

بررسی مکانیسم و نقش کربن دات‌ها در سیستم‌های فوتوکاتالیستی

فرهاد اخگری وایقان^{۱*}، ناصر صمدی^۲، ناهیده محمدی^۲، پریسا پدرود^۲

^۱ دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی پدافند غیر عامل

^۲ گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه

چکیده

با توسعه سریع علم و فناوری، مشکل آلودگی محیط زیست و نیاز به انرژی پاک بیشتر احساس می‌شود. برای حل این مشکلات، فناوری کاتالیستی نوری که امکان تخریب آلاینده‌ها و تبدیل انرژی را فراهم می‌سازد، به‌عنوان یکی از کارآمدترین روش‌ها محسوب می‌شود. در مقایسه با نقاط کوانتومی نیم‌رسانا (QDs)، کربن دات‌ها (CDs)، به‌عنوان نوع جدیدی از مواد فلورسنت‌کننده مبتنی بر کربن، ویژگی‌های فراوانی مانند حلالیت بالا در آب، هزینه پایین، سمیت کم، گروه‌های عاملی سطحی فراوان و سازگاری با محیط زیست را ارائه می‌دهند. افزون بر این ویژگی‌ها، بعضی از ویژگی‌های منحصر به فرد کربن دات از قبیل نورتایی تبدیلی با انرژی بالا (UCPL) و توانایی انتقال الکترون تحریک شده باعث ایجاد مسیر جدیدی برای دستیابی اثربخش به فوتوکاتالیست‌ها بدون فلز می‌شود. این مقاله پیشرفت‌های اخیر در مورد کربن دات‌های مورد استفاده برای کاتالیست نوری را از دیدگاه‌های متفاوت بررسی می‌کند، که شامل سه بخش زیر است: طبقه بندی، سنتز و مکانیسم فوتوکاتالیستی انواع کربن دات‌ها. همچنین، برنامه‌های کاربردی برای مسائل زیست محیطی (فرایندهای UCPL) و تبدیل انرژی (فرایند انتقال الکترون القاشده با نور) در این مقاله تشریح شده است.

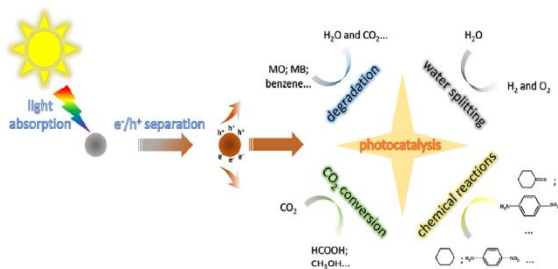
واژه‌های کلیدی: کربن دات، فوتوکاتالیست، طبقه بندی، مکانیسم

ایمیل نویسنده مسئول: Farhad.akhgari@gmail.com; Farhad_akhgari@mut.ac.ir

۱-مقدمه

همراه با توسعه سریع صنعتی و رشد اقتصادی، محیط زیست و بحران انرژی در جهان به یکی از جدی‌ترین چالش‌های قرن تبدیل شده است. استفاده از انرژی خورشیدی افزون بر دارا بودن مزایایی از قبیل پاک بودن، در دسترس بودن و هزینه پایین در تولید انرژی می‌تواند در جهت رفع آلودگی‌های زیست محیطی نیز کاربرد داشته باشد. در حال حاضر، یکی از جذاب‌ترین کاربردهای انرژی خورشیدی، کاتالیست نوری است. کاتالیست نوری به فرایند تبدیل انرژی با بکارگیری کاتالیست‌ها و نور اشاره دارد. کاتالیست نوری به دنبال سرعت بخشیدن به نوع جدیدی از فناوری «سبز» برای تخریب آلاینده‌ها (به ویژه برخی از رنگهای آزو)، انجام برخی واکنش‌های شیمیایی و دستیابی به انرژی هیدروژنی ایده آل از نور خورشید و آب است. مثال‌هایی از کاربردهای فوتوکاتالیست در (شکل ۱) نشان داده شده است. برای کاتالیست نوری هیچ چیزی مهم‌تر از الکترون و حفره انرژی نیست. فرایند کاتالیست نوری با تولید حامل‌های بار (یعنی الکترون و حفره) که توسط نور بوجود آمده‌اند، شروع می‌شوند. با این حال بسیاری از سیستم‌های کاتالیست نوری موجود از بهره‌وری پایین رنج می‌برند که بطور جدی بازده کوانتومی کلی و کاربرد عملی کاتالیست‌توری را محدود می‌کند [۱]. پس، تلاش‌ها برای افزایش کارایی سیستم‌های فوتوکاتالیست با در نظر گرفتن مسائل زیست محیطی ادامه دارد. مطالعات سال‌های اخیر نشان می‌دهد که یکی از

گزینه‌های افزایش کارایی فرایندهای فوتوکاتالیست می‌تواند استفاده از نقاط کوانتومی کربن باشد.



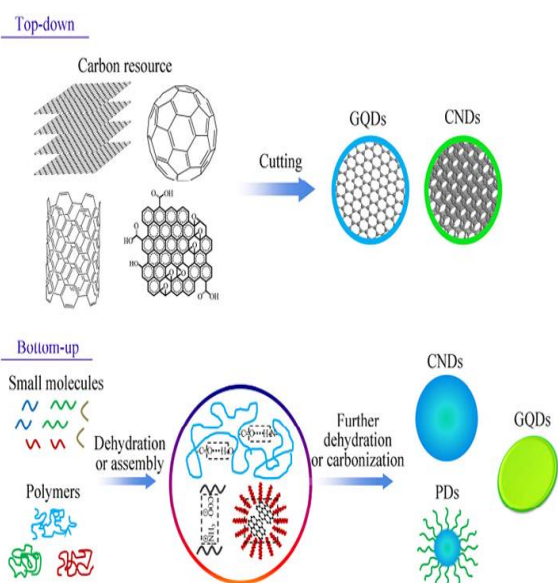
شکل ۱. مثال‌هایی از کاربردهای فوتوکاتالیست

۲- اهمیت و نقش کربن دات‌ها در فرایند فوتوکاتالیست

نقاط کوانتومی کربن به دلیل دارا بودن ویژگی‌های متمایزی از قبیل ویژگی نوری منحصر به فرد، حلالیت عالی در آب، کم هزینه بودن، سازگاری با محیط زیست، پایداری شیمیایی و روش‌های تولید ساده، کاندیدای امیدوارکننده‌ای برای توسعه سیستم‌های فتوکاتالیست هستند. همچنین، پس از اصلاح سطح، این نانومواد دارای ویژگی نوری قابل تنظیم از جذب و تابش فوتولومینسانس (PL) با شدت مناسب از خود نشان می‌دهند. این نانوذرات به دلیل داشتن خاصیت upconversion می‌توانند گستره جذبی موثر نیم‌رساناها را تا گستره مرئی و حتی فروسرخ نزدیک گسترش دهد. افزون بر این، آنها می‌توانند

۳- روشهای تهیه انواع کربن دات‌های استفاده شده در سیستم‌های فوتوکاتالیست

روش‌های متفاوتی برای تولید کربن دات‌ها و ترکیبات حاوی کربن دات دارای خاصیت فوتوکاتالیست بکار گرفته شده است. به طور کلی می‌توان این روش‌ها را به دو دسته روش‌های بالا-پایین و روش‌های پایین - بالا تقسیم بندی کرد (شکل ۲). روش‌های بالا-پایین شامل تخلیه قوسی و روش‌های کندی با لیزر است. در این روش‌ها کربن دات‌ها از ساختارهای بزرگ کربنی ساخته می‌شوند. روش‌های پایین- بالا شامل روش‌های احتراقی، آب گرمایی، الکتروشیمیایی و فراصوت است.



شکل ۲. روشهای سنتز نقاط کوانتومی کربن

روش آب گرمایی پرکاربردترین روش برای سنتز و تهیه این گروه از نانو ذرات است. روش آب گرمایی یک روش ساده و کم هزینه است و معمولاً در این روش از پیش ماده‌های زیست تخریب پذیر و سازگار با محیط زیست به عنوان منبع کربن برای سنتز نقاط کوانتومی کربن استفاده می‌شود.

۴- بررسی مکانیسم و کاربرد کربن دات‌ها در سیستم‌های فوتوکاتالیستی

با توجه به انواع متفاوت فوتوکاتالیست‌ها، به تازگی سیستم‌های زیادی با بکارگیری کربن دات‌ها گزارش شده‌اند. پس برای دسته‌بندی ساده در این مقاله، فوتوکاتالیست‌ها مبتنی بر کربن دات‌ها را به دو نوع فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر کربن دات‌های خالص و فوتوکاتالیست‌ها کامپوزیتی مبتنی بر کربن دات‌ها طبقه‌بندی و برخی از فرایندهای مصنوعی (سنتزی) معمول را توصیف می‌کنیم.

۴-۱- کربن دات‌ها در نقش فوتوکاتالیست‌های خالص

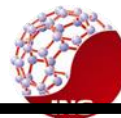
کربن دات‌ها به تنهایی می‌توانند جفت‌های الکترون-حفره (e^-/h^+) را تحت تابش نور تولید کنند. در سال ۲۰۱۲، بواسطه پوشش‌دهی اسپینی نقاط کوانتومی گرافنی عامل دار شده با پلی اتیلن گلیکول (PEG) بر بستر ITO، پژوهشگران

به عنوان پذیرنده‌ها و اهدا کنندگان الکترونی که منجر به جداسازی موثر الکترون-حفره شود، عمل کنند.

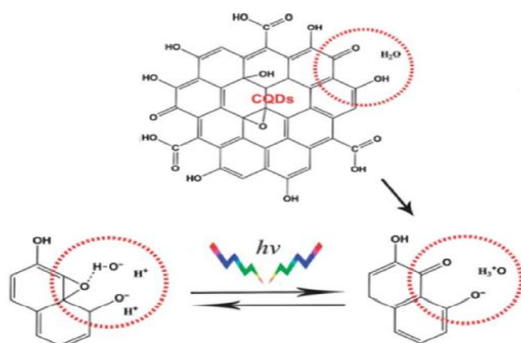
یکی از مشکلات اساسی در سیستم های فوتوکاتالیستی ترکیب سریع حفره-الکترون است که باعث حذف خاصیت فوتوکاتالیستی است. الکترون‌های ایجاد شده از سیستم های فوتوکاتالیستی می‌توانند توسط مولکولهای دارای کمبود الکترون و گیرنده الکترون جذب گردند و خاصیت فوتوکاتالیستی کاهش شود. [۲].

نانوساختارهای کربنی ظرفیت ذخیره سازی الکترونیکی خوبی دارند و به دلیل همین مزیت، به تازگی برخی از مواد نیمه هادی و فوتوکاتالیست‌ها با CQD ها ترکیب شده‌اند [۳]. انتقال و جابجایی الکترون‌های تحریک شده به شبکه کربنی CQD باعث تاخیر در نوترکیبی حفره-الکترون می‌شود. در واقع CQD به عنوان واسطه الکترونی عمل می‌کند [۴].

یکی دیگر از ویژگی های کربن دات‌ها امکان جذب طول موج های مرئی و طول موج های بالاتر و تبدیل انرژی به طول موج های پایین در گستره فعال سایر فوتوکاتالیست‌ها هستند [۵]. به عبارتی دیگر، CQD ها می‌توانند به عنوان مبدل طیفی در فوتوکاتالیست‌های ترکیبی مبتنی بر CQD نقش داشته باشند. CQD پس از اتصال با نیم‌رساناها مانند TiO_2 [۶]، ZnO و $[V] C_3N_4-g$ می‌توانند به عنوان جاذب نور عمل کرده و نور مرئی را که طول موج بالاتری دارد، جذب و متعاقباً نور فرا بنفش را با طول موج کوتاه‌تر آزاد کنند. این پدیده می‌تواند به تحریک حامل های بار بیشتر منجر شود و بنابراین، خاصیت فوتوکاتالیستی سایر نانو مواد را تقویت کند. با توجه به ویژگی ذکر شده در بالا، از CQD ها می‌توان در طراحی فوتوکاتالیست های با کارایی بالا استفاده کرد. به تازگی گروهی از پژوهشگران موفق به استفاده از اکسایش کاتالیست نوری در رنگ زدایی و سم زدایی از پسماندهای رنگ آلی شده‌اند [۸]. کربن دات‌ها در زمینه تخریب آلاینده‌ها به عنوان اجزاء فوتوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تخریب رنگ‌های آلی با اندازه‌گیری مقدار جذب در طول موج تحریک بهینه (λ_{max}) انجام می‌شود، زیرا ویژگی جذب نور بسیار خوبی دارد. به عنوان مثال، مقدار تغییر در شدت جذب متیل اورانژ (MO) در $\lambda_{max} = 463nm$ اندازه‌گیری می‌شود. بازده تخریب کاتالیست نوری رنگ با فرمول $E = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%$ محاسبه می‌شود، که A_0 مقدار جذب تعادلی رنگ ها و A مقدار جذب رنگ محلول در زمان تابش‌دهی است. به طور مشابه، تخریب نوری متیل اورانژ (MO) نیز می‌تواند با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها مشتق شده از کربن دات‌ها بدست آید.



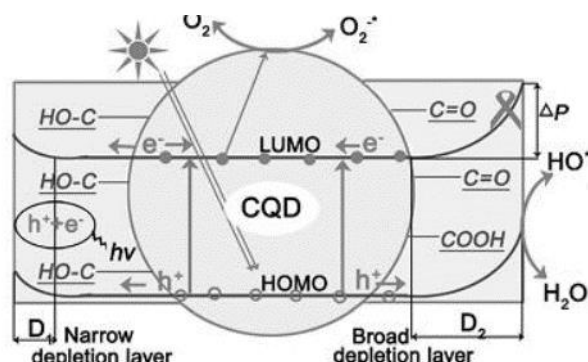
پس از متصل شدن اکسیژن $C=O$ به $-OH$ توسط برهمکنش‌های فرامولکولی طی واکنش برگشت پذیر تحت تابش‌دهی با نورمرئی، حد واسطی با یک گروه اپوکسی بدست می‌آید (شکل ۴) [۱۰].



شکل ۴. مسیر واکنش برگشت پذیر تحت تابش‌دهی با نورمرئی

به منظور افزایش فعالیت کربن دات‌ها، دوپه کردن سایر عناصر با ظرفیت اهداکنندگی الکترون از قبیل O ، N ، S و P روشی کارآمد است [۶، ۱۱، ۱۲]. دوپه شدن عنصر نیتروژن می‌تواند الکترون را به کربن دات‌ها تزریق کند و ساختار الکترونیکی کربن دات‌ها را تغییر دهد. مکانیسم کاتالیست نوری کربن دات‌های دوپه شده با نیتروژن به شرح زیر پیشنهاد شده است. در ابتدا یک کمپلکس گذرای فعال شده شکل می‌گیرد و الکترون‌ها از سیستم π کربن دات‌های دوپه شده با نیتروژن به مولکول پراکسید مانند H_2O_2 تجزیه شده منتقل می‌شوند. سپس، گونه فعال ($HO^\bullet$) با توانایی اکسایش بالا تولید می‌شوند، که بعداً برای تخریب آلاینده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. به عنوان مثال، کربن دات‌های دوپه شده با نیتروژن می‌توانند کاندیدای خوبی برای تخریب MO باشند. برای بررسی‌های بیشتر، مقدار مناسبی از MO ، به همراه کربن دات و H_2O_2 در یک سل کوارتزی قرارداده شدند و تحت نور (لامپ زنون $150W$) در دمای اتاق به هم زده شدند. نتایج دو آزمایشی که در یکی از کربن دات‌های دوپه شده با نیتروژن و در دیگری از کربن دات‌های دوپه نشده، استفاده شده بود مقایسه شدند. زمانی که تابش‌دهی با نور مرئی به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد، فرایند تخریب با استفاده از کربن دات‌های دوپه شده با نیتروژن تقریباً کامل شد (۹۰٪ محاسبه شد)، در حالی که با استفاده از کربن دات‌های دوپه نشده کارایی فقط ۳۱٪ بود. بنابراین، می‌توان گفت که فعالیت کاتالیست کربن دات‌های دوپه شده با نیتروژن بیشتر از کربن دات‌های دوپه نشده است [۶]. افزون بر این S,N -CDs که اوره یا تیواوره را به عنوان منبع نیتروژن و گوگرد بکار می‌برند جذب وسیعی در ناحیه مرئی به دلیل انتقالات $\pi-\pi^*$ و $n-\pi^*$ گروه‌های $C=S$ و $S=O$ نشان می‌دهند. همچنین، دوپ شدگی توانایی دهندگی و گیرندگی الکترون و نیز هدایت کربن دات‌ها را

مشاهده کردند زمانی که نقاط کوانتومی گرافنی در معرض نور قرار می‌گیرند، جفت‌های e^-/h^+ تولید می‌شوند. این پدیده نشانگر این است که نقاط کوانتومی گرافنی می‌توانند جریان فوتونی را تولید کنند [۹]. لی و همکارانش، نقاط کوانتومی کربنی ۱ تا ۴ نانومتری را از طریق یک روش الکتروشیمیایی در محیط قلبیایی با بکارگیری میله‌های گرافیتی به‌عنوان کاتد و آند، تهیه کردند (شکل ۳). نقاط کوانتومی کربنی تهیه شده دارای ویژگی وابسته به اندازه و نورتابی تبدیلی با انرژی بالا بودند [۳].



شکل ۳. بکارگیری میله‌های گرافیتی به عنوان کاتد و آند در تولید جریان فوتونی

گرچه مکانیسم فوتوکاتالیست‌ها مبتنی بر کربن دات‌ها هنوز هم نیاز به بررسی کامل دارند، مکانیسم‌ها متفاوتی توسط پژوهشگران پیشنهاد شده‌اند. بطور کلی، فرایندهای کاتالیست نوری مبتنی بر کربن دات‌ها عموماً تحت سه مرحله زیر قرار می‌گیرند: نخست، جذب نور منجر به ایجاد جفت‌های الکترون/حفره (e^-/h^+) می‌شود؛ دوم، جداسازی و انتقال جفت‌های الکترون/حفره که به تشکیل گونه‌های واکنش‌پذیر کمک می‌کند؛ و در نهایت تشکیل گونه‌های واکنش‌پذیر که منجر به انجام واکنش‌های کاتالیست نوری بعدی می‌شوند. باید در نظر داشت که نوترکیبی سریع جفت‌های الکترون/حفره به شدت فعالیت کاتالیست نوری را کاهش می‌دهد. برای غلبه بر این نقص‌ها روش‌های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته است.

گروه کانگ، نقاط کوانتومی کربن را از تخلیه الکتروشیمیایی گرافیت تهیه کردند. فرونشانی فتولومینسانس نقاط کوانتومی کربنی تحت نور مرئی (۵۰۰ تا ۸۵۰ نانومتر) در محلول توسط مولکول‌های پذیرنده و دهنده الکترون، نشان دهنده این است که نقاط کوانتومی کربنی می‌توانند به عنوان دهنده و پذیرنده الکترون عمل کنند. علاوه بر این، نتایج بدین معنی است که نقاط کوانتومی کربنی توانایی تولید پروتون اسیدی القاشده با نور را دارند. به همین دلیل برای این سیستم، مکانیسم کاتالیست اسیدی پیشنهاد شد. در این مکانیسم، تحت تابش دهی نور مرئی، گروه هیدروکسیلی سطح کربن دات‌ها در آب حل می‌شود تا یک پروتون آزاد (H_3O^+) منتشر شود. سپس، پروتون دیگری از واکنش گروه $C=O$ با H_3O^+ آزاد می‌شود.

برای تجزیه آب تهیه کردند. $G-C_3N_4$ دارای انرژی باند گپ (E_g) حدود ۲/۷ الکترون ولت است، بنابراین می‌توان آن را توسط نور مرئی فعال کرد [۱۶].

اکسید تیتانیم (TiO_2) بطور گسترده به عنوان یک کاتالیست نیمه هادی برای تبدیل انرژی خورشیدی و کاربردهای زیست محیطی به دلیل سمیت کم، هزینه پایین، پایداری نوری بالا، مقاومت بالا در برابر خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷]. اما این نانوذرات با توجه به باند گپ انرژی (E_g) (۲/۳ eV) فقط می‌تواند از نور UV خورشید استفاده کند، که تنها کسکوچکی از کل طیف خورشیدی که به سطح زمین می‌رسد، است [۱۸]. از اینرو گستره کاربرد اکسید تیتانیم خالص محدود است [۱۹]. بنابراین، نیاز برای اصلاح اکسید تیتانیم به منظور جذب نور مرئی، مانند اعمال عامل‌های دوپه شونده به اکسید تیتانیم به منظور باریکتر کردن باند گپ وجود دارد. فلزات واسطه مانند Cr, V, Pt یا Fe به عنوان عامل‌های دوپه شونده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۰]. Ke و همکارانش، نقاط کوانتومی کربنی را از طریق روش آب گرمایی با بکارگیری L-آسکوربیک اسید به عنوان پیش‌ماده، تهیه کردند [۲۱]. با توجه به ویژگی تبدیل شده با انرژی بالای کربن دات‌ها، کامپوزیت کاتالیست نوری کربن دات‌ها و اکسید تیتانیم امکان استفاده مؤثر از طیف مرئی نور خورشید را فراهم می‌شود.

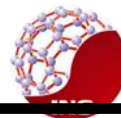
توانایی کامپوزیت کاتالیست نوری CQDs/TNS در تخریب رودامین ب (RhB)، فعالیت کاتالیست نوری بالای این کامپوزیت‌ها را تحت تابش‌دهی نور مرئی نشان می‌دهد. اتصال نقاط کوانتومی کربنی به اکسید تیتانیم (TiO_2) می‌تواند فعالیت کاتالیست نوری اکسید تیتانیم خالص را تحت تابش دهی نور مرئی بطور قابل ملاحظه ای بهبود بخشد. همچنین، مطالعات نظری و تجربی قبلی نشان داده است که سطوح (۰۰۱) اکسید تیتانیم نسبت به سطوح (۱۰۱) واکنش‌پذیری خیلی زیادی دارند. به دلیل ویژگی نورتابی تبدیلی با انرژی بالا، نقاط کوانتومی کربن می‌توانند نور مرئی و IR نزدیک را جذب و به طول موج‌های کوتاه‌تر تبدیل کنند. اگر طول موج کوتاه‌تر یا مساوی با ۳۸۰ نانومتر باشد، نور می‌تواند TNS را برای تولید جفت‌های الکترون /حفره تحریک کند. نقاط کوانتومی کربنی می‌توانند الکترون‌های تولید شده با نور ناشی از TNS را بپذیرند و از جداسازی جفت‌های الکترون /حفره تولید شده با نور جلوگیری کنند. معرفی نقاط کوانتومی کربن به اکسید تیتانیم، پاسخ جریان فوتونی گذرا را بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش و شدت لومینسانس را کاهش می‌دهد. در طی مطالعه و بررسی منحنی‌های پاسخ جریان فوتونی گذرا، مشخص شد که پاسخ جریان فوتونی گذرا کامپوزیت‌های CQDs/TNS حدود سه برابر بزرگتر از کامپوزیت CQDs/P25 است. این نتایج نشان می‌دهند که نقاط کوانتومی کربن می‌توانند به انتقال الکترون‌های تولید شده با نور کمک کنند، و سرعت

افزایش می‌دهد، که برای کل فرایند انتقال الکترون مفید است و ظرفیت کاتالیست نوری را بهبود می‌بخشد [۷].

۲-۴- کامپوزیت فوتوکاتالیست‌ها مبتنی بر کربن دات
استفاده از کربن دات‌ها در ساختار فوتوکاتالیست‌های کامپوزیتی می‌تواند سبب فعال شدن پاسخ این فوتوکاتالیست‌ها به طیف مرئی نور شود. فعال شدن پاسخ دهی فوتوکاتالیست‌ها به گستره طیف نوری منجر به افزایش جذب نور و فعالیت کاتالیست نوری به علت ویژگی‌های منحصر به فرد فتوالکتریکی نقاط کوانتومی کربن است. در نتیجه، ترکیب کربن دات‌ها با سایر فوتوکاتالیست‌ها مانند فلز، نیمه هادی و سایر اجزای استفاده شده برای کاتالیست‌نوری روشی ایده‌آل برای افزایش فعالیت کاتالیست نوری است.

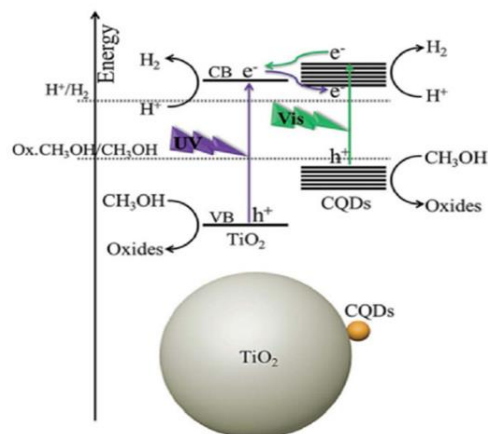
۱-۲-۴ کامپوزیت فوتوکاتالیستی فلز-کربن دات
نانوذرات فلزی (طلا، مس و ...) در نقش کاتالیست برای واکنش‌های اکسایش انتخابی، شناخته می‌شوند. علاوه بر این، جذب رزونانس پلاسمای سطحی (SPR) می‌تواند باعث ایجاد توانایی کاتالیست نوری نانوذرات فلزی شود [۱۳]. Liu و همکارانش کامپوزیت CQDs/Au را با افزودن محلول $HAuCl_4$ به محلول کربن دات سنتز شده با روش تخلیه الکتروشیمیایی گرافیت، تهیه کردند. گروه‌های عاملی بر سطح کربن دات‌ها از جمله OH، C=C و C=O با نانوذرات طلا برهمکنش داده، منجر به پایداری بالای کامپوزیت می‌شوند. پیک جذب CQDs/Au در ناحیه مرئی ناشی از SPR نانوذرات طلا قرار داشت [۱۴]. مکانیسم کاتالیست نوری CQDs/فلز در سه مرحله زیر پیشنهاد می‌شود: نخست، رزونانس پلاسمای سطحی (SPR) نانوذرات فلزی جذب نور را افزایش می‌دهد؛ دوم، تجزیه H_2O_2 برای ایجاد گونه فعال ($HO^\bullet$) به عنوان اکسیدانت؛ در آخر، گروه‌های عاملی بر نقاط کوانتومی کربنی (OH, C=C, C=O) با نانو ذرات طلا برهمکنش می‌کنند، و کامپوزیت کاتالیست نوری CQDs/Au با پایداری بالا شکل می‌گیرد. در نهایت، واکنش کاتالیست نوری در سطح مشترک نانوذرات طلا و نقاط کوانتومی کربن رخ می‌دهد که از نو ترکیبی جفت‌های الکترون/حفره جلوگیری می‌کند و بنابراین، بازده کاتالیست نوری بهبود می‌یابد. این فرایندها با همکاری یکدیگر موجب تبدیل بالا و کارایی انتخابی واکنش‌های اکسایش می‌شوند.

۲-۲-۴ کامپوزیت فوتوکاتالیستی نیمه هادی-کربن دات
رشد سریع فناوری نانو، مقدار زیادی مواد نیم رسانای حساس به نور را برای طیف وسیعی از جذب نور ایجاد کرده است. با توجه به انتقال الکترون و توانایی ذخیره‌سازی عالی، کربن دات‌ها برای اصلاح نیمه هادی‌ها به منظور افزایش فعالیت کاتالیست نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵]. اخیراً گروه کائگ، کامپوزیت کاتالیست نوری غیرفلزی CNDs/ C_3N_4 را



لیتیومی مورد استفاده قرار می‌گیرد. انرژی باند گپ Fe_2O_3 برخلاف اکسید تیتانیم، $2/2$ الکترون ولت است که به این معنی است که می‌تواند نور مرئی ($< 560 \text{ nm}$) را جذب کند. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ پایدارترین شکل اکسید آهن در شرایط محیطی است، اما Fe_2O_3 خالص به دلیل تحرک کم حامل‌های بار و سرعت نوترکیبی سریع جفت‌های الکترون/حفره تولید شده، کاتالیست نوری کارآمدی نیست [۲۴]. در سال‌های اخیر، بکارگیری ترکیبات Fe_2O_3 با مواد متفاوت در مقیاس نانو برای واکنش‌های کاتالیست نوری، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [۲۵]. Zhang و همکاران، تولید تک مرحله‌ای کامپوزیت‌های $\text{CQDs/Fe}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش آب گرمایی را با بکارگیری محلول واکنش حاوی FeCl_3 ، CQDs و $(\text{NH})_2\text{CO}$ گزارش کردند. از میان رفتن رنگ سیاه نقاط کوانتومی کربن در محلول تایید کننده تشکیل کامپوزیت‌های $\text{CQDs/Fe}_2\text{O}_3$ است. ذرات یکنواخت و همگن با مورفولوژی شبه مکعبی و اندازه حدود ۶۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر بودند. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که Fe_2O_3 موجود در کامپوزیت‌ها، از نوع $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بود [۲۴]. کربن دات‌ها نقش مهمی را در فعالیت کاتالیست نوری بالاتر کامپوزیت‌های $\text{CQDs/Fe}_2\text{O}_3$ ایفا می‌کنند. آنها ظرفیت ذخیره الکترونی بزرگی دارند. بنابراین، الکترون‌های تحریک شده با نور ذرات Fe_2O_3 می‌توانند آزادانه در شبکه هدایت نقاط کوانتومی کربن شتاب کنند (شکل ۵d). در ابتدا، نقاط کوانتومی کربن برای به تله انداختن الکترون‌های نشر شده ذرات Fe_2O_3 به عنوان ذخیره ساز عمل می‌کنند و بنابراین، نوترکیبی جفت‌های الکترون/حفره را در کامپوزیت‌های $\text{CQDs/Fe}_2\text{O}_3$ تضعیف می‌نمایند. رادیکال‌های اکسیژن ($\text{O}_2^{\cdot-}$) از ترکیب الکترون‌ها با اکسیژن جذب شده روی سطح نقاط کوانتومی کربن تشکیل می‌شوند. پس از ۲۴ ساعت تحت تابش دهی نور مرئی در جو آرگون به کمک Fe_2O_3 و $\text{CQDs/Fe}_2\text{O}_3$ بازده تخریب بنزن به ترتیب ۱۹٪ و ۱۷٪ بدست آمد که از آنچه در جو هوا (بترتیب ۸۰٪ و ۳۷٪) مشاهده شده بسیار پایین‌تر بود. این آزمایش نشان داد که در واقع اکسیژن و نقاط کوانتومی کربن در جو هوا نقش مهمی در تخریب بنزن با راندمان بالا ایفا می‌کنند. همچنین، مشخص شد که نقاط کوانتومی کربن خصوصیات نورتابی تبدیلی با انرژی بالا ارائه می‌کنند، بطوری که آنها می‌توانند Fe_2O_3 را برای تشکیل جفت‌های الکترون/حفره به نوبت تحریک کنند. برای تخریب بنزن برهمکنش‌های بین ساختار مزدوج نقاط کوانتومی کربن و بنزن جهت غنی سازی بنزن روی سطح کامپوزیت $\text{CQDs/Fe}_2\text{O}_3$ موثر است. این ویژگی‌ها بطور همزمان باعث افزایش فعالیت کاتالیست نوری کامپوزیت $\text{CQDs/Fe}_2\text{O}_3$ در مقایسه با نانوذرات Fe_2O_3 می‌شوند [۲۴].

نوترکیبی جفت‌های الکترون/حفره را کاهش دهند. به این ترتیب، الکترون‌های اضافی می‌توانند اکسیژن جذب شده بر سطح کامپوزیت‌ها را برای تولید آنیون‌های رادیکالی سوپراکسید ($\text{O}^{\cdot-}$) فعال کنند و حفره‌ها می‌توانند برای تشکیل هیدروکسیل‌های رادیکالی فعال با آب واکنش دهند، که بعداً RhB را تخریب کنند (شکل ۵) [۲۳، ۲۲].



شکل ۵. مکانیسم تشکیل هیدروکسیل‌های رادیکالی فعال به منظور تخریب رنگ

RhB یک نوع آلاینده رایج است که می‌تواند تحت تابش نور تخریب شود و در نتیجه منجر به کاهش جذب در 553 nm می‌شود. فعالیت کاتالیست نوری کامپوزیت CQDs/TNS با استفاده از تخریب RhB تحت تابش دهی نور مرئی بررسی شد. یک لامپ زنون (Xe) 500W با یک فیلتر قطع ($\lambda > 420 \text{ nm}$) برای تابش دهی نور مرئی به کار گرفته شد. در حضور فقط TNS، P25 یا CQDs خالص تخریب کاتالیست نوری RhB وجود نداشت، در حالی که، کامپوزیت‌های CQDs/P25 و CQDs/TNS افزایش فعالیت کاتالیست نوری را نشان دادند. همانطور که انتظار می‌رفت فعالیت کاتالیست نوری CQDs/TNS در نتیجه سطوح متفاوت در دو فرم کریستالی در TNS، سطوح (۱۰۱) و در P25 سطوح (۰۰۱) متفاوت باشد. نتایج آزمایشات نشان داد که CQDs/TNS فعالیت کاتالیست نوری بالاتری را نسبت به کامپوزیت CQDs/P25 ارائه می‌دهند. در همین حال، مقدار نقاط کوانتومی کربن تهیه شده در کامپوزیت کاتالیست نوری می‌تواند منجر به تفاوت در فعالیت کاتالیست نوری شود. به طور خاص، با افزایش مقدار نقاط کوانتومی کربنی تهیه شده در محلول از ۲/۵ به ۱۰ میلی لیتر، بازده تخریب به تدریج از ۲۷/۲٪ به ۹۵/۴٪ افزایش پیدا می‌کند [۲۲].

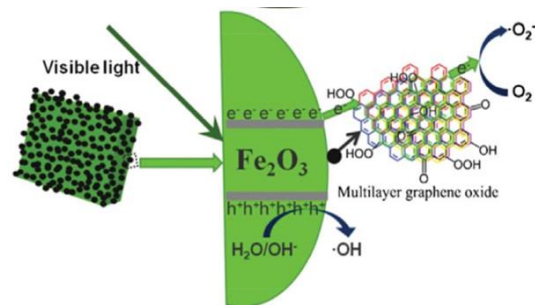
Fe_2O_3 پایدارترین نیم‌رساناها تحت شرایط محیطی، بطور گسترده در کاتالیستها، حسگرها، تصفیه آب و باتری‌های یونی -

نورتابی تبدیلی با انرژی بالا می‌توانند نور IR نزدیک ($>700\text{nm}$) را جذب و نور با طول موج کوتاه‌تر را به منظور تحریک بیشتر Cu_2O برای تولید جفت‌های الکترون/حفره نشر کنند. سپس جفت‌های الکترون/حفره، با اکسید کننده یا کاهنده جذب شده واکنش می‌دهند و باعث تولید رادیکال‌های فعال اکسیژن می‌شوند که در ادامه باعث تخریب متیلن آبی می‌شوند. افزون بر این، سرعت تخریب در حضور جاذب رادیکال‌های فعال اکسیژن مانند بنزوکینون یا متانول کاهش یافته است که نشان می‌دهد رادیکال‌های فعال اکسیژن در روند تخریب دخالت دارند. در نهایت، برهمکنش $\pi-\pi^*$ بین ساختار مزدوج نقاط کوانتومی کربن و حلقه بنزن MB نیز فعالیت کاتالیست نوری کامپوزیت $\text{CQDs}/\text{Cu}_2\text{O}$ را افزایش می‌دهد [۳].

۳-۴ سایر کاربردهای سیستم‌های کاتالیستی مبتنی بر کربن دات

۳-۴-۱ شکافت آب

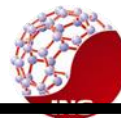
هیدروژن می‌تواند به عنوان منبع انرژی ایده آل برای پاسخ گویی به چالش‌های زیست محیطی محسوب می‌شود زیرا این منبع انرژی پاک، تجدید پذیر و فاقد کربن است [۳۰]. واکنش کلی تجزیه آب شامل دو نیم واکنش، یکی واکنش تولید H_2 و دیگری واکنش تولید O_2 است. تحت تابش‌دهی نور در طول موج مناسب، الکترون‌ها می‌توانند حفره‌های نوار ظرفیت را ترک کنند و به نوار هدایت برانگیخته شوند. سپس، جفت‌های الکترون/حفره به ترتیب برای شروع واکنش تولید هیدروژن و واکنش تولید اکسیژن به سطح کاتالیستوری منتقل می‌شوند. کربن دات‌ها نسل جدیدی از جاذب کننده‌های نور برای تکامل کاتالیست نوری H_2 در محلول‌های آبی هستند. آنها به عنوان نوعی حساسگر نوری در نظر گرفته می‌شوند که می‌توانند دامنه جذب نور را به ناحیه مرئی گسترش دهند. به عنوان مثال، CQDs/TiO_2 همراه با نقاط کوانتومی کربن می‌تواند به عنوان حساسگر نوری برای تکامل کارایی H_2 تحت نور UV ($\lambda > 450\text{nm}$) به کار روند [۲۱]. همچنین، کارایی کامپوزیت‌های $\text{CQDs}/\text{BiVO}_4$ برای تجزیه (تقسیم) آب تحت نور خورشیدی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که سرعت تولید H_2 بعد از معرفی نقاط کوانتومی کربن BiVO_4 ($0.92 \mu\text{mol h}^{-1}$) حدود ۴ برابر بزرگتر از آن در BiVO_4 خالص ($0.21 \mu\text{mol h}^{-1}$) بود. همچنین مقدار H_2 و O_2 تولید شده تقریباً برابر با نسبت استوکیومتری واکنش تجزیه آب برای ۵٪ کامپوزیت کاتالیستوری $\text{CQDs}/\text{BiVO}_4$ بود، در حالی که این مقدار برای نقاط کوانتومی BiVO_4 با نسبت‌های استوکیومتری هم‌خوانی نداشت [۱۵].



شکل ۶. فعالیت کاتالیست نوری کامپوزیت $\text{CQDs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

در سال‌های اخیر، بکارگیری کربن دات‌ها برای حذف سایر آلاینده‌های گازی و مایع محیط زیست نیز رو به رشد است. کامپوزیت‌های کاتالیست نوری $\text{CQDs}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ و CQDs/ZnO برای تخریب فاز گازی بنزن و متانول بکار گرفته شده است [۲۷، ۲۶]. پس از تابش‌دهی نور مرئی به مدت ۲۴ ساعت، بازده تخریب بنزن در فاز گازی با نانوذرات Fe_2O_3 یا ZnO حدود ۳۷٪ و یا ۲۶٪ به دست آمد. با افزودن کربن دات به سیستم بازده تخریب تحت تابش‌دهی نور مرئی حداقل تا ۸۰٪ می‌تواند افزایش یابد، در حالی که بدون تابش‌دهی نور بازده فقط ۵٪ است.

Cu_2O به عنوان یک کاندیدای بالقوه برای کاتالیست نوری حساس به نور IR نزدیک در نظر گرفته می‌شود. از اینرو، احتمال ایجاد یک سیستم کامپوزیت کاتالیست نوری $\text{CQDs}/\text{Cu}_2\text{O}$ حساس به نور IR نزدیک با توجه به نورتابی تبدیلی با انرژی بالای نقاط کوانتومی کربن، وجود دارد. برای بررسی این احتمال، نانوساختارهایی با روش فراصوت تهیه شد. نانوساختارهای دنداندار بازتاب‌دهی چندگانه نور را بین ذرات پیشرو ایجاد می‌کنند که باعث افزایش جذب و فعالیت کاتالیست نوری می‌شود [۲۸]. کامپوزیت $\text{CQDs}/\text{Cu}_2\text{O}$ دارای نانوساختارهای دنداندار و ناهموار هستند و از ذرات کلونیدی کروی با قطر ۱-۳ میکرومتر تشکیل شده‌اند. به نظر نوع ساختار دنداندار و ناهموار فاکتور مهمی در افزایش خاصیت کاتالیست نوری است. نتایج آزمایشات نشان داده است که مقدار جذب نور در گستره ۲۵۰-۶۰۰ نانومتر برای کامپوزیت $\text{CQDs}/\text{Cu}_2\text{O}$ بیشتر از Cu_2O خاص است. ۹۸٪ گزارش شده است که در تخریب متیلن آبی (MB) تحت تابش‌دهی نور IR نزدیک، کامپوزیت‌های با نانوساختار دنداندار و ناهموار $\text{CQDs}/\text{Cu}_2\text{O}$ نسبت به آنهایی که سطح صاف دارند فعالیت کاتالیست نوری بیشتری دارد [۲۹]. از طرف دیگر، به دلیل فضای خالی نانوساختارهای دنداندار این ذرات، بازتاب چندگانه نور IR نزدیک جذب شده می‌تواند رخ دهد، که موجب استفاده بهتر از نور IR نزدیک و بهبود فعالیت کاتالیست نوری می‌شود. از سوی دیگر، نقاط کوانتومی کربن با



افزایش کارایی به تشکیل ساختار گرافیت مانند نسبت داده شده که سبب افزایش هدایت الکترونی می شوند [۳۴].

۵- نتیجه گیری

در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در کربن دات‌های مورد استفاده برای کاتالیست نوری از جمله: طبقه‌بندی، روش‌های سنتز، مکانیسم و کاربردها به طور خلاصه مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان می‌دهند که کربن دات‌های خالص و کامپوزیت‌های مبتنی بر کربن دات‌ها می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست‌های کارآمد در بسیاری از زمینه‌ها نظیر تخریب کاتالیست نوری، تجزیه آب به منظور تولید H_2 و O_2 ، تبدیل دی اکسید کربن و انجام واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند. نتایج تحقیقات نشان داد که با دوپه کردن کربن دات‌ها می‌توان گستره قابل بهره برداری طیف نوری خورشید را افزایش داده و مقدار بازده فرایندهای فوتوکاتالیستی را به طور چشمگیری افزایش داد. مکانیسم سیستم‌های کاتالیست نوری متفاوت نیز تایید می‌کند که کربن دات‌ها می‌توانند فعالیت کاتالیست نوری را از طریق روشهای "سبز" افزایش دهند، که نشان دهندهی افزایش کاربردهای کربن دات‌ها برای موضوع انرژی و محیط زیست در آینده است.

۶- مراجع

- [1] R. Wang, K.-Q. Lu, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu, Journal of Materials Chemistry A, 5, 3717-3734, (2017).
- [2] Sh. Zhu, L. Wang, N. Zhou, X. Zhao, Y. Song, S. Maharjan, Junhu Zhang, Laijin Lu, Haiyu Wang and Bai Yang, Chemical Communications, 50, 13845-13848, (2014).
- [3] H. Li, R. Liu, S. Lian, Y. Liu, H. Huang and Zh. Kang, Nanoscale, 5, 3289-3297, (2013).
- [4] Sh. Zhu, X. Zhao, Y. Song, S. Lu and B. Yang, Nano Today, 11, 128-132, (2016).
- [5] H. Li, X. He, Zh. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, Ch. H. A. Tsang, X. Yang and Sh.-T. Lee, Angewandte Chemie International Edition, 49, 4430-4434, (2010).
- [6] Zh. Ma, H. Ming, H. Huang, Y. Liu and Zh. Kang, New Journal of Chemistry, 36, 861-864, (2012).
- [7] D. Qu, M. Zheng, P. Du, Y. Zhou, L. Zhang, D. Li, H. Tan, Zh. Zhao, Zh. Xie and Z. Sun, Nanoscale, 5, 12272-12277, (2013).
- [8] K. Rajeshwar, M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M. V. B. Zanoni, P. Kajitvichyanukul and R. Krishnan-Ayer, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9, 171-192, (2008).
- [9] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, J. Zong, J. Zhang and Ch. Li, New Journal of Chemistry, 36, 97-101, (2012)

۳-۲-۴- تبدیل دی اکسید کربن به سایر مواد شیمیایی

شکی نیست که تبدیل دی اکسید کربن به مواد اولیه شیمیایی مانند هیدروکربن‌ها، می‌تواند در برخی موارد زیست محیطی مشکلات را حل کند [۳۱]. مطالعات اخیر نشان داده است که کربن دات‌ها می‌توانند به عنوان کاتالیست برای تبدیل دی اکسید کربن از طریق فرایند کاتالیست نوری عمل می‌کنند. دی اکسید کربن می‌تواند به محصولات متفاوت شامل CO ، CH_4 ، فرمات یا سایر هیدروکربن‌ها در پتانسیل متوسط در حدود V ۰/۲ تا V ۰/۶- نسبت به الکتروکاتالیزور هیدروژن تبدیل شود. امکان استفاده از کربن دات‌های پوشش داده شده با Au یا Pt به عنوان کاتالیست نوری به منظور تبدیل دی اکسید کربن به فرمیک اسید تحت نور مرئی (720nm - 425) گزارش شده است. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که با افزایش کربن دات‌ها به سیستم‌های که فقط از فلزات نجیب و نیمه‌رساناها برای تبدیل دی اکسید کربن به استیک اسید استفاده می‌کنند، مقدار بازده و بهروری سیستم به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند [۳۲].

۳-۳-۴- واکنش‌های شیمیایی

علاوه بر کاربردهای ذکر شده در بالا برای مسائل مربوط به محیط زیست و انرژی، کربن دات‌ها همچنین می‌توانند در انواع متفاوت واکنش‌های شیمیایی به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گیرند. نقاط کوانتومی کربنی با توانایی جذب نور و انتقال الکترون می‌توانند تحت تابش‌دهی نور IR ، بنزین الکل را به بنزآلدهید با انتخاب‌گری (۱۰۰٪) و بازدهی (۹۲٪) تبدیل کنند [۳]. برای اکسایش انتخابی سیس-سیکلوآکتن به منظور تولید ۲-هیدروکسی-سیکلوآکتن، کامپوزیت‌های $CQDs/SiO_2$ می‌توانند به عنوان یک کاتالیست نوری تحت تابش دهی نور مرئی با کارایی بالا مورد استفاده قرار گیرند. مشاهدات نشان داد که بازده تبدیل و انتخاب پذیری این فرایند با افزایش زمان واکنش تغییر می‌کند و مشخص شد که در ابتدا اپوکسی-سیکلوآکتن و ۲-سیکلوآکتن دی‌ال به عنوان محصولات اولیه تشکیل می‌شوند و سپس ۲-هیدروکسی-سیکلوآکتنون به عنوان نتیجهی اکسایش متوالی تولید می‌شود. از طریق مقایسه اندازه‌های متفاوت کامپوزیت‌ها (250nm و 100) مشاهده شد که کامپوزیت‌های $CQDs/SiO_2$ با ابعاد کوچکتر دارای بازده تبدیل و انتخاب‌گری بالاتر در این فرایند هستند [۳۳].

همانطور که قبلاً بحث شد، کربن دات‌های دوپه شده با نیتروژن و مس ($Cu-N$ -doped CDs) دارای ویژگی انتقال الکترون ویژه‌ای هستند. بازده تبدیل ۴۱-دی‌هیدرو-۶-۲-دی‌متیل‌پیریدین-۵،۳-دی‌کربوکسیلات ($1,4\text{-DHP}$) تحت اتمسفر هوا با یک لامپ زنون ($\lambda_{ex} > 385\text{nm}$) در صورت استفاده از کربن دات‌های دوپه شده با نیتروژن و مس ۳/۵ برابر بیشتر از کربن دات‌های دوپ نشده گزارش شده است. این

- [28] H. Li, X. Zhang and D.R MacFarlane, *Advanced Energy Materials*, 5, 1401077, (2015).
- [29] H. Li, R. Liu, Y. Liu, H. Huang, H. Yu, H. Ming, S. Lian, Sh.-T. Lee and Zh. Kang, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 17470-17475, 2012.
- [30] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao and X. Chen, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2485-2534, 2015.
- [31] L. Cao, S. Sahu, P. Anilkumar, Ch. E. Bunker, J. Xu, K. A. Sh. Fernando, P. Wang, E. A. Gulians, K. N. Tackett and Y.-P. Sun, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 4754-4757, (2011).
- [32] S. Sahu, Y. Liu, P. Wang, Ch. E. Bunker, K.A. Shiral Fernando, W. K. Lewis, E.A. Gulians, F. Yang, J. Wang and Y.-P. Sun, *Langmuir*, 30, 8631-8636, (2014).
- [33] X. Han, Y. Han, H. Huang, H. Zhang, X. Zhang, R. Liu, Y. Liu, Z. Kang, *DaltonTrans.* 42, 10380-10383, (2013).
- [34] W. Wu, Liying Zhan, W. Fan, J. Song, Xi. Li, Zh. Li, R. Wang, J. Zhang, J. Zheng and M. Wu, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 6540-6, (2015).
- [10] H. Li, R. Liu, W. Kong, J. Liu, Y. Liu, L. Zhou, X. Zhang, Sh.-T. Lee and Zh. Kang, *Nanoscale*, 6, 867-873, (2014).
- [11] M. Deifallah, P. F. McMillan and F. Corà, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 5447-5453, (2008).
- [12] Y.-Q. Zhang, D.-K. Ma, Y.-G. Zhang, W. Chen and Sh.-M. Huang, *Nano Energy*, 2, 545-552, (2013).
- [13] P. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, J. Wei and M.-H. Whangbo, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 7931-7933, (2008).
- [14] R. Liu, H. Huang, H. Li, Y. Liu, J. Zhong, Y. Li, S. Zhang, Z. Kang, *ACS Catal.* 4, 328-336, (2014).
- [15] X. Wu, J. Zhao, S. Guo, L. Wang, W. Shi, H. Huang, Y. Liu and Zh. Kang, *Nanoscale*, 8, 17314-17321, (2016).
- [16] W.J. Ong, L. K. Putri, Y.-Ch. Tan, L.-L. Tan, N. Li, Y. H. Ng, X. Wen and S.-P. Chai, *Nano Research*, 10, 1673-1696, (2017).
- [17] W. Fang, M. Xing and J. Zhang, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 32, 21-39, (2017).
- [18] P. Pathak, M.J. Meziani, Y. Li, L.T. Cureton, Y.P. Sun, *Chem. Commun.* 1234-1235, (2004).
- [19] Li Zhao, X. Chen, X. Wang, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti and M.M. Titirici, *Advanced Materials*, 22, 3317-3321, (2010).
- [20] M. Anpo and M. Takeuchi, *Journal of Catalysis*, 216, 505-516, (2003).
- [21] J. Ke, X. Li, Q. Zhao, B. Liu, Sh. Liu and Sh. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 425-433, (2017).
- [22] X. Yu, J. Liu, Yingchun Yu, Sh. Zuo and Baoshan Li, *Carbon*, 68, 718-724, (2014).
- [23] H. Yu, Y. Zhao, Ch. Zhou, Lu Shang, Y. Peng, Y. Cao, Li-Zhu Wu, Ch.-H. Tung and T. Zhang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 3344-3351, (2014).
- [24] H. Zhang, G. Chen and D.W. Bahnemann, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 5089-5121, (2009).
- [25] Jeffrey W Long, Megan B Sassin, Bradley T Willis, Cheyne P Hoag, Debra R Rolison, Azzam N Mansour, Steve G Greenbaum, Jean M Wallace and Katherine Pettigrew. *Aqueous Asymmetric Electrochemical Capacitors: From Fundamental Electrode Design to Practical Considerations*. in Meeting Abstracts. 2012. The Electrochemical Society.
- [26] H. Zhang, H. Ming, S. Lian, H. Huang, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Zh. Kang and Sh.-T. Lee, *Dalton Transactions*, 40, 10822-10825, (2011).
- [27] H. Yu, H. Zhang, H. Huang, Y. Liu, H. Li, H. Ming and Zh. Kang, *New Journal of Chemistry*, 36, 1031-1035, (2012).