به نام خدا

فوتوالکتروشیمی

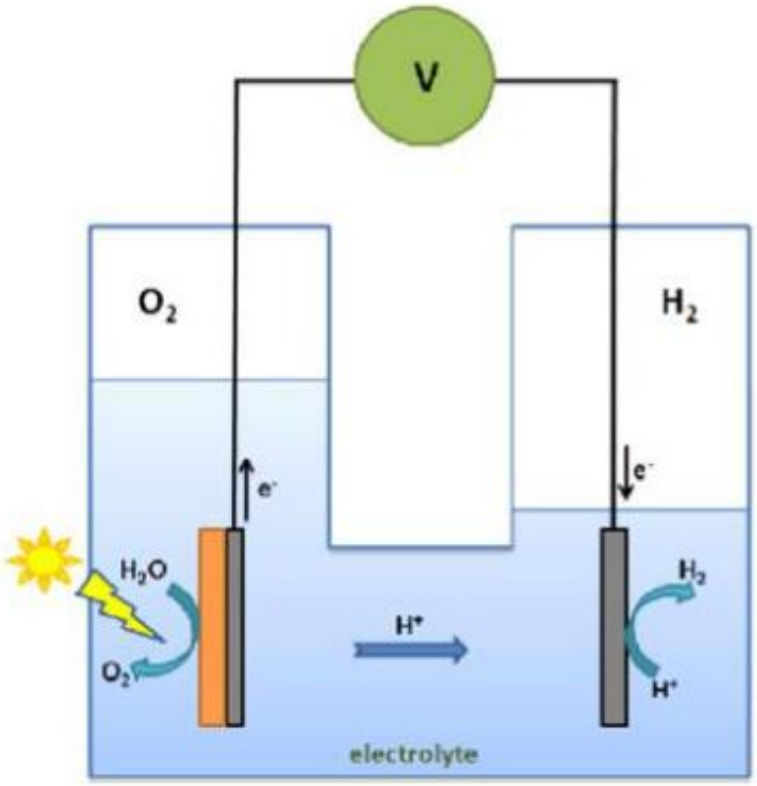
فرشته زرنوشه فراهانی

هیدروژن و اهمیت مطالعه آن :

جدول ۱-۱- مقایسه هیدروژن مایع با سوخت‌های متعارف.

زمینه	مزایا	معایب
احتراق	انرژی ویژه بالاتر (۲/۸ برابر) سرعت شعله بالاتر (۷ برابر) محدوده اشتعال‌پذیری وسیع نفوذ شعله پایین‌تر نرخ پخش بالاتر توزیع دمای بهتر	چگالی انرژی پایین‌تر (۱/۴ برابر) شکننده کردن فلزات
انتشار آلاینده‌ها	عدم نشر موتوکسید کربن، دی اکسید کربن، گوگرد و ذرات نسوخته هیدروکربنی و کاهش قابل ملاحظه NO_x	افزایش مقدار آب در جو
هواپیما	کاهش سرو صدای موتور کاهش وزن کل و طول بال	بزرگی بدنه هواپیما افزایش حجم ذخیره‌سازی
ذخیره‌سازی	پایداری حرارتی بالاتر بالا بودن ظرفیت بصورت چاه حرارتی عدم آلودگی‌های خوردگی و فرسودگی	میزان پایین مایع‌سازی در دمای پایین چگالی پایین
ایمنی	عدم وجود اکسیژن در سیستم‌های سوختی شعله غیر تشعشعی و عدم سمیت	انرژی احتراقی پایین محدوده اشتعال‌پذیری وسیع
هزینه‌ها	پایین بودن هزینه‌ها در کاربردهای خاص بالابودن عمر موتور و پایین بودن هزینه‌های تعمیر و نگهداری	هزینه سرمایه‌گذاری بالا در تولید سوخت

فرآیند فتوالکتروشیمیایی:



شکل ۱-۱- شماتیک سلول فتوالکتروشیمیایی تولید هیدروژن [۱۹].

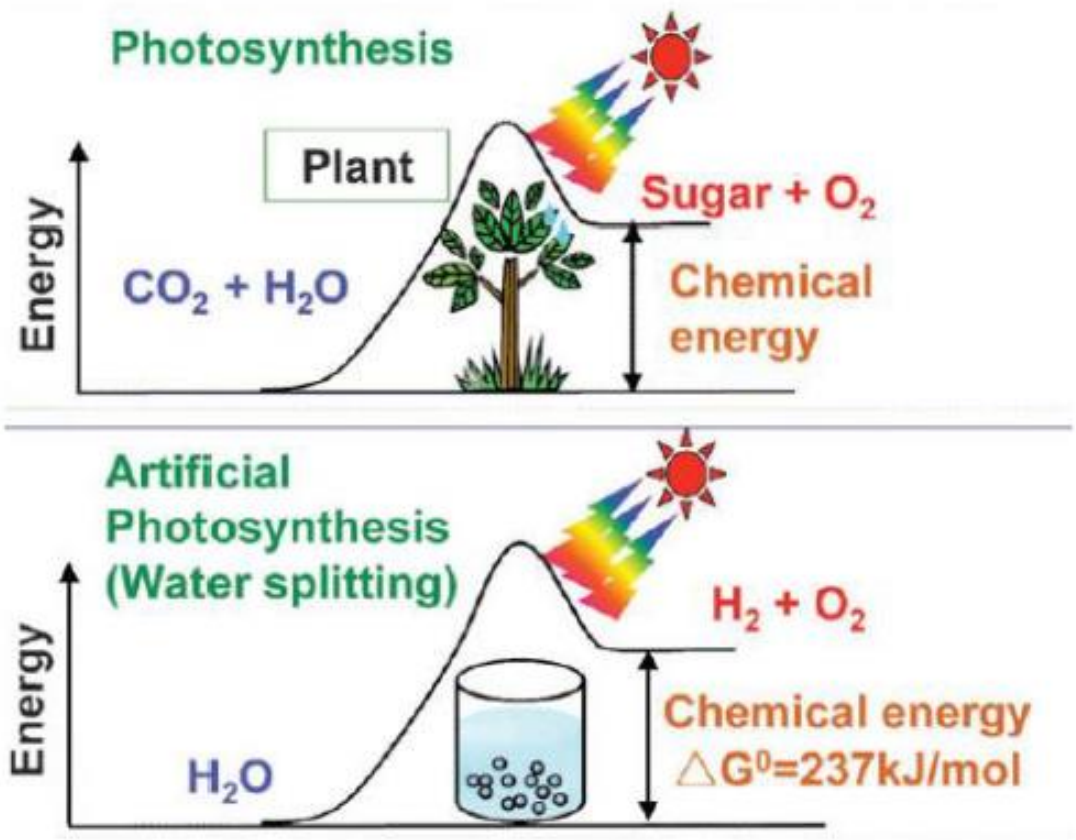
مکانیسم روش فوتوالکتروشیمیایی:

1. تولید جفت های الکترون–حفره بر روی اند با استفاده از تابش نور
2. اکسیداسیون اب از طریق حفره های تشکیل شده برروی سطح اند به منظور تولید O_2 و H^+
3. انتقال الکترون های تولید شده به کاتد
4. کاهش H^+ از طریق الکترون های تولید شده روی سطح کاتد به منظور تولید H_2

فرآیند شکافت فتوکاتالیستی آب:

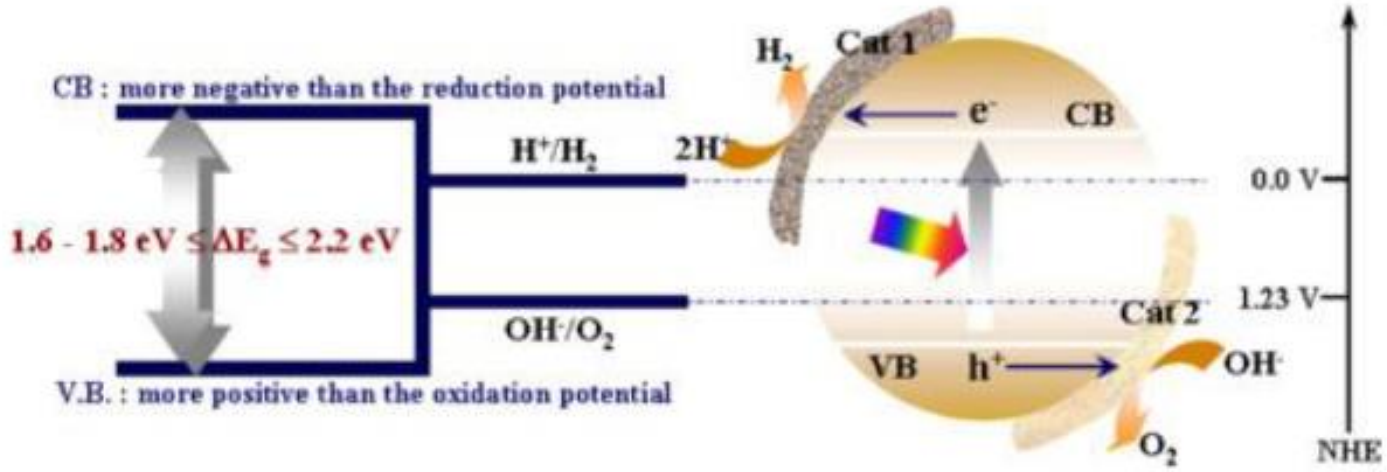
تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از آب به دلایل مختلف،یکی از مؤثرترین و مقرون به صرفه ترین راه های تولید هیدروژن است.

$$H_2O \xrightarrow{h\nu \geq E_g} H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad \Delta G^{\circ} = 237\ kJ\ mol^{-1}$$



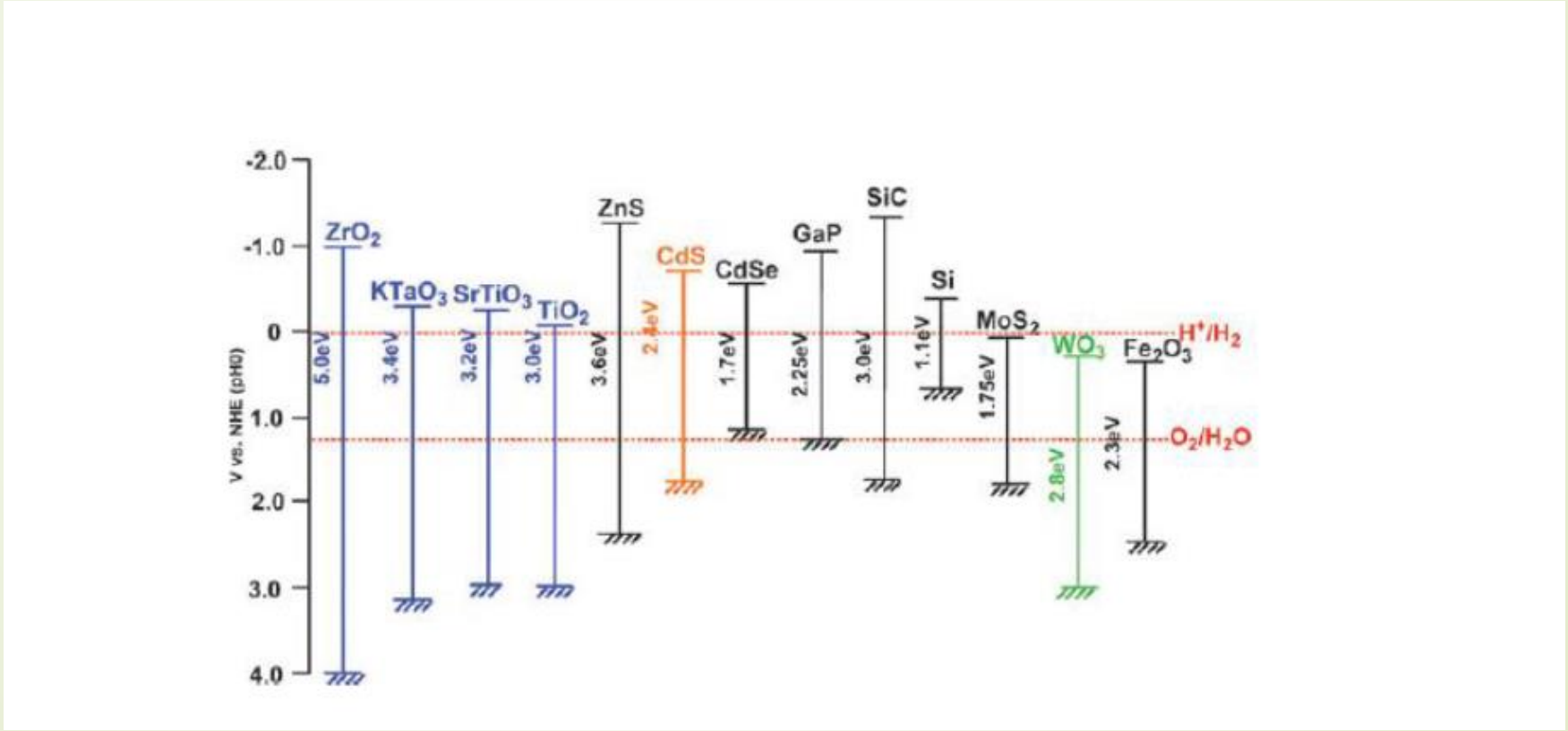
شکل ۱-۳- مقایسه فرآیند فتوسنتز و فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب [۳۳].

مکانیسم واکنش فتوکاتالیستی شکافت آب :

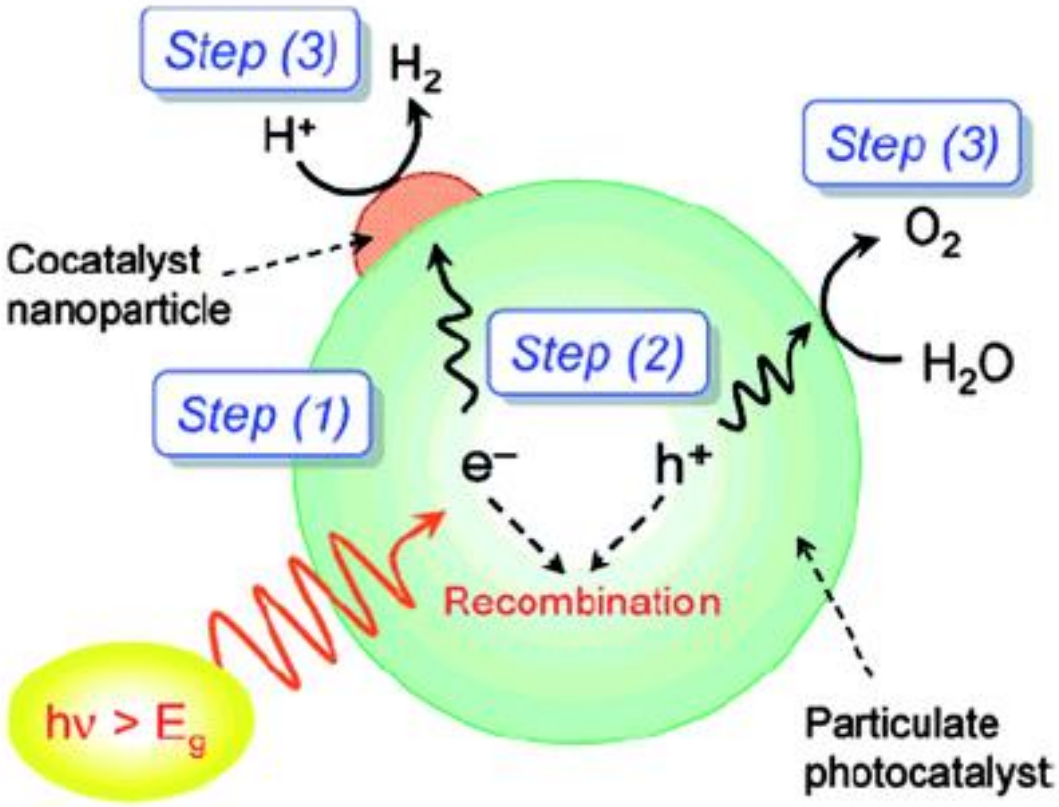


شکل ۱-٤- شماتیک اصول فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی آب [۱۹].

رابطه بین ساختار باند نیمه رساناهای مختلف و پتانسیل اکسایش-کاهش واکنش شکافت آب :



روند انجام فرآیند فتوکاتالیستی تولید هیدروژن :



شکل ۱-۶- مراحل انجام فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب [۳۶].

ویژگی فوتوکاتالیست ایده ال :

- (۱) در برابر نور فعال بوده و برای تولید محصولات مطلوب واکنش،انتخاب پذیر باشد
- (۲) توانایی جداکردن الکترونها و حفرههای تولیدشده در اثر تابش نور را داشته باشد
- (۳) اتلاف انرژی مربوط به انتقال بار و باز ترکیب جفت ها یا لکترون–حفره را به حداقل برساند
- (۴) در برابر تابش نور پایدار بوده و مستعد خوردگی نوری نباشدعلاوه بر اینکه در محیط آبی نیز از نظر خوردگی شیمیایی پایدار باشد
- (۵) به منظور انتقال الکترون از سطح فتوکاتالیست به آب از نظر سینتیکی، مناسب باشد
- (۶) از نظر شیمیایی و بیولوژیکی بی اثر باشد
- (۷) غیرسمی و ارزان باشد
- (۸) تولید و استفاده از آن آسان باشد

چالش ها و مشکلات فوتوکاتالیست ها در شکافت اب :

- بازترکیب مجدد سریع جفتهای الکترون-حفره
- عدم فعالسازی در نور مرئی
- مساحت سطح پایین فتوکاتالیست
- جداسازی دشوار ذرات ریز

راهکارهای مختلف بهبود عملکرد فوتوکالیست ها در فرآیند شکافت آب :

- تقویت نمودن با بکارگیری یون
- حساسسازی با رنگ
- نیمه رساناهای کامپوزیتی
- تثبیت نیمه رسانا روی پایه

پارامترهای عملیاتی مؤثر بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی شکافت آب:

- مقدار فتوکاتالیست :

با افزایش مقدار فتوکاتالیست تعداد سایتهای فعال در دسترس برای جذب نور و انجام واکنش، افزایش مییابد و در نتیجه مقدار هیدروژن تولیدی نیز افزایش پیدا میکند، اما افزایش بیش از اندازه مقدار فتوکاتالیست، منجر به کاهش مقدار تولید هیدروژن میگردد زیرا در این حالت، نور تابیدهشده، توسط مقادیر زیاد فتوکاتالیست موجود در محلول،دچار ممانعت شده و نمیتواند به خوبی در محیط واکنش منتشر شودو در نتیجه آن از شدت فوتون در دسترس برای انجام واکنش، کاسته شده و بازده واکنش کاهش مییابد.بهعلاوه، در حضور مقادیر زیاد فتوکاتالیست، تجمع و تهنشینی ذرات فتوکاتالیست و همچنین برخورد نامطلوب بین مولکولهای فعال و مولکولهای تجمع یافته فتوکاتالیست، منجر به کاهش مساحت سطح و تعداد سایتهای فعال فتوکاتالیست و در نتیجه کاهش فعالیت فتوکاتالیست میگردد.

- عامل الکترون دهنده

الکترونهای باند هدایت میتوانند به سرعت با حفرههای باند ظرفیت ترکیب شوند و انرژی را به صورت گرما یا فوتون آزاد کنند و به دلیل بازترکیب سریع الکترونهای باند هدایت و حفرههای باند ظرفیت، فرآیند شکافت آب برای تولید هیدروژن با استفاده از فتوکاتالیستها به تنهایی کارایی مناسبی ندارد. افزودن ترکیبات دهندها لکترون برای انجام واکنش عکس با حفرههای باند ظرفیت تولیدشده، میتواند جدایش الکترون–حفره را بهبود ببخشد و منجر به افزایش بازده فرآیند تولید هیدروژن شود .

- زمان واکنش

با افزایش زمان واکنش، در واکنشهای فتوکاتالیستی، زمان تابش نور افزایش یافته و در نتیجه مقدار نور جذب شده توسط فتوکاتالیست بیشتر میگردد. حضور و تابش نور در زمان کافی در سیستمهای فتوکاتالیستی، منجر به فعالیت حداکثری سایتهای فعال فتوکاتالیست شده و میزان بازده تولید هیدروژن را افزایش میدهد. به این ترتیب میتوان نتیجه گرفت که با گذشت زمان واکنش، فعالیت فتوکاتالیست افزایش مییابد.

- Ph محلول واکنش

مقادیر بالاترpH محلول منجر به افزایش غلظت یونهای -OH شده و در نتیجه آن میزان تولید هیدروژن از طریق واکنش فتوکاتالیستی شکافت آب افزایش مییابد

Biosensors and Bioelectronics: X

journal homepage: www.journals.elsevier.com/biosensors-and-bioelectronics-x

- Photoelectrochemical biosensor for DNA formylation based on WS2 nanosheets@polydopamine and MoS2 nanosheets

- بیوسنسور فوتوالکتروشیمیایی برای فرمیلاسیون DNA براساس نانوصفحات پلی دوپامین WS2 و نانوصفحات MoS2

خلاصه :

توانایی پاسخ نوری MoS2 به خوبی توسط پلی دوپامین پوشش داده شده با ترکیب WS2 با ویژگی PDA براساس باند انرژی منطبق و خاصیت دهنده ی الکترون جامد , که به طور قابل توجهی نوترکیبی از نور جفت الکترون –حفره تولید شده را مسدود میکند . بهره گیری از فعال نوری پیشرفته MOS2 و ترکیب WS2@PDA یک بیوسنسور فوتوالکتروشیمیایی ساده و حساس برای تشخیص تشکیل DNA تشکیل شد که در ان قطعه DNA با 5-formylcytocin(5fc-DNA) به عنوان هدف تشخیص استفاده شد . در سیستم فوتواکتیو PDA به عنوان شتاب دهنده ی نور فعال و معرف 5fc شناخته شده استفاده شد .

پس از بی حرکتی MoS2/WS2@PDA قطعه ی DNA حاوی 5-formylcytocin(5fc-DNA) بیشتر از طریق تشکیل پیوند امیدی بین NH2– از PDA و CHO– از 5FC گرفته شد . باعث کاهش جریان نوری ناشی از اثر دافعه الکترواستاتیکی DNA منفی به الکترون تولید شده است. حسگر زیستی در این کار محدوده خطی گسترده ای برای تشخیص ۵-fC DNA از ۰.۰۰۵ تا ۲۰۰ نانومتر با حد تشخیص پایین ارائه شده است. روش توسعه‌یافته نه تنها گزینش‌پذیری تشخیص خوبی را نشان داد، بلکه می‌تواند سیتوزین، ۵–متیل سیتوزین و ۵–هیدروکسی متیل سیتوزین برای افزایش ویژگی آن تمایز قائل شود . کاربردی بودن این کار با بررسی اثر آلاینده های محیطی بر بیان ۵ fCدر DNAژنومی به ترتیب برگ نهال ذرت و گندم نشان داده شد.

معرفی :

۵–متیل سیتوزین (5MC) به عنوان پایه پنجم در ژنوم در نظر گرفته می شود.در تعدیل فعالیت رونویسی و سایر عملکرد ژنوم ها نقش دارد . بنابراین، دی متیلاسیون DNA در فعال سازی رونویسی ژن های خاموش و مرتبط با فرآیندهای بیولوژیکی مختلف نقش بسیار مهم دارد . تایید شد که درفرآیند دی متیلاسیون DNA، گروه – CH3در 5 mCتوسط آنزیم خانواده انتقال ده یازده برای تولید ۵–هیدروکسی متیل سیتوزین اکسیده می شود و به طور متوالی به فرمیل سیتوزین (5fC) formylcytosine کاتالیز می شود

برای درک بیشتر نقش حیاتی 5FCدر DNAفرآیند دی متیلاسیون و بیان ژن، تشخیص حساس5FC مورد نیاز است. به دلیل فراوانی بسیار کم در DNAژنومی و شباهت ساختار ذاتی با سیتوزین و محصولات اکسیداتیو آن، تشخیص حساس و انتخابی 5FC چالش برانگیز و مطالبه گر است.

تاکنون تکنیک هایی برای تشخیص پایه 5FC یا توالی DNAحاوی ۵(5fC-DNA) fC به کار گرفته شده است از جمله الکتروفورز مویرگی , فلورسانس , تکنیک های مبتنی بر توالی یابی HPLC-MS و غیره. با این حال، این تکنیک ها یا فاقد حساسیت تشخیص بالا برای محتوای کم 5FC هستند ، یا نمی تواند تعیین کمی برای5FC را ارائه دهد. علاوه بر این، روش های تشخیص پیچیده و همچنین تداخل با سایر مشتقات سیتوزین ممکن است منجر به تخریب و انحراف از محتوای دقیق 5FC شدید شود بنابراین، تشخیص 5FC هنوز یک وظیفه چالش برانگیز است و فناوری های جدید هنوز ارزش توسعه را دارند.

اخیراً تکنیک فوتوالکتروشیمیایی PECتوجه زیادی در شیمی تجزیه به دلیل فضایل بالا حساسیت تشخیص، عملیات راحت، ساده و ارزان دستگاه، سیگنال پس زمینه کم و سیگنال ورودی نور و سیگنال خروجی جریان نوری جدا شده مجذوب شده است.

تا به حال، بیومولکول های مختلفی برای شناسایی با استفاده از تکنیک PEC، مانند اسید نوکلئیک,پروتئین, ال سیستئین, دوپامین ,

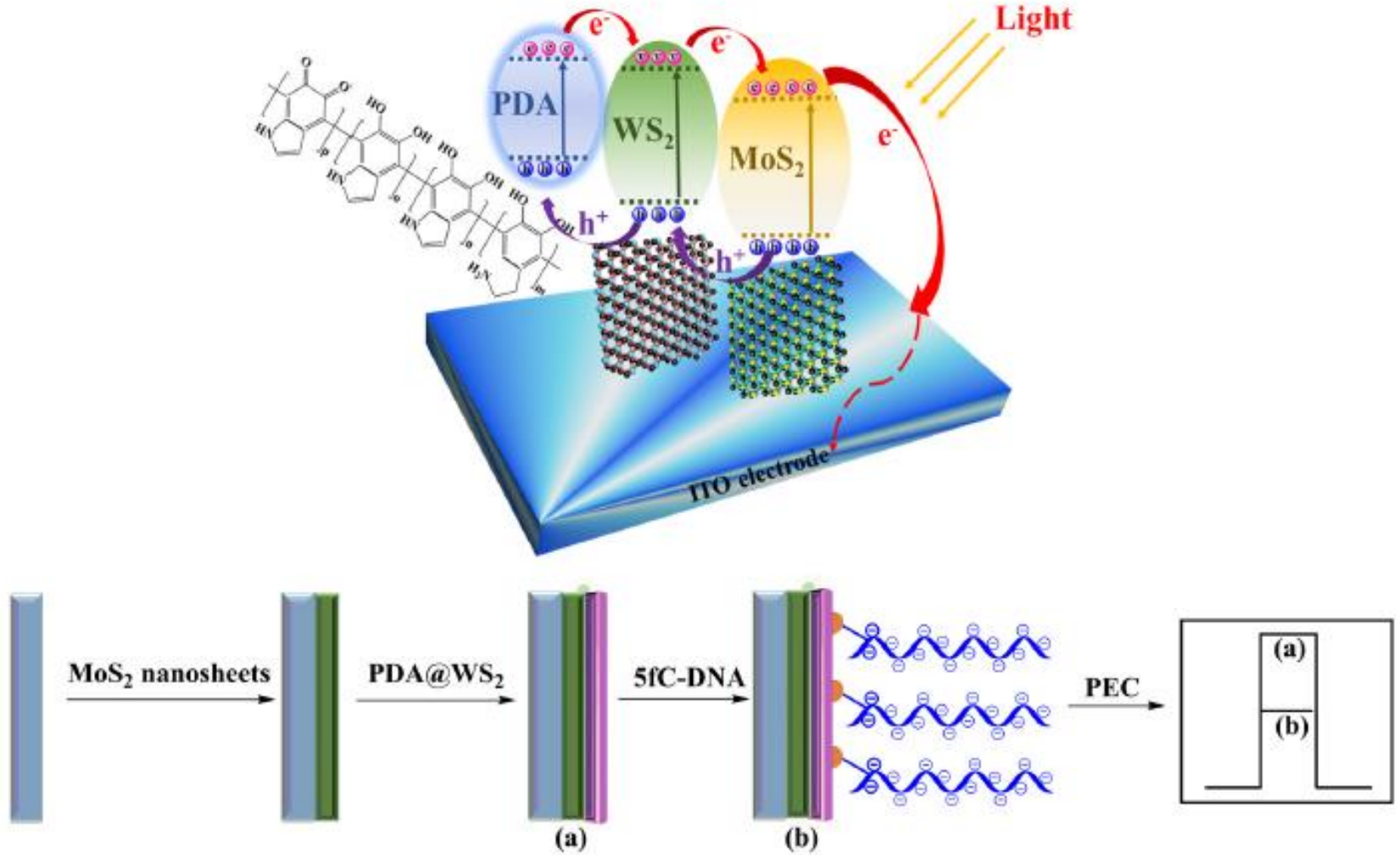
آنتی بیوتیک ها و غیره. وجود داشته است.

این نتایج نشان می دهد که فناوری PEC ممکن است یک پلت فرم جایگزین برای تست fC۵ برای ساخت یک حسگر زیستی PEC با حساسیت بالا و انتخابی باشد .

برای ساخت یک حسگر زیستی PECبا حساسیت بالا و انتخابی، دو عامل شامل مواد فوتواکتیو و تشخیص و جذب بیومولکول های هدف در ابتدا باید در نظر گرفته شود.

به عنوان یکی از لایه های دوبعدی دی کالکوژنید فلزی نانومواد ws2 به طور گسترده ای تهیه و در زمینه ی حسگرهای زیستی با مواد خام فراوان , سنتز ساده ,سمیت سلولی کم و متمایز کننده ی DNA تک رشته ای از DNA دورشته ای استفاده میشود . اخیراً به دلیل الکترونیکی عالی و رونق نوری، WS2بیشتر و بیشتر مورد توجه رشته PEC قرار گرفت. با این حال، در مقایسه با روش پیچیده، WS2به عنوان تک حساس به نور است این ماده کاربرد خود را در حسگرهای زیستی PEC محدود کرده است کاستی معمولی جریان نور کم ناشی از نوترکیبی بالا کارایی الکترون و حفره فتوتولید شده. برای تسخیر این محدودیت های فنی و ایجاد باند انرژی مناسب، ترکیب WS2با سایر نانومواد نیمه هادی حساس به نور طراحی و به کار گرفته شده اند.

پلی دوپامین (PDA)



Scheme 1. Schematic illustration of the PEC biosensor platform for 5 fC detection.

نتیجه گیری :

به طور خلاصه ؛ یک حسگر زیستی فوتوالکتروشیمیایی زیستی با استراتژی تشخیص 5FC-DNA با تشخیص و حساسیت بالا و انتخاب بر اثر نانو مواد فوتواکتیو PDA@WS2 توسعه داده شد . پس از پوشش دهی با PDA فوتواکتیویتی نانو صفحات WS2 به دلیل تشکیل ساختار ناهمگون PDA@WS2 بسیار بهبود یافت و از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری کرد . همچنین PDA به عنوان دهنده الکترون میتواند باعث تولید حفره شود . همچنین با چندین کار بر روی PDA حساسیت تشخیص افزایش یافت . علاوه بر این براساس واکنش کوالانسی بین امینو گروه PDA و گروه فرمیل 5FC حد تشخیص خوبی میسر گردید .

این استراتژی نه تنها سبب تشخیص DNA خواهد بلکه RNA را با همین فرمیلاسیون میتوان تشخیص داد . برای جلوگیری از تداخل متقابل fC-DNA5 و fC-RNA5، DNAو RNAدر نمونه ها باید به طور جداگانه استخراج شوند و DNAباید خالص شود. مطالعه بیشتر کاربردی بودن این روش

با توجه به نتایج کاهش غلظت 5 fCدر ژنومیک DNA ساقه‌های نهال گندم و ذرت تضمین شد.

سوالات :

- مکانیسم فرایند فوتوالکتروشیمیایی را نام ببرید ؟

1. تولید جفت های الکترون–حفره بر روی اند با استفاده از تابش نور
2. اکسیداسیون اب از طریق حفره های تشکیل شده برروی سطح اند به منظور تولید O2 و H+
3. انتقال الکترون های تولید شده به کاتد
4. کاهش H+ از طریق الکترون های تولید شده روی سطح کاتد به منظور تولید H2

- دو مورد از ملز.مات سیستم فوتوالکتروشیمی را نام ببرید ؟

وجود نیمه رسانا – همخوانی شکاف انرژی با پتانسیل های باند هدایت و ظرفیت جهت کاهش و اکسایش اب

- سه مورد از ویژگی های فوتوکاتالیست ایده ال را نام ببرید؟

فعال بودن در برابر نور و انتخاب پذیری برای محصولات مطلوب–توانایی جداکردن الکترون ها و حفره های تولید شده در اثر تابش نور – پایدار در برابر نور و مستعد خوردگی نوری نباشد

پایان ✿