزیکی و بر اساس اختلاف بار باشد یا بر اساس واکنش های اکسایش کاهش. نانوذرات اکسید روی با ساختار ورتزایت<sup>۳</sup> دارای بار مثبت بوده و در نتیجه می توانند یون های با بار منفی را جذب کنند یا مطابق شکل الف، نانوذرات اصلاح شده به واسطه گروه های هیدروکسیل دارای بار منفی شده و می توانند یون های فلزی دارای بار مثبت را جذب کنند. همچنین مطابق شکل ب، این نانوذرات می توانند از طریق واکنش های اکسایش-کاهش و از طریق برخورد یک پرتو نور مرئی یا فرابنفش و برانگیختن الکترون، فلزات دارای بار مثبت یا منفی را جذب کنند [۱۵]. آنالیز نتایج نانوذرات اکسید روی حاوی فلزات سنگین توسط تست های مختلف مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز پراش اشعه ایکس، طیف سنجی

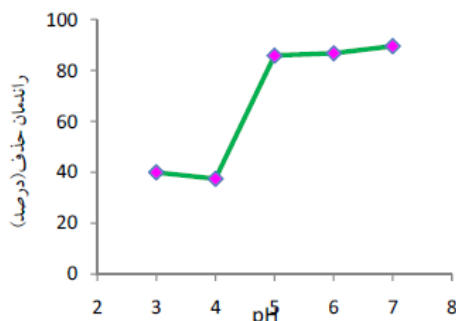
<sup>3</sup> Wurtzite-type ZnO NPs

<sup>1</sup> United States Environmental Protection Agency (USEPA)

<sup>2</sup> International Agency Research on Cancer (IARC)



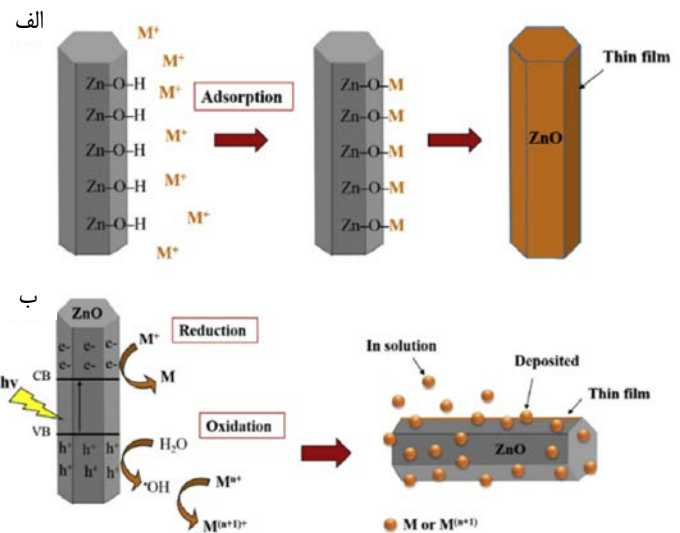
جاذب و ماده جذب شونده تاثیر می‌گذارد. مطالعات نشان داده است که بازده حذف کادمیم در pH اسیدی پایین تر است (شکل ۲). در pH اسیدی بار مثبت بر روی نانوجاذب (نانوذرات اکسید روی) ایجاد می‌شود و یک نیروی دافعه الکترواستاتیک بین نانوجاذب و یون کادمیم به وجود می‌آید و همچنین مقدار یون‌های هیدروژن در محلول افزایش یافته و در رقابت با یون کادمیم بر روی نانوجاذب قرار می‌گیرد و در نتیجه بازده حذف کاتیون کادمیم در این محدوده از pH کاهش می‌یابد. با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب یون کادمیم می‌شود. حداکثر کارایی جذب در pH برابر با ۷ به میزان ۸۹ درصد گزارش شده است. این روند نشان دهنده این است که نانوذرات روی اکسید در محدوده pH برابر با ۵ و بالاتر از آن، توان حذف بالایی از یون کادمیم را دارند. با توجه به اینکه فاضلاب‌های حاوی یون کادمیم دارای pH در همین محدوده می‌باشند، بنابراین نانوذرات روی اکسید می‌تواند در تصفیه فاضلاب حاوی یون کادمیم استفاده شود. هر چند که عملکرد آن بستگی زیادی به قدرت یونی و تداخل دیگر فلزات موجود در فاضلاب دارد [۱۷].



شکل ۲. تعیین اثر pH محلول بر بازده حذف کاتیون کادمیم توسط نانوذرات اکسید روی [۱۷]

همچنین نانوصفحات اکسید روی با استفاده از روش هیدروترمال برای جذب،  $Pb^{2+}$  استفاده شده و سپس به صورت هیدروترمالی در محلول آبی حاوی منبع حاوی سولفور احیا شدند. نتایج ثابت کردند که نانوصفحات اکسید روی ظرفیت جذب  $Pb^{2+}$  را به خاطر نقش گروه‌های هیدروکسی سطحی بر روی اکسید روی دارند. ظرفیت جذب نانوصفحات اکسید روی برای جذب یون سرب  $7/6$  میلی گرم/گرم بوده است. همچنین مطالعاتی بر روی قابلیت نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با ترکیبات گوناگون برای حذف یون‌های سرب، مس و نقره انجام شده است. دیده شده است که نانوجاذب اکسید روی اصلاح شده می‌تواند در مدت زمان ۳۰ دقیقه تا سطح

فوتوالکترون اشعه ایکس و تست‌های دیگر نشان می‌دهد که مطابق جدول ۱، جذب فلزات کادمیم و نیکل به صورت فیزیکی بوده و بقیه فلزات به صورت واکنش‌های اکسایش یا کاهش انجام شده است [۱۶].



شکل ۱. مکانیزم جذب فلزات سنگین توسط نانوذرات اکسید روی. (الف) از طریق جذب فیزیکی و (ب) از طریق واکنش اکسایش - کاهش [۱۵]

جدول ۱. مکانیزم جذب فلزات مختلف توسط نانوذرات اکسید روی [۱۶]

ترکیب نانوذره اکسیدروی و فلز جذب شده	مکانیزم اصلی حذف
Ag/ZnO	کاهش
Ct/ZnO	کاهش
Pb/ZnO	اکسایش
Mn/ZnO	اکسایش
Cu/ZnO	جذب / کاهش
Cd/ZnO	جذب
Ni/ZnO	جذب

محققان از نانوذرات اکسید روی به طور گسترده در حذف فلزات سنگین از جمله کادمیم استفاده می‌کنند. زمان تماس بهینه برای حذف یون کادمیم توسط نانوذرات اکسید روی ۱۵ دقیقه بدست آمده است و با افزایش جرم نانوجاذب و زمان تماس راندمان حذف کادمیم افزایش می‌یابد. همچنین مشخص گردیده است که با افزایش غلظت اولیه کادمیم میزان جذب افزایش می‌یابد. عوامل مختلفی مانند pH، غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و جرم جاذب وجود دارد که بر روی فرایند جذب تاثیر می‌گذارند. یکی از مهمترین عوامل مؤثر در فرایند جذب و حذف کادمیم توسط نانوذرات اکسید روی pH می‌باشد. زیرا باعث تغییر حالت یونی فلزات، یونش و باردار شدن سطح جاذب می‌شود که این حالت بر روی واکنش بین

قابل قبولی از این یون ها را از محیط آبی حذف کند. حداکثر ظرفیت جذب این نانوذرات اصلاح شده برای فلزات سرب، مس و نقره به ترتیب ۱۱۵، ۲۱۰ و ۲۴۰ میلی گرم/گرم می باشد. نتایج بررسی ها نشان می دهد که اصلاح سطح نانوصفحات، کارایی حذف را افزایش خواهد داد [۱۸].

در جدول ۲، نتایج تعدادی از تحقیقات انجام شده در جداسازی یون فلز سنگین کادمیم با استفاده از نانوذرات اکسید روی و ترکیبات آن ارائه شده است. در این جدول روش های مختلف سنتز نانوذرات اکسید روی و همچنین شرایط بهینه واکنش شامل دما، pH و زمان حذف نیز گزارش شده است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می گردد، نانوذرات سنتز شده با روش نیمه سبز از بیشترین مساحت سطح یعنی  $701 \text{ m}^2/\text{g}$  برخوردار بوده و همچنین دارای ابعاد  $9/2$  نانومتر می باشند. مقایسه نتایج نشان می دهد که این نانوذرات بیشترین میزان جذب را یعنی  $156 \text{ mg/g}$ ، در دمای  $30^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد و pH برابر با ۷ و مدت  $120$  دقیقه داشته اند. این امر نشان می دهد که نانوذرات اکسید روی سنتز شده به روش سبز از پتانسیل خوبی در جذب فلزات سنگین برخوردار بوده و علاوه بر این آلودگی ها و مشکلات مربوط به روش های شیمیایی را نیز ندارند [۱۵].

همچنین تحقیقات نشان می دهد که می توان نانوذرات اکسید روی را به سادگی و با تغییر pH اصلاح نموده و مجدداً مورد استفاده قرار داد. این اصلاحات می تواند با اسیدها ( $\text{HCl}$ ،  $\text{HNO}_3$ ،  $\text{KNO}_3$ ،  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) یا بازها ( $\text{NaOH}$ ،  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) انجام شود. در جدول ۳، جزییات تعدادی از مطالعات انجام شده در زمینه استفاده مجدد از این نانوذرات و حلال استفاده شده و بازده بدست آمد در مراحل اول تا پنجم استفاده مجدد از این نانوذرات آورده شده است.

### ۳- نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

از میان فتوکاتالیزورهای نیمه رسانا، ثابت شده است که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) برای کاربردهای زیست محیطی بسیار مناسب است، زیرا قدرت جذب فرابنفش بالایی دارد، از نظر زیستی و شیمیایی غیرفعال است، در برابر خوردگی شیمیایی و فتوشیمیایی پایدار است، در آب نامحلول و یا فوق العاده کم محلول بوده و ارزان قیمت است [۱۹].

حذف فلزات سنگین از فاضلاب ها عموماً با روش های گوناگون انجام می گیرد. اکثر روش های موجود یا پرهزینه بوده و یا به مواد شیمیایی متعددی نیاز دارند و بعضی نیز یک پساب ثانویه ایجاد می کنند. اما استفاده از نانوذرات هم ساده بوده و هم تاثیر بسیار خوبی در حذف فلزات سنگین دارد. گزارش ها نشان می دهد که بیشترین نانوذره موجود در محیط های آبی اکسیدتیتانیوم می باشد. این نانوذرات به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی قوی و فتوکاتالیستی که دارند در بسیاری از صنایع آب و فاضلاب و برای تخریب و حذف ترکیبات آلی و فلزات سنگین استفاده می شوند. نتایج نشان داده که این نانوذرات از طریق تغییرات پتانسیل ردوکس می توانند موجب شکست پیوندهای فلزات سنگین با آب یا در رسوبات شده و در نتیجه غلظت آنها را تغییر دهند [۲۰].

در یکی از پژوهش های انجام شده اثر حضور نانوذرات اکسید تیتانیوم بر روی غلظت یون های فلزات سنگین بررسی شده است. در این راستا، ۵ تا  $50 \text{ ppb}$  از نانوذرات اکسید تیتانیوم را به محیط آبی و رسوب حاوی فلزات سنگین اضافه نمودند. نتایج نشان داد بعد از مدت ۹۶ ساعت، اضافه کردن  $50 \text{ ppb}$  از نانوذرات، میزان آرسنیک موجود در محیط آبی را از صفر به ۹ افزایش داده و موجب آلودگی آب می شود ولی مقدار منگنز از ۴۲ به ۱۷، روی از ۲۹ به ۲۱ و مس از ۳۲ به  $2/8$  کاهش می یابد. همچنین مشخص شد که تغییری در غلظت سرب و نیکل ایجاد نشد و در نتیجه تحت تاثیر خواص این نانوذره قرار نگرفتند. همچنین در رسوب حاوی فلزات سنگین مقدار آرسنیک کاهش یافته و بقیه فلزات تغییر قابل ملاحظه ای نداشتند. آنها بیان کردند که علت تاثیر نانوذرات و تغییر در غلظت فلزات سنگین در محیط، ناشی از جذب آنها به دلیل نوع پیوندها یا برهمکنش فلزات سنگین با رسوبات می باشد و هر چه این پیوندها ضعیف تر باشد راحت تر جذب نانوذرات اکسید تیتانیوم می شوند [۲۰].

در این میان فرایندهای کاهش فتوکاتالیزوری با استفاده از فرآیند UV/TiO<sub>2</sub> به صورت سوسپانسیون های آبی می تواند به طور همزمان ترکیبات آلی و فلزات سنگین را کاهش داده و ترکیبات غیرقابل تجزیه زیستی را به ترکیبات قابل تجزیه زیستی تبدیل کند. مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، مدت زمان انجام واکنش، pH محیط، میزان غلظت یون های فلزات سنگین و  $\text{Cr(VI)}$ ،  $\text{Ni(II)}$  و  $\text{As(V)}$  بر کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیزوری

جدول ۲. جداسازی فلز سنگین کادمیم با استفاده از نانوساختارهای اکسید روی و مقایسه روش های مختلف سنتز، شرایط واکنش و بازده [۱۵]

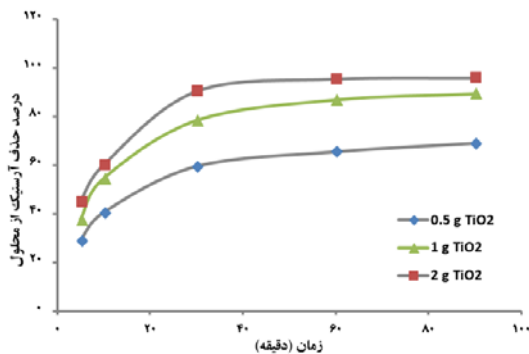
ظرفیت جذب (mg/g)	راندمان حذف پارامتر اصلاح شده						مساحت سطح مخصوص (m <sup>2</sup> /g)	شکل و سایز نانو جاذب	روش آماده سازی	نانوجاذب
	بازده (%)	دما (°C)	زمان (min)	pH	مقدار جاذب (g/L)	غلظت محلول فلزی (mg/L)				
۱۱۹/۷۵ (عملی) ۲۱۷/۴ (تثوری)	—	۲۴	۱۲۰	۷	۰/۰۴	۵۰	۸/۲۵	—	روش اصلاح شده سل - ژل	نانوذرات ZnO NPs
۹۰/۶۴ (عملی) ۳۸۷ (تثوری)	—	۳۰	۱۲۰	۵/۵	۰/۰۰۵	۱۰۰	—	تقریباً کروی و ۲۶ نانومتر	روش ته نشینی	
۹۳	۹۲	—	۶۰	—	۲	۲۰-۲۰۰	—	نامنظم (میله ای) و ۹۵ تا ۴۵۰ نانومتر	روش ته نشینی	
۱۵۶/۷۴	۸۵/۶۳	۳۰	۱۲۰	۷	۲	۱۰۰	۷۰۱/۸۸	شبه کروی و ۹/۲ نانومتر	سنتز نیمه سبز	
۱۱۹/۱	—	۲۵	۱۸۰	۶	۲	۱۰۰	۳۱/۲	شبه لوله و ۲۵ نانومتر	تجاری	
۹۷/۳۶	—	۲۵	۶۰	۵	۱	۲	—	نانو صفحات و ضخامت تقریباً ۱۰ نانومتر	روش همزن حرارتی تجاری	ZnO صفحه
۲۵	—	۲۵	۶۰۰	۶	۰/۵	۱۰۰۰	—	دایره ای و ۵ تا ۲۰ میکرومتر	روش هیدروترمال اصلاح شده	میکرو/نانوکره های توخالی ZnO
۱۴۷/۲۵	۹۱	۳۰	۹۰	۴-۸	۰/۲۵	۲۰۰	۱۵/۷۵	نانومیله های متخلخل ZnO مونتاژ شده	روش هیدروترمال	نانومیله های ZnO مزو متخلخل
—	۷	۲۵	۱۴۴۰	—	۵	۴۷/۱۶ (جیوه II) ۴۲/۰ (سرب II) ۴۷/۸ (کادمیم II) ۱۹/۶ (آرسنیک III) ۲۸/۸۳ (مس II) ۲۵/۱۳ (نیکل II) ۱۵/۷۵ (کیالت II)	۲۷/۵	دایره ۱۰۰ تا ۶۰۰ نانومتری ساخته شده از بلورهای ۲۰ نانومتری	روش شیمیایی نرم در دمای پایین	نانو ذرات ZnO کروی خود انباشته شده
۵۶/۵۳	—	۲۵	۱۴۴۰	۷	۰/۴	۲۵-۱۵۰	—	تقریباً کروی و ۳۰ تا ۷۰ نانومتر	روش سل - ژل	نانوذرات ZnO دوپه شده بر روی کلسیم
۲۸/۳۳ (عملی) ۶۶/۳۶ (تثوری)	—	۲۵	۱۴۴۰	۵	۰/۴	۲۵-۱۵۰	—	دایره ای و ۴۲ نانومتر	روش سل - ژل	نانو ذرات ZnO دوپه شده بر روی کلسیم
۳۶	—	—	۷۲۰	۶	۰/۴	—	—	استوانه ای با قطر ۱۴ تا ۲۰ نانومتر و طول ۲۰-۳۰ نانومتر	روش سل - ژل	نانو ذرات ZnO دوپه شده بر روی ایندیوم
۶۴۳	—	۳۰	۸۰	۶	۰/۲	۱۰	۱۲۰-۳۳۲	اندازه ذرات میکرومتری	روش سل - ژل	مزو متخلخل ZnO و مونولیت TiO <sub>2</sub> @ZnO

جدول ۳. بازده بدست آمده و شرایط اصلاح نانوجاذب های اکسید روی در استفاده مجدد [۱۵]

یون فلزی	نانوجاذب	ماده مورد استفاده برای بازسازی	زمان بازسازی (ساعت)	درصد راندمان حذف پس از چرخه های مختلف				
				مرحله اول	مرحله دوم	مرحله سوم	مرحله چهارم	مرحله پنجم
Cd <sup>2+</sup>	نانو ذرات ZnO مزومتخلخل	۱ مولار NaOH	—	۷۹	۴۶	۳۱	—	—
	مونولیت های TiO <sub>2</sub> @ZnO	۱ مولار NaOH	—	۸۵	۴۹	۳۷	—	—
Hg <sup>2+</sup>	نانو ذرات ZnO	۰/۱ N HCl	۳	۸۳/۲	۸۲/۸	۸۱	۷۶/۹	۷۱/۵
	نانو ذرات ZnO	اتیل استات، متانول و آب مقطر	—	۹۰	۸۵	۷۹	—	—
As <sup>3+</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۳۱	۲۷	۲۴	—	—
	نانومیله های ZnO مزو متخلخل مونتاژ شده	۰/۱ مولار HCl (pH ≤ 2)	۱	—	۳۴/۱۶	—	—	—
Pb <sup>2+</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۹۸/۳	۹۶/۹	۹۵/۹	—	—
	نانو کامپوزیت های ZnO-NiO	۰/۱ مولار HCl	۲	۸۰/۳۶	۵۳/۱۷	۲۱/۶۳	—	—
Cr <sup>6+</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۹۹/۳	۹۸/۶	۹۶/۲	—	—
	نانو ذرات ZnO مزومتخلخل	۱ مولار NaOH	—	۹۰	۵۹	۳۸	—	—
Ni <sup>2+</sup>	مونولیت های TiO <sub>2</sub> @ZnO	۱ مولار NaOH	—	۹۶	۶۶	۴۸	—	—
	نانو ذرات ZnO دوپه شده بر روی آلومینیوم	۰/۵ مولار NaOH (pH=11)	۲	۹۴	۹۴	۸۶	—	—
Co <sup>2+</sup>	نانو ذرات ZnO	0/1 N HCl	۳	۹۴/۶	۹۳/۴	۸۹/۸	۸۵/۴	۷۹/۸
	نانو کامپوزیت های ZnO و مونتموریلونیت	HNO <sub>3</sub> رقیق	—	۹۷/۲	۹۵	۹۱	—	—
Cu <sup>2+</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۹۹/۳	۹۹/۳	۹۷/۶	—	—
	نانومیله های ZnO مزو متخلخل مونتاژ شده	۰/۱ مولار HCl (pH ≤ 2)	۱	—	۴۶/۲۱	—	—	—
Cr <sup>6+</sup>	نانوذرات ZnO روی بیوچار	آب آمونیاک	۴	۸۷	۷۸/۶	۷۳/۴	۷۲	۶۷
	نانو ذرات ZnO	1 N CH <sub>3</sub> COOH, 0.1 N NaOH	۱	۹۳	۴۱/۶۵	۱۸/۶	—	—
Ni <sup>2+</sup>	نانو ذرات ZnO عامل دار مایع یونی کامپوزیت نانوصفحات گرافن و نانو ذرات ZnO	۰/۱ مولار HCl	—	۹۰/۶۷	۸۹/۳۱	۸۷/۸۲	۸۴/۲۰	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار KNO <sub>3</sub> (pH=۳/۶)	—	۹۰/۳۲	—	—	—	—
Co <sup>2+</sup>	نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۳۰	۲۷/۷	۲۶	—	—
	نانو ذرات ZnO	۰/۱ N HCl	۳	۷۱/۲	۶۹/۱	۶۷/۷	۶۸/۴	۶۶/۳
Cu <sup>2+</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۴۰	۳۷/۳	۳۶/۳	—	—
	نانو کامپوزیت های ZnO و مونتموریلونیت	HNO <sub>3</sub> رقیق	—	۸۹/۵	۸۶	۸۰	—	—
Fe <sup>3+</sup>	غشاء PVDF هیبرید شده ZnO	۱ مولار HNO <sub>3</sub>	۳۰	۸۳/۳۷	—	—	—	—
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مول HCl	۱۲	۹۸/۹	۹۸/۳	۹۷/۳	—	—

می یابد، زیرا محل های جذب و تولید الکترون های آزاد در نوار رسانا با افزایش مقدار نانوذرات و زمان واکنش افزایش می یابد. استفاده

تأثیرگذار است. با افزایش مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و افزایش زمان، فرآیند حذف یون فلزات سنگین یاد شده افزایش



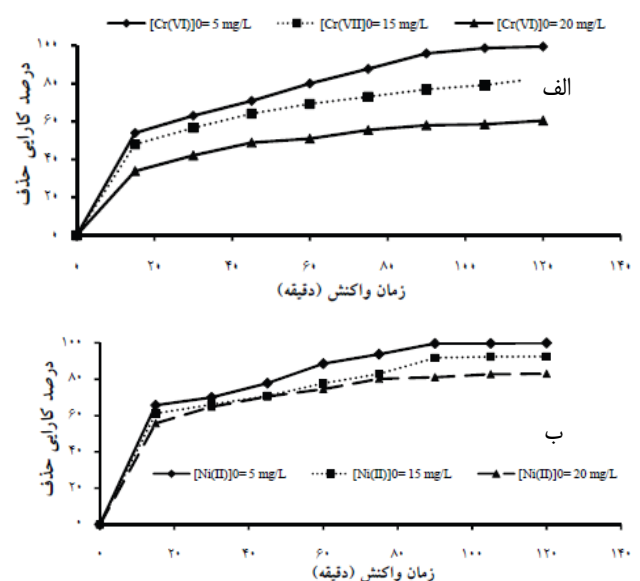
میزان نانوذرات از ۰/۵ به ۲ گرم، درصد حذف آرسنیک نیز افزایش یافته است. از طرفی در محدوده pH طبیعی آب زیرزمینی، نانوذرات شکل ۴. درصد حذف آرسنیک بر حسب زمان در مقادیر مختلف از نانوذرات در pH برابر با [۲۱]

دی اکسید تیتانیوم توانایی جذب نزدیک به ۱۰۰ درصد آرسنیک (با غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر) را دارا می‌باشند، لیکن با افزایش pH به سمت قلیایی مقدار جذب اندکی افزایش می‌یابد.

نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم جاذب مؤثری برای حذف کروم، نیکل و آرسنیک از محلول‌های آبی در شرایط مشابه با پساب‌های صنعتی و آب‌های زیرزمینی هستند [۲۱].

در پژوهش دیگری توانایی دی اکسید تیتانیوم در جذب کاتیون‌های فلزات سنگین سرب، کادمیم و نیکل در دو اندازه نانو و توده با یکدیگر مقایسه شد. در همین راستا از ۳ مقدار مختلف نانوذره و توده مطابق جدول ۴ برای حذف کاتیون‌های فلزات استفاده شد. فرآیند حذف در pH برابر با ۸ و در مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. همانطور که از جدول ۴ مشاهده می‌گردد، درصد حذف فلزات سنگین با نانوذرات در همه غلظت‌ها و برای همه فلزات بیشتر از حالت توده می‌باشد. همچنین درصد یون سرب جدا شده با نانوذرات بیشتر از بقیه فلزات بوده و مقدار نانوذره نیز تأثیری در میزان حذف نداشته و در همه مقادیر نانوذره تقریباً برابر با ۱۰۰ می‌باشد. مقدار یون کادمیم نیز با مقادیر مختلف از نانوذرات (۰/۱ و ۰/۵ گرم بر لیتر) نیز حدود ۱۰۰ درصد بوده ولی با کاهش مقدار نانوذرات به ۰/۰۱ گرم بر لیتر به ۸۴ درصد کاهش یافته است. همچنین مقدار یون نیکل جدا شده نیز با ۰/۵ گرم بر لیتر از نانوذرات به بیش از ۹۹ درصد رسیده است. بنابراین همانطور که مشخص گردید نانوذرات کارایی بالاتری در حذف فلزات سنگین نسبت به حالت توده یا بالک خود دارند [۲۲].

از مقدار بهینه ۱ گرم بر لیتر از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، موجب حذف Cr(VI) تا ۸۴ درصد و Ni(II) تا ۹۳ درصد شده است. افزایش pH منجر به کاهش احیای فتوکاتالیزوری کروم شش ظرفیتی شده در حالی که حذف نیکل دو ظرفیتی افزایش می‌یابد. این تغییرات را می‌توان به غالب بودن گونه‌های  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  و  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  در pH های میانی و بالا نسبت داد. همچنین حذف فتوکاتالیزوری یون‌های یاد شده با افزایش غلظت این یون‌ها به علت احیای بیشتر مولکول‌های Ni(II) و Cr(VI) کاهش می‌یابد (شکل ۳) [۱۹].



شکل ۳. الف) تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و (ب) نیکل دو ظرفیتی بر کارایی حذف فتوکاتالیزوری با استفاده از فرآیند  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ . مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۱ گرم/لیتر و  $\text{pH}=7$  [۱۹].

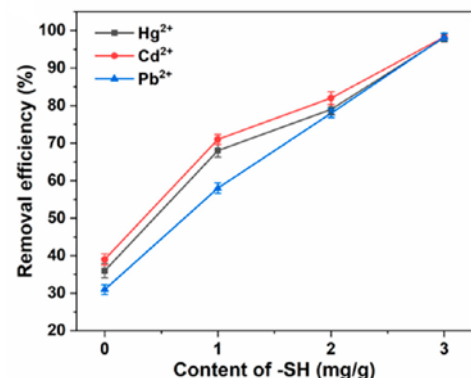
حذف آرسنیک از آب آشامیدنی بسیار حیاتی می‌باشد. سازمان بهداشت جهانی وجود حداکثر ۱۰ میکروگرم بر لیتر آرسنیک را در آب شرب مجاز اعلام کرده است. تحقیقات نشان داده است بیش از ۹۰ درصد آرسنیک موجود در آب‌های شرب ایران، پس از حدود ۳۰ دقیقه مجاورت با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (۳ گرم بر لیتر) جذب می‌شود، ولی برای رسیدن به استاندارد شرب آرسنیک، ۶۰ دقیقه زمان لازم است و بعد از ۶۰ دقیقه، میزان جذب تغییری نمی‌کند. در واقع حذف آرسنیک به طور کلی با افزایش زمان افزایش می‌یابد که این افزایش در دو فاز سریع و کند، از هم قابل تشخیص است (شکل ۴). این امر نشان‌دهنده آن است که در مراحل اولیه، همه مکان‌های جذب موجود بر روی سطح جاذب خالی بوده و برای جذب سطحی در دسترس هستند. همچنین با افزایش

در یکی دیگر از پژوهش های انجام شده از نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح شده با سولفو هیدریل (۳-پروپیل هیدروفوبیک تری

جدول ۴. حذف فلزات سنگین با دی اکسید تیتانیوم در دو اندازه توده و نانو [۲۲]

غلظت (g/l) TiO <sub>2</sub>	درصد جذب نانوذرات TiO <sub>2</sub>	درصد جذب در بالک TiO <sub>2</sub>	یون دو ظرفیتی
۰/۰۱	۹۹/۸	۸۶/۷	سرب
۰/۱	۹۹/۹	۹۴/۸	
۰/۵	۱۰۰	۹۵/۱	
۰/۰۱	۸۴/۳	۲۸/۷	کادمیم
۰/۱	۹۹/۸	۸۵/۹	
۰/۵	۹۹/۹	۹۷/۸	
۰/۰۱	۱۱/۵	۴/۱	نیکل
۰/۱	۹۲/۶	۲۱/۲	
۰/۵	۹۹/۲	۸۱/۵	

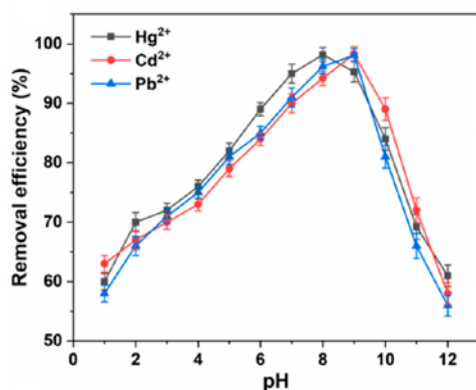
متوکسی سیلان) برای حذف کاتیون های فلزات سنگین کادمیم، سرب و جیوه استفاده شد. نتایج نشان داد که بیش از ۹۸ درصد این کاتیون های فلزات سنگین توسط نانوذرات اصلاح شده جدا شده و بعد از ۳ بار فرایند جذب- واجذب، عملکرد نانوذرات بیش از ۹۶ درصد بوده و کارایی آنها کاهش قابل توجهی نداشته است. این نانوذرات اصلاح شده از یک پتانسیل بسیار خوب برای جذب فلزات سنگین برخوردار می باشند. مطابق شکل ۵ نتایج نشان داد که با افزایش گروه های سولفو هیدریل بر روی سطح نانوذرات تا ۳ میلی گرم بر گرم، میزان جذب کاتیون های فلزات سنگین به صورت پیوسته افزایش می یابد [۲۳].



شکل ۵. اثر گروه های سولفو هیدریل در میزان جذب کاتیون های فلزات سنگین [۲۳]

همچنین افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتیگراد، تاثیر قابل توجهی در میزان جذب فلزات نداشته و نتایج مشابه بوده است. علاوه بر این نتایج نشان داد که در pH برابر با ۸ بیشترین جذب کاتیون

جیوه و pH برابر با ۹ بیشترین جذب کاتیون های فلزات سرب و کادمیم انجام شده است و با کاهش یا افزایش آن میزان جذب مطابق شکل ۶ کاهش یافته است. همچنین مشخص گردید که سرعت جذب در ابتدا زیاد بوده و بعد آهسته شده تا بعد از مدت ۴۰ دقیقه اشباع می گردد [۲۳].



شکل ۶. اثر pH در میزان جذب کاتیون های فلزات سنگین [۲۳]

#### ۴- نانوذرات مغناطیسی

یکی دیگر از نانوذراتی که در صنایع مختلفی استفاده می شوند، نانوذرات مغناطیسی می باشند. ویژگی ممتاز این نانوذرات داشتن خاصیت مغناطیسی و امکان جداسازی آنها با یک میدان مغناطیسی خارجی از بقیه محیط است. این امر تاثیر قابل توجهی در کاهش هزینه ها دارد و نیاز به استفاده از تجهیزات و دستگاه های گران قیمت را کاهش داده است. همچنین زمان حذف و مصرف انرژی را نیز کم کرده است. علاوه بر این، اصلاح سطحی آنها با ترکیبات و مواد مختلف مانند پلیمرها موجب افزایش کارایی آنها به دلیل جداسازی ترکیبات و مواد مختلف به واسطه گروه عاملی موجود بر روی مواد پلیمری می گردد [۲۴]. به همین دلیل از این نانوذرات در کاربردهای بسیار زیادی از جمله پزشکی مانند رهایش دارو، درمان و شناسایی و جداسازی سلول ها و همچنین آلاینده ها استفاده می گردد [۲۵-۲۸]. تحقیقات نشان داده است که در میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن و به خصوص نانوذرات مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) به دلیل خواص منحصر به فرد این نوع از نانوذرات شامل خصوصیت سوپر پارامغناطیسی، فوق اشباعیت، پذیرفتاری مغناطیسی به همراه اندازه ایده آل و ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مناسب که به ساختار این ذرات وابسته است و همینطور به علت زیست سازگاری بالا، در کاربردهای مختلفی از جمله

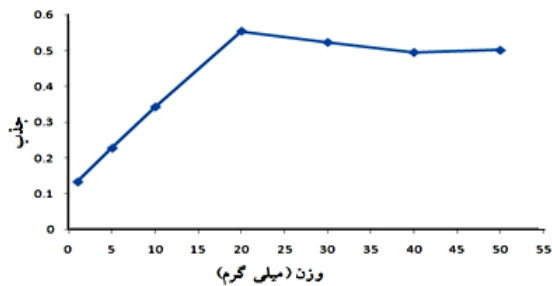
سیالات مغناطیسی، کاتالیست‌ها، فناوری زیستی/زیست پزشکی، ذخیره اطلاعات و جداسازی عناصر مضر و حفظ محیط زیست

بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۲۹، ۳۰].

در یکی از کارهای انجام شده از نانوذرات اکسید آهن برای حذف یون‌های کادمیم استفاده شد. در این پژوهش، مقدار بهینه نانوذرات و پارامترهای فرآیندی در حذف تعیین گردیده است. نتایج نشان داد که با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر از یون کادمیم در فاضلاب، می‌توان با استفاده از یک میلی گرم از نانوذرات، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، pH بالاتر از ۵/۶، در مدت زمان ۱۰ دقیقه بیش از ۹۵ درصد از یون فلزی کادمیم را از محیط جدا نمود. همچنین مشخص گردید که با افزایش زمان به ۱ ساعت، افزایش مقدار نانوذرات به ۲ میلی گرم و افزایش دما به ۵۵ درجه سانتیگراد، تاثیر قابل توجهی در نتایج ایجاد نمی‌گردد و تنها به میزان ۲ تا ۴ درصد، حذف بهبود می‌یابد. اما کاهش آنها، مثلاً کاهش مقدار نانوذرات به ۰/۵ میلی گرم و کاهش دما از ۲۵ به ۱۵ درجه سانتیگراد موجب کاهش قابل توجه درصد حذف یون کادمیم، به ترتیب به میزان ۲۳ و ۵۳ درصد می‌گردد. همچنین با افزایش مقدار کادمیم درصد حذف به دلیل غیرفعال شدن جایگاه های جذب کاهش می‌یابد. علاوه بر این نتایج نشان داد که مکانیزم جذب به صورت الکترواستاتیکی بوده که به دلیل اتصال بین یون‌های کادمیم و نانوذرات اکسید آهن با بارهای مخالف یکدیگر می‌باشد که pH واکنش نقش کلیدی در این اتصال دارد [۳۱]. همچنین نانوذرات برای ۵ بار شستشو و مجدداً مورد استفاده قرار گرفتند که بازده جذب کاهش قابل توجهی نداشت.

همچنین در مطالعه دیگری از نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با عصاره گیاه جاشیر برای حذف فلزات سرب و کادمیم استفاده گردید. نتایج نشان داد که با مقدار بهینه ۲۰ میلی گرم جاذب و مقدار ۱۰۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر یون کادمیم و سرب، بیشترین میزان جذب در pH بین ۶ تا ۶/۵ و مدت زمان ۴ دقیقه بدست می‌آید. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد، مشخص شد که در یک مقدار ثابت از آلودگی از هر دو نوع فلز، افزایش میزان جاذب یا نانوذرات به بالای ۲۰ میلی گرم تاثیری در بازده حذف ندارد و حتی به میزان خیلی کمی نسبت به ۲۰ میلی گرم کاهش یافته و بعد از آن، میزان

جذب ثابت می‌گردد. به عبارتی با افزایش مقدار جاذب از ۵ تا ۲۰ میلی گرم، میزان جذب سرب و کادمیم در یک مدت زمان مشخص



شکل ۷. اثر مقدار نانوذرات  $Fe_3O_4$  در جذب یون سرب با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و در مدت زمان ۴ دقیقه [۳۲]

افزایش یافته است و بعد از ۲۰ میلی گرم تقریباً ثابت مانده است و در نتیجه مقدار بهینه ۲۰ میلی گرم گزارش شده است. همچنین آنها بیان کردند که علت عملکرد خوب این نانوذرات اصلاح شده در جذب یون‌های این فلزات سنگین، ناشی از برهمکنش بهتر بین این گیاه و فلزات به دلیل گروه هیدروکسیل گیاه جاشیر می‌باشد [۳۲].

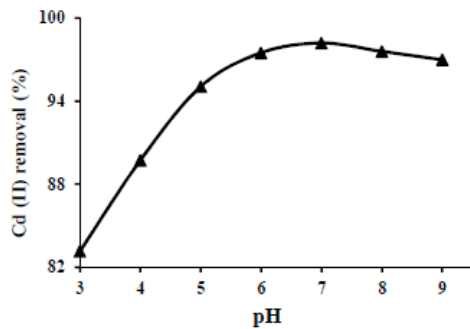
در پژوهش دیگری از نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4/NiO$  با درصد های مختلف از NiO برای حذف یون سرب استفاده گردیده است. لازم به ذکر است که آنها در واکنش نانوذرات از گیاه هاگنیا<sup>۱</sup> به منظور پوشش نانوذرات، جلوگیری از کلوخه شدن آنها و افزایش برهمکنش با یون سرب و سنتز و پایداری بالاتر نانوذرات استفاده نموده‌اند [۳۳].

در یکی دیگر از مطالعات انجام شده نانوذرات  $Fe_3O_4$  و خاک رس بنتونیت به هیدروژل شبکه‌ای شده از جنس پکتین اضافه شده و سپس از این نانوکامپوزیت در حذف کاتیون های فلزات سنگین مس، سرب و کادمیم موجود در آب استفاده گردیده است. آنها اثر زمان، غلظت مواد و pH را در حذف کاتیون های فلزات بررسی کرده و نتایج نشان داده که در pH برابر با ۷ و مدت زمان ۶۰ دقیقه و مقدار ۰/۰۳ گرم از جاذب، بازده حذف این فلزات بین ۸۷ تا ۹۵ درصد می‌باشد [۳۴]. در مطالعه دیگری از نانوذرات  $Fe_3O_4$  با لیگنین برای حذف کاتیون های فلزات سنگین مس، کروم و نیکل و همچنین رنگ متیلن بلو استفاده گردیده است. نتایج نشان داده که نانوذرات دارای ساختار کروی بوده و بازده بالای ۹۸ درصد در حذف را دارا می‌باشند. نکته مهم در این روش سنتز یک مرحله‌ای

<sup>1</sup> Hagenia abyssinica

نشان دهنده رقابت بالای این دو یون در اتصال به جاذب و یا برهمکنش با گروه های آمین و هیدروکسیل جاذب است [۴۴].

در یکی دیگر از پژوهش های انجام شده از نانوذرات  $Fe_3O_4$



شکل ۸. تاثیر pH بر روی درصد حذف یون کادمیم از محیط در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر از کادمیم [۴۴]

متخلخل با اندازه ۱۵ نانومتر و اندازه حفرات بین ۲ تا ۶۰ نانومتر برای حذف کاتیون های فلزات سنگین نیکل، مس، سرب و کادمیم استفاده شده است. مطابق جدول ۵، نتایج نشان می دهد که میزان جذب یون های فلزات سنگین به صورت تنها در محلول بیشتر از زمانی است که مخلوطی از یون های فلزات سنگین در کنار هم باشند. همچنین در این کار، بیشترین میزان جذب مربوط به کاتیون فلز سرب می باشد [۴۵].

جدول ۵. درصد حذف کاتیون های فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات متخلخل  $Fe_3O_4$  در دو حالت تنها در آب و مخلوطی از فلزات سنگین در آب [۴۵]

نوع فلز				درصد حذف
Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	
۹۸	۸۷	۹۰	۷۸	به صورت تنها در آب
۸۶	۸۰	۸۴	۵۴	در مخلوطی از کاتیون های فلزات سنگین

مطابق شکل ۹ بهترین pH حذف این فلزات برابر با ۵ می باشد که بازده حذف مطابق شکل ۹ الف به حداکثر مقدار خود رسیده است. علت این افزایش در بازده حذف را می توان ناشی از کاهش پتانسیل زتای نانوذرات اکسید آهن به مقادیر منفی و در نتیجه برهمکنش الکترواستاتیک بین یون های فلزات سنگین با بار مثبت و یون های اکسید آهن با بار منفی بیان نمود. علاوه بر این در pH پایین تر دانسیته پروتون در محیط بالا بوده و بین یون های فلزات سنگین و پروتون در جذب نانوذرات اکسید آهن رقابت برقرار می شود. همچنین بر اساس نتایج مشخص گردید که میزان شستشو<sup>۱</sup> یا

این نانوذرات با استفاده از روش حلال گرمایی بوده که موجب کاهش هزینه آنها می شود [۳۵].

علاوه بر این از نانوذرات مغناطیسی دیگر و همینطور ترکیب آنها با مواد دیگر جهت بهبود فرآیند جداسازی استفاده گردیده است [۳۶-۳۸]. به عنوان مثال در یکی از پژوهش های انجام شده از نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت که با کیتوزان اصلاح شده است برای حذف کادمیم (II) استفاده شده است. لازم به ذکر است که امروزه از بسیاری از مواد پلیمری برای حذف فلزات استفاده می گردد [۸، ۳۹، ۴۰]. در میان آنها کیتوزان به دلیل داشتن گروه های عاملی مختلف مانند آمین و هیدروکسیل و در نتیجه امکان اتصال به یون های فلزی مختلف، قیمت مناسب، طبیعی بودن و در دسترس بودن مورد توجه زیاد پژوهشگران قرار گرفته است [۴۱، ۴۲]. اما به دلیل فرآیند سخت جدا کردن کیتوزان با روش های رایج مثل فیلتر کردن و ته نشینی بعد از حذف یون های فلزات، در این کار آنها را با نانوذرات مغناطیسی ترکیب نموده تا فرآیند حذف تسهیل گردد [۴۳]. همانطور که بیان شد، یکی از مهمترین پارامترها در جذب سطحی، pH می باشد که در شکل ۸، اثر آن بر درصد حذف یون کادمیم مشاهده می گردد. نتایج نشان داده که در pH زیر ۳، کیتوزان حل شده و در pH بالای ۹ نیز، یون های فلزی به صورت هیدروکسید رسوب کرده و امکان حذف ندارند. اما در pH برابر با ۷ بازده حذف کادمیم توسط نانوکامپوزیت NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CS حدود ۹۹ درصد می باشد. نکته مهم دیگر در استفاده از جاذب ها، قابلیت بازیافت آنها بعد از فرآیند حذف می باشد. نتایج در این مطالعه نشان داده که بعد از ۱۰ بار استفاده و شستشوی نانوکامپوزیت با محلول آب و اسید نیتریک، تنها ۱/۴ درصد، بازده حذف نسبت به حالت اول کاهش یافته است که نشان دهنده این امر است که می توان از آن برای دفعات زیادی استفاده نمود و در نتیجه هزینه تولید آن کاهش می یابد. علاوه بر این، در این مطالعه اثر یون های دیگر بر بازده حذف نیز بررسی شده است. نتایج نشان داده در محلولی که حاوی یون کادمیم و یکی از یون های مس، سرب و روی باشد، بازده واکنش بین ۴۷ تا ۶۵ درصد کاهش می یابد. بیشترین کاهش مربوط به حضور یون های مس بوده که

<sup>1</sup> Leaching



تاثیر قابل توجهی دارد. لذا به نظر می‌رسد هر چقدر بر همکنش یا اتصال مواد جاذب و آلاینده قوی‌تر باشد، بازده حذف بهتر خواهد بود. همچنین بقیه فاکتورها مانند مقدار نانوذرات (جاذب) و یا زمان

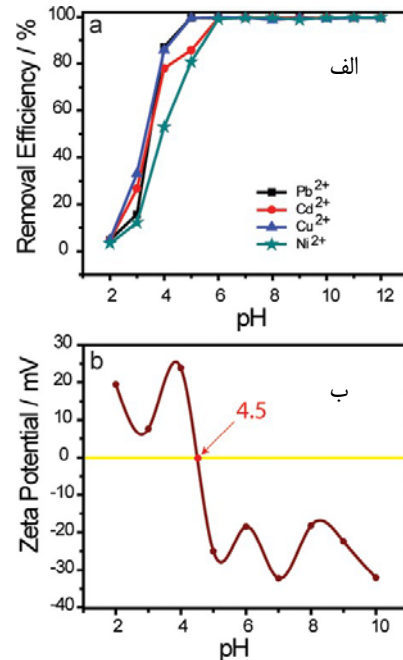
تجزیه نانوذرات اکسید آهن در pH های مختلف بسیار کم بوده (بیشترین مقدار آن در pH برابر با ۲ می‌باشد) و قابل صرنظر کردن می‌باشد [۴۵].

جدول ۶. نتایج حاصل از مطالعات مختلف

مرجع	نوع نانوذره	نوع فلز سنگین	درصد جداسازی %	pH	زمان جداسازی (دقیقه)
[۱۷]	نانوذرات ZnO	کادمیم	۸۹	۵-۷	۱۵
[۱۵]	ZnO سنتز سبز	کادمیم	۸۵	۷	۱۲۰
[۱۸]	ZnO نانوصفحات	مس/سرب/نقره	۹۴ تا ۹۷	۵	۳۰
[۲۱]	TiO <sub>2</sub>	آرسنیک	بیشتر از ۹۰	۷	۳۰
[۲۳]	TiO <sub>2</sub> سولفیدریل	جیوه/کادمیم/سرب	۹۸	۸-۹	۴۰
[۲۲]	TiO <sub>2</sub>	سرب/کادمیم/م/نیکل	۱۰۰	۸	۱۲۰
[۳۱]	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	کادمیم	۹۵	۵/۶	۱۰
[۳۴]	Pectin Gel /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Bentonite	مس/سرب/کادمیم	۸۷ تا ۹۵	۷	۶۰
[۴۵]	مزوپور Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	مس/سرب/کادمیم/نیکل	۹۸ تا ۸۷	۶	۱۲۰

نیز یک مقدار بهینه دارند که کمتر از آن میزان جذب کاهش یافته و با افزایش مقدار آن معمولاً، درصد یا بازده حذف تغییری نمی‌کند و حتی ممکن است اثر کاهشی نیز داشته باشد. از نانوذرات و اکسیدهای فلزی مختلفی برای حذف کاتیون های فلزات سنگین استفاده گردیده است که در بین آنها، به نظر می‌رسد که نانوذرات مغناطیسی به دلیل داشتن دو ویژگی یا اصطلاحاً دوعامله بودن از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشند. یکی قابلیت اصلاح سطحی و عامل دار شدن توسط مواد مختلف و دیگری خاصیت مغناطیسی و امکان جدا کردن ترکیبات مختلف از محیط به واسطه یک میدان مغناطیسی خارجی که موجب کاهش هزینه و افزایش بازده می‌گردد.

## مراجع



شکل ۹. تاثیر pH بر روی بازده حذف کاتیون های فلزات سنگین (الف) و تغییر پتانسیل زتا با تغییر pH (ب) [۴۵]

در جدول ۶، بازده بدست آمده و عوامل موثر بر واکنش برای حذف فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات فلزی در شرایط بهینه با توجه به تعدادی از مقالات بررسی شده در این پژوهش، جهت مقایسه ذکر گردیده است. البته لازم به ذکر است که برای دستیابی به بهترین حالت و تعیین نوع نانوذره، شرایط محیطی و همچنین بررسی مطالعات دیگر نیز لازم می‌باشد.

## ۴- نتیجه گیری

وجود فلزات سنگین در آب و در نتیجه آن در مواد خوراکی موجب ابتلای انسان به انواع بیماری‌ها و از جمله سرطان می‌شود. لذا حذف آنها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. فرآیندهای حذف زیادی استفاده گردیده است که به نظر می‌رسد، فرآیند جذب سطحی به دلیل ویژگی‌هایی که دارد، بیشتر مورد توجه محققان و صنایع مختلف قرار گرفته است. در این فرآیند نیز فاکتورهای مختلفی مانند مقدار جاذب، غلظت آلاینده، دما، زمان و pH واکنش موثر هستند که در این میان pH واکنش به دلیل ایجاد شرایط برهمکنش دو ماده با یکدیگر از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی،

13. L. Liu. X.-B. Luo. L. Ding, S.-L. Luo, in: X. Luo, F. Deng, (Eds.), *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Elsevier 2019.
14. M. H. Sosa Lissarrague. S. Alshehri. A. Alsalhi. V. L. Lassalle, I. López Corral, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2023, 2728305 (2023).
15. V. Dhiman, N. Kondal, *Colloids Interface Sci. Commun.* 41, 100380 (2021).
16. A. T. Le. S.-Y. Pung. S. Sreekantan. A. Matsuda, D. P. Huynh, *Heliyon* 5, e01440 (2019).
17. M. S. Ehrampoush, MH; Zarei, S; Ebrahimi, A; Askari Shahi, M; Safdari, M, *Scientific Research Journal of Yazd Medical Sciences University* 13 (2014) 1.
18. Z. H. A. Jafari Beheshti H., Leila; Sadat Shah Velayati, Ashraf, *Nano mater. (Research of nano composite materials)* 11, 11 (2019).
19. M. Shirzad Siboni. M. T. Samadi. A. R. Rahmani. A. R. Khataee. M. Bordbar, M. R. Samarghandi, *Iranian Journal of Health and Environment* 3, 261 (2010).
20. A. Marefat. A. Karbassi. B. Aghabarari, E. Rodríguez Castellón, *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab ( in persian )* 33, 82 (2022).
21. A. N. Nazari, M; Yari, AR, *Qom Univ Med Sci J* 13, 62 (2019).
22. K. E. Engates, H. J. Shipley, *Environ. Sci, Pollu. Res.* 18, 386 (2011).
23. B. Chen. L. Li. L. Liu, J. Cao, *Front. Chem.* 10 (2023).
1. Z. Moosavinasab. S. Esmailzadeh, A. Haghghi, *J. Water Wastewater Sci. Engin.* 8, 3 (2023).
2. M. Zaynab. R. Al-Yahyai. A. Ameen. Y. Sharif. L. Ali. M. Fatima. K. A. Khan, S. Li, *J. King Saud Univ. Sci.* 34, 101653 (2022).
3. Kiran. R. Bharti, R. Sharma, *Mater. Today: Proceedings* 51, 880 (2022).
4. Z. Bao. H. Feng. W. Tu. L. Li, Q. Li, *Environ Sci Pollut Res* 29, 35501 (2022).
5. M. E. Mahmoud. S. M. Elsayed. S. E. M. E. Mahmoud. R. O. Aljedaani, M. A. Salam, *J. Mol. Liq.* 347, 118274 (2022).
6. S. Mitra. A. J. Chakraborty. A. M. Tareq. T. B. Emran. F. Nainu. A. Khusro. A. M. Idris. M. U. Khandaker. H. Osman. F. A. Alhumaydhi, *J. Simal-Gandara, J J. King Saud Univ. Sci.* 34, 101865 (2022).
7. L. Parida, T. N. Patel, *Environ. Monit. Assess.* 195, 766 (2023).
8. S. Jadoun. J. P. Fuentes. B. F. Urbano, J. Yáñez, *J. Environ. Chem. Eng.* 11, 109226 (2023).
9. T. A. Saleh. M. Mustaqeem, M. Khaled, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 17, 100617 (2022).
10. M. Z. A. Zaimee. M. S. Sarjadi, M. L. Rahman, *Water* 13, 2659 (2021).
11. S. Rajendran. A. K. Priya. P. Senthil Kumar. T. K. A. Hoang. K. Sekar. K. Y. Chong. K. S. Khoo. H. S. Ng, P. L. Show, *Chemosphere* 303, 135146 (2022).
12. S. Ethaib. S. Al-Qutaifia. N. Al-Ansari, S. L. Zubaidi, *Environments* 9, 123 (2022).

35. S. Li. X. Li. S. Li. P. Xu. Z. Liu, S. Yu, Int. J. Biol. Macromol. 259, 128971 (2024).
36. M. U. Saleem. H. Hussain. S. Shukrullah. M. Yasin Naz. M. Irfan. S. Rahman, A. A. J. Ghanim, ACS Omega 9, 3507 (2024).
37. E. Esmaeili Lashkarian. S. Ahmadi, F. Beigmohammadi, Int. J. New Chem. 11, 362 (2024) 362.
38. F. Almomani. R. Bhosale. M. Khraisheh. A. kumar, T. Almomani, Appl. Surf. Sci. 506, 144924 (2020).
39. H. Wu. G. Lin. C. Liu. S. Chu. C. Mo, X. Liu, Trends Environ. Anal. Chem. 36, e00178 (2022).
40. S. Radoor. J. Karayil. A. Jayakumar, S. Siengchin, J. Water Proc. Engineering 59, 104983 (2024).
41. U. Haripriyan. K. P. Gopinath, J. Arun, Mater. Lett. 312, 131670 (2022).
42. A. M. Omer. R. Dey. A. S. Eltaweil. E. M. Abd El-Monaem, Z. M. Ziora, Arab. J. Chem. 15, 103543 (2022).
43. K. Wang. F. Zhang. K. Xu. Y. Che. M. Qi, C. Song, RSC Adv. 13, 6713 (2023).
44. A. Homayonfard. M. Miralinaghi. R. Haji Seyed Mohammad Shirazi, E. Moniri, Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab ( in persian ) 31 (2020) 112.
45. T. P. Fato. D.-W. Li. L.-J. Zhao. K. Qiu, Y.-T. Long, ACS Omega 4, 7543 (2019).
24. A. H. Haghghi. S. Taherinezhad, Z. Babaei, Nano World 18, 54 (2022).
25. A. H. Haghghi. M. T. Khorasani. Z. Faghieh, F. Farjadian, Heliyon 6 (2020).
26. A. H. Haghghi. Z. Faghieh. M. T. Khorasani, F. Farjadian, J. Magn. Magn. Mater. 490, 165479 (2019).
27. A. H. Haghghi, Iranian Chemical Engineering Journal (2024).
28. Y. P. Yew. K. Shameli. M. Miyake. N. B. B. Ahmad Khairudin. S. E. B. Mohamad. T. Naiki, K. X. Lee, Arab. J. Chem. 13, 2287 (2020).
29. S. Liu. B. Yu. S. Wang. Y. Shen, H. Cong, Adv. Colloid Interface Sci. 281, 102165 (2020).
30. L. S. Ganapathe. M. A. Mohamed. R. Mohamad Yunus, D. D. Berhanuddin, Magnetochemistry 6, 68 (2020).
31. L. Karimi Takanlu. M. Farzadkia. A. H. Mahvi. A. Esrafiy, M. Golshan, Iranian Journal of Health and Environment 7, 171 (2014).
32. M. F. F. Nematollahi; S, Zamani; M, Zeynali, Food Thechnology & Nutrition 15, 99 (2018).
33. A. E. Ferenj. D. M. Kabtamu. A. H. Assen. G. Gedda. A. A. Muhabie. M. Berrada, W. M. Girma, ACS Omega 9, 6803 (2024).
34. S. T. Maleki. P. Beigi, M. Babamoradi, Mate. Sci. Engin.: B 298, 116899 (2023).



# A brief review on adsorption of heavy metals using widely used metal oxide nanoparticles including zinc oxide, titanium dioxide and iron oxide

A.H. Haghighi<sup>1\*</sup>, Sh. Esmailzadeh<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Darab Branch, Islamic Azad University, Darab, Iran

<sup>3</sup>Department of Applied Researches, Chemical, Petroleum & Polymer Engineering Research Center, Shiraz branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

**Abstract:** The rapid process of industrialization and increased use of heavy metals such as mercury, cadmium, lead, copper, silver and arsenic in the last two decades has inevitably led to the increase of these metals in environments. The introduction of such compounds through industrial, urban and agricultural sewage, etc., has created conditions that are always considered a threat to human health. Therefore, it is very necessary to remove these pollutants from the point of view of public health and environmental pollution control. Therefore, in this article, the investigation and application of a number of nanometal oxides that are used in the separation of these dangerous substances, as well as the factors affecting the separation process, have been briefly discussed.

**Keywords:** Heavy metal cations, Sorbent, Pollutants.