



نانوساختارهای پلاتین و پالادیم/کادمیم سولفید در سطح مشترک مایع/مایع به عنوان کاتالیزورهای مناسب برای واکنش کاهش پارا- نیتروفنول

الهام جهانشاهی^۲ | سید جعفر حسینی*^۱ | رقیه هاشمی فتح^۲

^۱ آزمایشگاه شیمی آلی فلزی پروفیسور رشیدی، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس
^۲ بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه یاسوج، یاسوج، کهگیلویه و بویراحمد

چکیده: در این پژوهش، یک روش ساده و مفید برای تولید لایه نازک Pt/CdS و Pd/CdS به وسیله کاهش کمپلکس‌های آلی- فلزی ([PtCl₂(cod)] و [PdCl₂(cod)]، (سیس و سیس-۱ و ۵-سیکلواکتادیان (cod) و کادمیم سولفید در سطح مشترک آب-تولون ارائه شده است. ساختار و ریخت‌شناسی نانوذرات سنتز شده به وسیله تکنیک‌های تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفتند. فعالیت‌های کاتالیزوری نانوساختارهای Pt/CdS و Pd/CdS در واکنش کاهش پارا-نیتروفنول به پارا-آمینوفنول مورد بررسی قرار گرفت.

واژگان کلیدی: پلاتین/کادمیم سولفید، پالادیم/کادمیم سولفید، نانوذرات، لایه نازک، کاهش پارا- نیتروفنول.

sj.hoseini@shirazu.ac.ir

۱- مقدمه

و غیره مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. در میان نانومواد نقاط کوانتومی، نقاط کوانتومی دارای کادمیم، دارای خواص بسیار منحصر به فردی از جمله خواص نوری قابل تنظیم می‌باشند که این خصوصیات منجر به علاقه زیاد محققان برای به کارگیری این دسته از مواد شده است [۳]. کادمیم سولفید یکی از مهم‌ترین نیم‌رساناهای گروه (II-V) با شکاف انرژی در حدود ۲/۴۲ الکترون ولت در دمای اتاق می‌باشد که شکاف انرژی آن در ناحیه طیف مرئی قرار می‌گیرد [۴]. کادمیم سولفید در سلول‌های خورشیدی، لیزرها، ابزارهای نوری و مدارهای مجتمع غیرخطی دارای کاربرد زیادی می‌باشد. به علاوه، در میان نیم‌رساناها، کادمیم سولفید یک کاندید مناسب برای کاربرد به عنوان فوتوکاتالیزور می‌باشد، زیرا دارای شکاف انرژی مناسب بوده و

نانومواد طیف گسترده‌ای از مواد را در بر می‌گیرند که عبارتند از مواد آلی و معدنی، ذرات بلوری یا بی‌شکل، مواد پودری یا ذرات پخش شده در یک ماتریس، به صورت ذرات منفرد و جدا از هم یا به صورت کلوخه‌ای، کلئیدی، سوسپانسیون و محلول‌های امولسیون و غیره [۱]. در این میان و به طور خاص، «نقاط کوانتومی»، نانومواد نوظهوری می‌باشند که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نقاط کوانتومی با توجه به خواص فوتولومینسانس و الکترولومینسانس برجسته، به صورت گسترده برای کاربردهای پزشکی و صنعتی مختلف از جمله تصویربرداری، تشخیص، درمان، صفحه‌های نمایش، ذخیره انرژی

وسيله دستگاه (XRD, D8, Advance) توسط شرکت بروکر ثبت شده‌اند. لایه‌های نازک جهت آنالیز بر روی شیشه (لامل) قرار داده شدند. طیف‌های مادون قرمز توسط دستگاه طیف‌سنج FT-IR (JASCO-680 model) و با استفاده از قرص KBr انجام شده است. مطالعات میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوساختارها توسط دستگاه (Philips CM-10) که با ولتاژ شتاب دهنده ۱۰۰ kV کار می‌کند انجام شده است. طیف‌سنجی مرئی- ماورای بنفش با استفاده از دستگاه اسپکترومتر (UV-Vis) مدل JASCO-V-570 انجام شده است.

۲-۲- روش آزمایش

۲-۲-۱- سنتز لایه نازک پلاتین و پالادیم در سطح مشترک مایع- مایع

۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱ میلی‌مولار از کمپلکس [PtCl₂(cod)] و یا کمپلکس [PdCl₂(cod)] در حلال تولوئن تهیه شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. این محلول به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری محتوی ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۱ مولار سدیم بوروهیدرید تهیه شد. زمانی که دو لایه پایدار شدند، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار سدیم بوروهیدرید به آرامی و قطره قطره به وسیله سرنگ به فاز آبی اضافه گردید. با گذشت اندک زمانی از شروع واکنش لایه نازک نانو ذرات شروع به تشکیل کرد و محلول‌های فاز آلی بعد از گذشت چند ساعت از شروع واکنش بی‌رنگ شدند و لایه نازک به صورت کامل شکل گرفت [۲۲ و ۲۳].

۲-۲-۲- سنتز نقاط کوانتومی کادمیم سولفید (CdS)

ابتدا ۰/۵۲۵ گرم مرکاپتوسوکسینیک اسید در حداقل مقدار آب حل گردید و به محلول ۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۰/۱ گرم کادمیم کلرید اضافه شد و ۱۵ دقیقه درون اولتراسونیک قرار گرفت. این محلول به درون بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد و ۳۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن قرار گرفت تا هوا از آن خارج شد. سپس در حالی که گاز از روی محلول عبور داده می‌شد، دمای واکنش تا ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد بالا برده شد. سپس، با استفاده از محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید، pH محلول تا ۱۱ بالا برده شد. در

قادر می‌باشد نور مرئی با طول موج کوتاه‌تر از ۵۲۰ نانومتر را جذب نماید. علاوه بر این مواد شامل کادمیم سولفید با فعالیت فوتوکاتالیزوری بالا برای انتقال محرک‌های شیمیایی به عنوان مثال اکسایش الکل‌ها، کاهش نیتروآریل‌ها، کتون‌ها و آلکن‌ها کاربرد دارند [۵].

امروزه روش‌های مختلفی برای سنتز نقاط کوانتومی کادمیم سولفید ارائه شده است، که به روش تزریق حرارتی، تجزیه شیمیایی، روش سولوترومال یا هیدروترومال و غیره می‌توان اشاره کرد [۶]. در این پژوهش فیلم نازک نانوساختارهای Pt/CdS و Pd/CdS با استفاده از روش ساده و کم هزینه سطح مشترک مایع- مایع سنتز گردیدند. سطح مشترک مایع- مایع (آلی- آبی) کاربردهای زیادی در فرآیندهای طبیعی و صنعتی دارد [۷]. این روش برای تهیه لایه نازک در سطح مشترک دو فاز آبی و آلی با انحلال پیش ماده در لایه آلی و تزریق واکنش‌گر مناسب به فاز آبی انجام می‌گیرد. از مزایای این روش این است که تنها به یک سرنگ و یک بشر احتیاج دارد [۸-۱۶].

ترکیبات آمینوفنول مانند پارا-آمینوفنول به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف، مانند آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، پزشکی و لوازم آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شوند. ترکیبات نیتروفنول مواد اولیه بسیار مناسب برای تولید ترکیبات آمینوفنول هستند [۱۷]. کاهش کاتالیزوری پارا-نیتروفنول به پارا-آمینوفنول توسط نانوذرات فلز نجیب به عنوان یک فرآیند سبز در نظر گرفته شده است. گروه تحقیقاتی ما واکنش کاهش پارا-نیتروفنول به پارا-آمینوفنول را با کاتالیزورهای مختلفی بررسی کرده و نتایج خوبی به دست آورده است [۱۸-۲۰]. در این پژوهش تأثیر حضور نقاط کوانتومی کادمیم سولفید بر روی فعالیت کاتالیزوری کاتالیست‌ها بررسی می‌گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت‌های مرک و آلدریج تهیه شده‌اند. کمپلکس‌های [PdCl₂(cod)] و [PtCl₂(cod)]، (سیس و سیس-۱ و ۵- سیکلواکتادی‌ان=cod) مطابق روش‌های گزارش شده سنتز شده‌اند [۲۱]. الگوهای تفرق اشعه ایکس به

مقدار ۰/۷ میلی‌لیتر از محلول آبی ۱۵ میلی‌مولار سدیم بوروهیدرید و ۱/۷ میلی‌لیتر از محلول آبی پارا-نیتروفنول به یک سل ۳ میلی‌لیتری اضافه شد. سپس، نانوذرات تهیه شده توسط سانتریفیوژ جدا شده و ۱۰۰ میکرولیتر از آن، به سل اضافه شد. واکنش کاهش با طیف‌سنجی UV-Vis دنبال گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوذرات سنتز شده

در این پژوهش، کادمیم سولفید پایدار شده به وسیله مرکاپتوسوکسینیک اسید به عنوان یک نقطه کوانتومی سنتز شد. در ادامه لایه نازک نانوهیبریدهای Pt/CdS و Pd/CdS با کاهش کمپلکس‌های آلی فلزی در سطح مشترک آب-تولون همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود سنتز شدند. در این‌جا، روشی آسان و کم هزینه جهت تهیه نانوذرات Pt/CdS و Pd/CdS از کاهش شیمیایی کمپلکس‌های آلی-فلزی $[PtCl_2(cod)]$ و $[PdCl_2(cod)]$ در سطح مشترک آب-تولون ارائه گردید. کمپلکس‌های $[PtCl_2(cod)]$ و $[PdCl_2(cod)]$ به دلیل حلالیت مناسب در حلال آلی و احیای آسان در حضور گونه‌های کاهنده، به عنوان پیش ماده انتخاب شدند. مکانیسم پیشنهادی برای سنتز نانوهیبریدهای Pt/CdS و Pd/CdS در شکل ۲ آورده شده است.

شکل ۳، طیف مادون قرمز CdS و مرکاپتوسوکسینیک اسید را نشان می‌دهد. نتیجه طیف‌سنجی مادون قرمز مرکاپتوسوکسینیک اسید نشان می‌دهد که فرکانس کششی مربوط به پیوندهای گروه‌های O-H، S-H، C=O و C-O به ترتیب در ۲۶۴۳، ۲۵۶۴، ۱۶۹۷ و 1423 cm^{-1} ظاهر شده است (شکل ۳(a)). همان‌گونه که در شکل ۳(b) مربوط به نقاط کوانتومی CdS نشان داده شده است، پیک کششی مربوط به گروه‌های O-H و S-H ناپدید شده‌اند و پیک مربوط به گروه C=O از 1697 cm^{-1} به 1522 cm^{-1} منتقل شده و پیک گروه C-O بدون تغییر باقی مانده است. پیک گروه هیدروکسیل به دلیل پروتون زدایی گروه کربوکسیلیک اسید بعد از اضافه کردن سود حذف شده است، همچنین پیک گروه S-H به دلیل کئوردینه شدن مرکاپتوسوکسینیک اسید به Cd^{2+} ظاهر نشده است [۲۵].

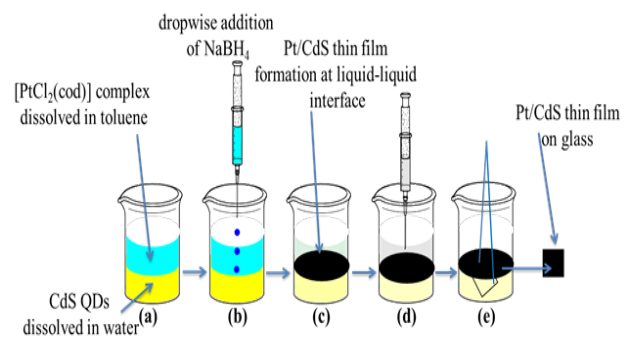
ادامه، ۵/۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفید به مخلوط واکنش اضافه گردید و واکنش برای ۴ ساعت تحت چرخش و حرارت قرار گرفت. در نهایت محلول در دمای اتاق سرد و با اضافه کردن اتانول، رسوب زرد رنگ کادمیم سولفید جداسازی گردید.

۲-۲- سنتز لایه نازک پلاتین-کادمیم سولفید (Pt/CdS) و پالادیم-کادمیم سولفید (Pd/CdS) در

سطح مشترک مایع-مایع

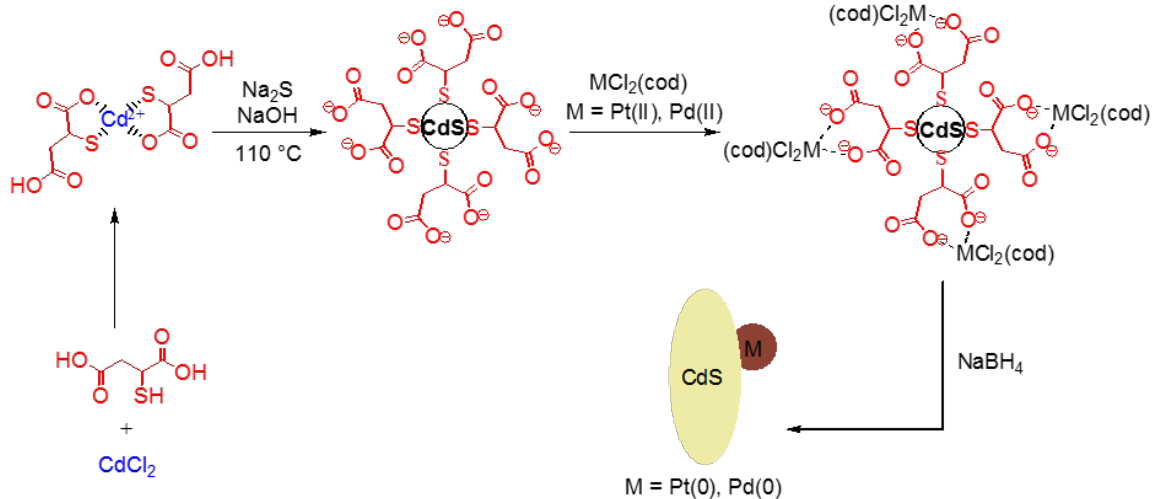
۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱ میلی‌مولار از کمپلکس $[PtCl_2(cod)]$ در حلال تولون تهیه شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. این محلول به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری محتوی ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱ میلی‌مولار کادمیم سولفید اضافه شد و در تماس با محلول آبی قرار گرفت. ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۱ مولار سدیم بوروهیدرید تهیه شد. زمانی که دو لایه پایدار شدند، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار سدیم بوروهیدرید به آرامی و قطره قطره به وسیله سرنگ به فاز آبی اضافه گردید. با گذشت اندک زمانی از شروع واکنش لایه نازک نانوذرات شروع به تشکیل کرد و محلول‌های بالا و پایین سطح لایه نازک بعد از گذشت چند ساعت کاملاً بی‌رنگ شدند و لایه نازک به صورت کامل شکل گرفت (شکل ۱).

همچنین، لایه نازک نانوهیبرید Pd/CdS، به روش بیان شده و با استفاده از کمپلکس $[PdCl_2(cod)]$ سنتز شد [۲۴].



شکل ۱: شمایی از تشکیل لایه نازک نانوهیبرید Pt/CdS در سطح مشترک آب-تولون

۲-۲-۴- کاهش کاتالیزوری پارا-نیتروفنول به پارا-آمینوفنول



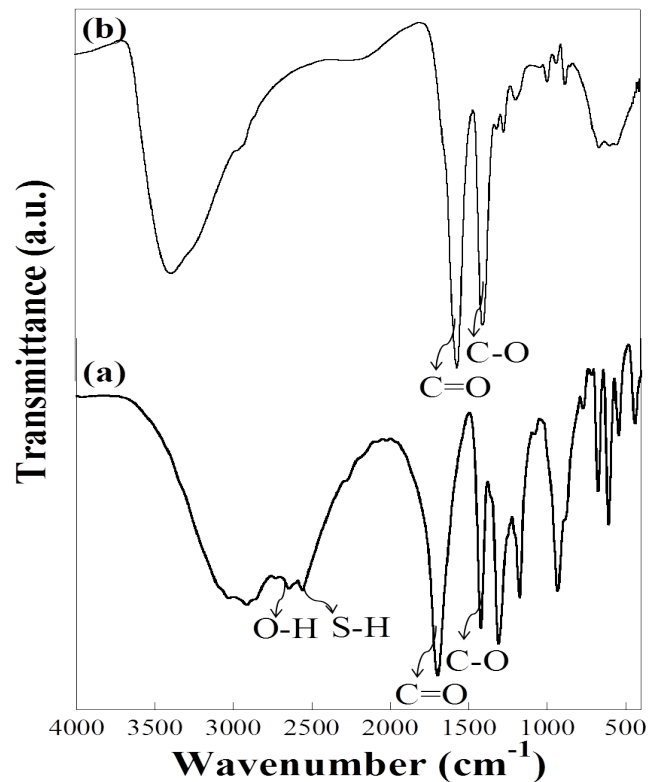
شکل ۲: مکانیسم پیشنهادی برای سنتز نانو هیبریدهای Pt/CdS و Pd/CdS.

می‌کنند. مشاهده جابجایی در 2θ صفحه (۱۱۱) می‌تواند تأیید کننده آلیاژ شدن پلاتین و پالادیم با کادمیم سولفید باشد.

شکل ۵ مربوط به تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات Pt/CdS و Pd/CdS می‌باشد. ساختار کروی برای آلیاژهای Pt/CdS و Pd/CdS دیده شده است که قطر تقریبی این ساختارها به ترتیب حدود $3/70$ و $4/87$ نانومتر می‌باشند. نانوذرات پلاتین و پالادیم نیز دارای ساختاری کروی و به ترتیب با قطر تقریبی ۲ و $4/27$ نانومتر می‌باشند [۲۲ و ۲۳]. این نتایج تأیید می‌کند که آلیاژهای Pt/CdS و Pd/CdS سنتز شده‌اند.

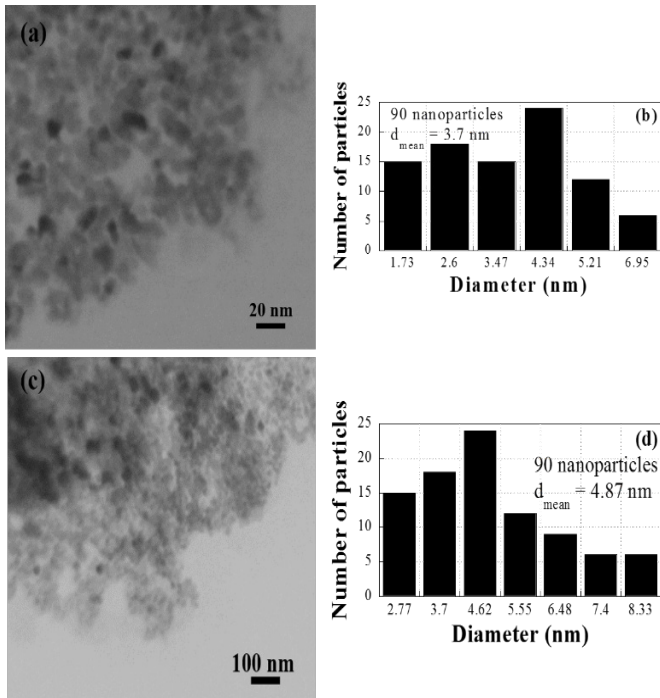
۳-۲- فعالیت کاتالیزوری نانوساختارهای Pt، Pd/CdS و Pt/CdS در واکنش کاهش پارا-نیتروفنول

پس از بحث و بررسی در مورد سنتز و ریخت‌شناختی نانوساختارهای سنتز شده، خواص کاتالیزوری این نانوساختارها در کاهش پارا-نیتروفنول بررسی گردید. واکنش کاهش پارا-نیتروفنول و تبدیل آن به پارا-آمینوفنول در حضور مقادیر زیاد سدیم بوروهیدرید به عنوان واکنش نمونه، انتخاب شد. نتایج حاصل با نتایج گزارش شده از مقالات قابل مقایسه می‌باشند. کاهش پارا-نیتروفنول ($0/2$ میلی‌مولار، $1/7$ میلی‌لیتر) با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-ماورای بنفش دنبال شد. محلول پارا-نیتروفنول پیک جذبی در طول موج حدود 317 نانومتر نشان داده است. این پیک جذبی با افزایش محلول آبی سدیم بوروهیدرید



شکل ۳: طیف مادون قرمز (a) مرکاپتوسوکسینیک اسید و (b) کوانتوم دات CdS.

شکل ۴ الگوی XRD لایه نازک نانوهیبریدهای Pt/CdS و Pd/CdS را نشان می‌دهد. برای انجام این آنالیز، لایه نازک نانوهیبریدهای Pt/CdS و Pd/CdS بر روی لامل بسیار نازکی قرار داده شدند. پنج صفحه [(۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲)] مربوط به پلاتین و یا پالادیم صفر هستند و شبکه بلوری مکعبی مرکز وجوه پر (fcc) را برای آن‌ها تأیید می‌کنند و چهار صفحه [(۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۳۳۱)] حضور CdS را تأیید



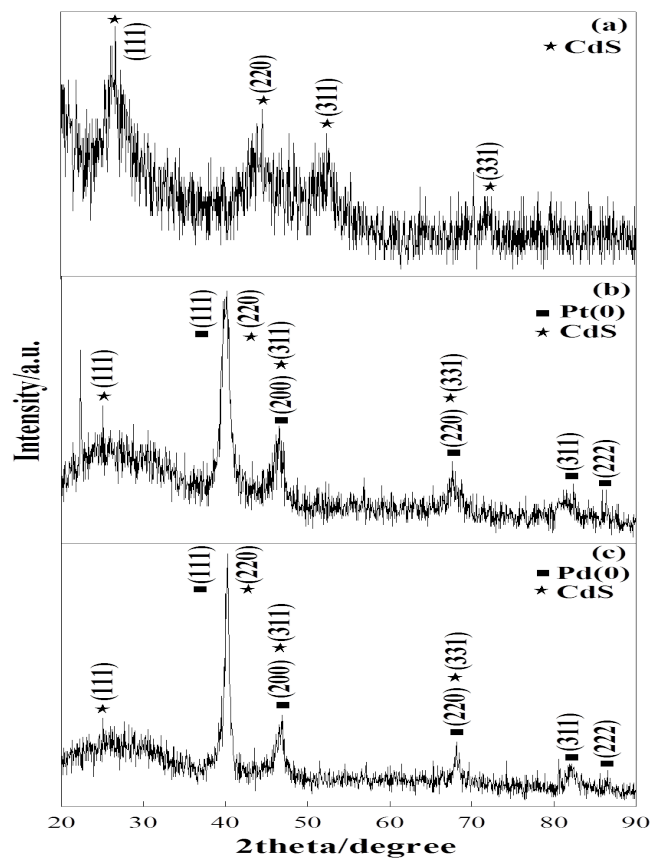
شکل ۵: (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری Pt/CdS، (b) میانگین قطر نانوذرات Pt/CdS، (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری Pd/CdS و (d) میانگین قطر نانوذرات Pd/CdS.

(۱۵ میلی‌مولار، ۰/۷ میلی‌لیتر) به ۴۰۰ نانومتر جابه‌جا گردید. با افزایش نانوهیبرید Pt/CdS (۱۰۰ میکرولیتر) به مخلوط گفته شده، کم رنگ محلول کاهش یافت که نشان‌گر تولید پارا-آمینوفنول می‌باشد. کاهش در پیک ۴۰۰ نانومتری و افزایش در پیک ۳۰۰ نانومتری حاکی از پیشرفت واکنش می‌باشد. تولید و افزایش ارتفاع پیک ۳۰۰ نانومتری نشان‌گر تولید پارا-آمینوفنول است. کاهش در شدت پیک ۴۰۰ نانومتری، کاهش پارا-نیتروفنول را نشان می‌دهد. شکل ۶ طیف جذبی مرئی-ماورای بنفش کاهش پارا-نیتروفنول را در هر ۳۰ ثانیه توسط کاتالیزور Pt/CdS نشان می‌دهد. به دلیل غلظت بالای سدیم بوروهیدرید، این غلظت در طول واکنش ثابت می‌ماند و سینتیک شبه درجه یک برای به دست آوردن سرعت واکنش کاتالیزوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. از رسم منحنی منفی لگاریتم جذب در ۴۰۰ نانومتر بر حسب زمان، ثابت سرعت به دست می‌آید، شکل ۶ مؤید این مطلب است. همچنین، این واکنش با مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از کاتالیزور Pd/CdS انجام شد.

ثابت سرعت واکنش کاهش پارا-نیتروفنول با استفاده از کاتالیزور Pt/CdS، $k_{app} = 9/29 \times 10^{-3} s^{-1}$ به دست آمد (شکل ۶). این مقدار در حضور کاتالیزور Pd/CdS برابر $k_{app} = 2/59 \times 10^{-3} s^{-1}$ محاسبه گردید (شکل ۶). همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، ثابت سرعت واکنش کاهش پارا-نیتروفنول به پارا-آمینوفنول در حضور کاتالیزور Pt/CdS در مقایسه با ترکیبات پلاتین بزرگ‌تر می‌باشد [۲۰-۱۸].

۳-۳- مکانیسم پیشنهادی برای واکنش کاهش پارا-نیتروفنول به وسیله کاتالیزور Pt/CdS و Pd/CdS

در این پژوهش تأثیر اضافه کردن CdS بر فعالیت کاتالیزوری نانوذرات پلاتین و پالادیم در واکنش کاهش پارا-نیتروفنول بررسی گردید. نانوهیبرید Pt/CdS فعالیت کاتالیزوری خوبی را نشان داد. مکانیسم پیشنهادی برای چگونگی فعالیت کاتالیزوری نانو هیبریدهای Pt/CdS و Pd/CdS در شکل ۷ آورده شده است. وقتی فوتون‌های نور به Pt/CdS و یا Pd/CdS برخورد می‌کند الکترون از نوار ظرفیت جدا شده و به نوار هدایت می‌رود و باعث تولید حفره در نوار $(h\nu_{VB}^+)$ و الکترون در نوار هدایت (e_{CB}^-) می‌شود. در حضور Pt و یا Pd در کنار CdS باند گپ کمتر

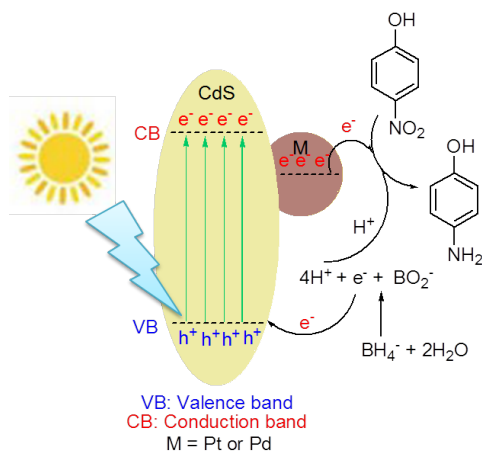


شکل ۴: الگوی XRD (a) CdS، (b) نانوهیبرید Pt/CdS و (c) نانوهیبرید Pd/CdS.

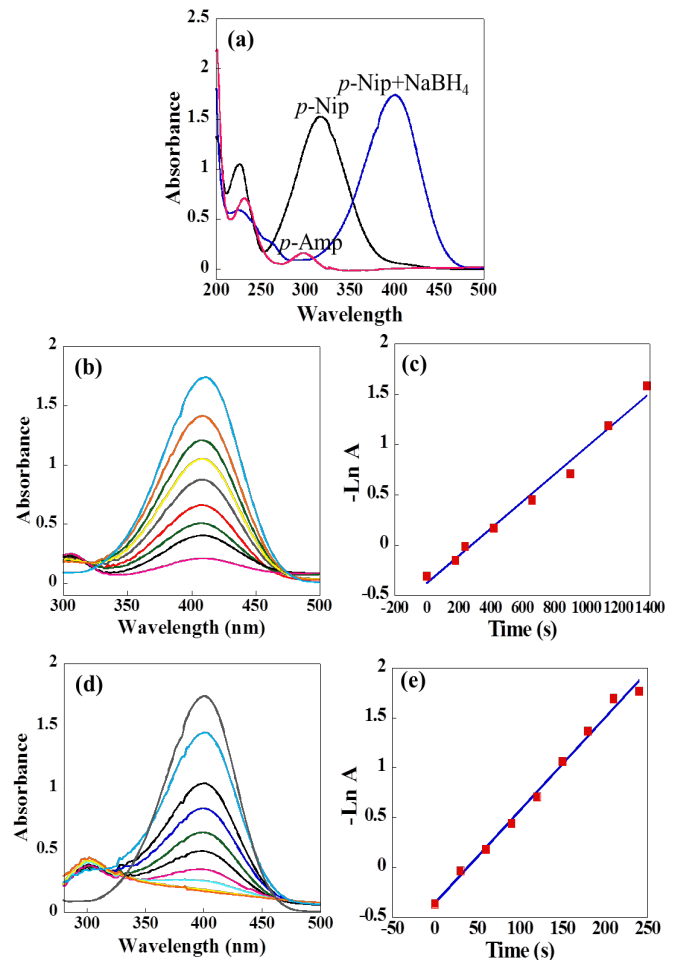
جدول ۱- مقایسه ثابت سرعت واکنش کاهش پارا-نیتروفنول با سیستم‌های کاتالیزوری متفاوت

ترکیب‌ها	ثابت سرعت (s ⁻¹)	منبع	ترکیب‌ها	ثابت سرعت (s ⁻¹)	منبع
Pure Pt	0.129×10^{-2}	[۲۶]	PtSnZn	4.66×10^{-2}	[۲۰]
RANEY@Ni	0.159×10^{-2}	[۲۶]	[Pt(ppy)Cl(3-ampy)]/ GO nano hybrid	2.04×10^{-2}	[۱۹]
Ni-Pt NPs (64:36)	0.489×10^{-2}	[۲۶]	Pt(0)/3-ampy-RGO nano hybrid	1.11×10^{-2}	[۱۹]
Ni-Pt NPs (80:20)	0.909×10^{-2}	[۲۶]	Pt thin film	1.35×10^{-2}	این کار
Ni-Pt NPs (96:4)	1.939×10^{-2}	[۲۶]	Pd thin film	1.02×10^{-2}	این کار
Cu	3.7×10^{-2}	[۲۷]	Pt/ CdS Nanoparticles	9.29×10^{-2}	این کار
Ag-NP/C	1.69×10^{-2}	[۲۸]	Pd/ CdS Nanoparticles	2.59×10^{-2}	این کار

شده و باعث می‌شود تشکیل h^+ و e^- راحت‌تر انجام شود. مقدار تابع کار Pd (5.22 eV) و مقدار تابع کار CdS (4.2 eV) می‌باشد [۲۹] و تابع کار بیشتر و الکترون‌خواهی بیشتر Pt و Pd باعث می‌شود تا الکترون‌های برانگیخته شده در اثر نور بر روی Pd و Pt انتقال یابند و یا Pd غنی از الکترون شود و به کاتالیزورهای مناسبی برای واکنش کاهش پارا-نیتروفنول تبدیل گردند. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود پارا-نیتروفنول بر روی سطح پلاتین جذب می‌شود و واکنش تبدیل پارا-نیتروفنول به پارا-آمینوفنول بر روی سطح نانوذرات پلاتین اتفاق می‌افتد. سپس پارا-آمینوفنول از سطح جدا می‌شود [۳۰] که هرچه کاتالیزور از الکترون غنی‌تر باشد این مرحله سریع‌تر انجام می‌شود.



شکل ۷: مکانیسم پیشنهادی واکنش کاهش پارا-نیتروفنول با کاتالیزورهای Pt/CdS و Pd/CdS.



شکل ۶: (a) طیف جذبی مرئی- ماورای بنفش، پارا-نیتروفنول ($p\text{-Nip}$)، پارا-نیتروفنول + سدیم بورهیدرید ($p\text{-Nip}+\text{NaBH}_4$) و پارا-آمینوفنول ($p\text{-Amp}$). (b) کاهش پارا-نیتروفنول به پارا-آمینوفنول در حضور سدیم بورهیدرید کاتالیزور Pt/CdS. نمودار $-\ln A$ بر حسب زمان جهت مطالعه سینتیکی کاهش پارا-نیتروفنول (0.2 میلی مولار) و سدیم بورهیدرید (15 میلی مولار) در حضور (c) لایه نازک Pt و (e) کاتالیزور Pt/CdS.

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه در این پژوهش یک روش آسان و ارزان قیمت جهت خودآرایی گسترده نانوذرات Pt/CdS و Pd/CdS به صورت لایه نازک در سطح مشترک آب/تولون ارائه گردید. فعالیت کاتالیزوری نانوذرات Pd/CdS و Pt/CdS در کاهش پارا-نیتروفنول مورد بررسی قرار گرفت. افزایش کادمیم سولفید به کاتالیزور Pd و Pt باعث افزایش دانسیته الکترونی در پالادیم و پلاتین شده و کاهش پارا-نیتروفنول با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. همچنین، از مزایای آلیاژ کردن پلاتین با عناصر دیگر می‌توان به کاهش میزان پلاتین مصرفی به عنوان کاتالیزور در فرآیندهایی مانند کاهش پارا-نیتروفنول نیز اشاره کرد.

تشکر و قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه شیراز، دانشگاه یاسوج و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو بابت حمایت‌هایشان قدردانی می‌گردد.

مراجع

- [1] M. Kunda, M. Khosravi, A. A. Kulkarni, N. Singh, P. Singh, "Synthesis and study of organically capped ultra small clusters of cadmium sulphide," *Journal of Materials Science*, 32, 245-258, 1997.
- [2] L. E. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *The Journal of Chemical Physics*, 80, 4403-4409, 1984.
- [3] H. Peng, L. Zhang, C. Soeller, J. Travas-Sejdic, "Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability," *Journal of Luminescence*, 127, 721-726, 2007.
- [4] C. T. Tsai, D. S. Chuu, G. L. Chen, S. L. Yang, "Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin films," *Journal of Applied Physics*, 79, 9105-9109, 1996.

[5] I. Kornarakis, I. N. Lykakis, N. Vordos, G. S. Armatas, "Efficient visible-light photocatalytic activity by band alignment in mesoporous ternary polyoxometalate-Ag₂S-CdS semiconductors," *Nanoscale*, 6, 8694-8703, 2014.

[6] X. Lv, Y. Li, T. Yan, X. Pang, L. Hu, B. Du, Q. Wei, "An electrochemiluminescent immunosensor based on CdS-Fe₃O₄ nanocomposite electrodes for the detection of Ochratoxin A," *New Journal of Chemistry*, 39, 4259-4264, 2015.

[7] C. N. R. Rao, K. P. Kalyanikutty, "The liquid-liquid interface as a medium to generate nanocrystalline films of inorganic materials," *Accounts of Chemical Research*, 41, 489-499, 2008.

[8] C. N. R. Rao, S. R. C. Vivekchand, K. Biswas, A. Govindaraj, "Synthesis of inorganic nanomaterials," *Dalton Transactions*, 0, 3728-3749, 2007.

[9] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, V. V. Agrawal, U. K. Gautam, M. Ghosh, U. Tumkurkar, "Use of the liquid-liquid interface for generating ultrathin nanocrystalline films of metals, chalcogenides, and oxides," *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 305-318, 2005.

[10] V. V. Agrawal, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, "Nature and properties of ultrathin nanocrystalline gold films formed at the organic-aqueous interface," *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 7300-7305, 2005.

[11] V. V. Agrawal, P. Mahalakshmi, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, "Nanocrystalline films of Au-Ag, Au-Cu, and Au-Ag-Cu alloys formed at the organic-aqueous interface," *Langmuir*, 22, 1846-1851, 2006.

[12] S. J. Hoseini, Z. Barzegar, M. Bahrami, M. Roushani, M. Rashidi, "Organometallic precursor route for the fabrication of PtSn bimetallic nanotubes and Pt₃Sn/reduced-graphene oxide nanohybrid thin films at oil-water interface and study of their electrocatalytic activity in methanol oxidation," *Journal of Organometallic Chemistry*, 769, 1-6, 2014.

[13] S. J. Hoseini, M. Bahrami, M. Dehghani, "Formation of snowman-like Pt/Pd thin film and

- nitrophenol reduction reactions," *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e3979-e3987, 2018.
- [21] H. S. Booth, L. F. Audrieth, J. C. Bailar. *Inorganic synthesis*, McGraw-Hill, New York and London, 1939.
- [22] S. J. Hoseini, N. Mousavi, M. Roushani, L. Mosadeghi, M. Bahrami, M. Rashidi, "Thin film formation of platinum nanoparticles at oil-water interface, using organoplatinum(II) complexes, suitable for electro-oxidation of methanol," *Dalton Transactions*, 42, 12364-12369, 2013.
- [23] S. J. Hoseini, M. Dehghani, H. Nasrabadi, "Thin film formation of Pd/reduced-graphene oxide and Pd nanoparticles at oil-water interface, suitable as effective catalyst for Suzuki-Miyaura reaction in water," *Catalysis Science and Technology*, 4, 1078-1083, 2014.
- [24] S. J. Hoseini, E. Jahanshahi, R. Hashemi Fath, "Palladium-cadmium sulfide nanopowder at oil-water interface as an effective catalyst for Suzuki-Miyaura reactions," *Applied Organometallic Chemistry*, 31, e3718-e3725, 2017.
- [25] N. Mahapatra, S. Panja, A. Mandal, M. Halder, "A single source-precursor route for the one-pot synthesis of highly luminescent CdS quantum dots as ultra-sensitive and selective photoluminescence sensor for Co^{2+} and Ni^{2+} ions," *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 7373-7384, 2014.
- [26] S. K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal. "Bimetallic Pt-Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution," *Applied Catalysis A: General*, 268, 61-66, 2004.
- [27] P. Deka, R. C. Deka, P. Bharali, "In situ generated copper nanoparticle catalyzed reduction of 4-nitrophenol," *New Journal of Chemistry*, 38, 1789-1793, 2014.
- [28] S. Tang, S. Vongehr, X. Meng, "Carbon spheres with controllable silver nanoparticle doping," *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 977-982, 2010.
- Pt/Pd/reduced-graphene oxide thin film at liquid-liquid interface by use of organometallic complexes, suitable for methanol fuel cells," *RSC Advances*, 4, 13796-13804, 2014.
- [14] S. J. Hoseini, B. Habib Agahi, Z. Samadi Fard, R. Hashemi Fath, M. Bahrami, "Modification of palladium-copper thin film by reduced graphene oxide or platinum as catalyst for Suzuki-Miyaura reactions," *Applied Organometallic Chemistry*, 31, e3607-e3614, 2017.
- [15] S. J. Hoseini, H. Ghanavat Khozestan, R. Hashemi Fath, "Covalent attachment of 3-(aminomethyl) pyridine to graphene oxide: A new stabilizer for the synthesis of a palladium thin film at the oil-water interface as an effective catalyst for the Suzuki-Miyaura reaction," *RSC Advances*, 5, 47701-47708, 2015.
- [16] S. J. Hoseini, R. Hashemi Fath, "Formation of nanoneedle Cu (0)/CuS nanohybrid thin film by the disproportionation of a copper(I) complex at an oil-water interface and its application for dye degradation," *RSC Advances*, 6, 76964-76971, 2016.
- [17] Q. An, M. Yu, Y. T. Zhang, W. F. Ma, J. Guo, C. C. Wang, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ carbon microsphere supported Ag-Au bimetallic nanocrystals with the enhanced catalytic activity and selectivity for the reduction of nitroaromatic compounds," *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 22432-22440, 2012.
- [18] N. Ghanbari, S. J. Hoseini, M. Bahrami, "Ultrasonic assisted synthesis of palladium-nickel/iron oxide core-shell nanoalloys as effective catalyst for Suzuki-Miyaura and *p*-nitrophenol reduction reactions," *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 467-477, 2017.
- [19] R. Hashemi Fath, S. J. Hoseini, H. Ghanavat Khozestan, "A nanohybrid of organoplatinum(II) complex and graphene oxide as catalyst for reduction of *p*-nitrophenol," *Journal of Organometallic Chemistry*, 842, 1-8, 2017.
- [20] S. Saberi Sarmor, S. J. Hoseini, R. Hashemi Fath, M. Roushani, M. Bahrami, "Facile synthesis of PtSnZn nanosheet thin film at oil-water interface by use of organometallic complexes: An efficient catalyst for methanol oxidation and *p*-

[29] R. Sahoo, A. Roy, C. Ray, C. Mondal, Y. Negishi, S. M. Yusuf, A. Pal, T. Pal, "Decoration of Fe_3O_4 base material with Pd loaded CdS nanoparticle for superior photocatalytic efficiency", The Journal of Physical Chemistry C, 118, 11485-11494, 2014.

[30] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, "Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes", The Journal of Physical Chemistry C, 114, 8814-8820, 2010.

Platinum and Palladium/Cadmium Sulfide Nanostructures at Liquid/Liquid Interface as Suitable Catalysts for Reduction of *p*-Nitrophenol Reaction

E. Jahanshahi², S. J. Hoseini^{*1,2}, R. Hashemi Fath²

¹ Professor Rashidi Laboratory of Organometallic Chemistry, Department of Chemistry, College of Sciences, Shiraz University,

² Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Yasouj University, Yasouj

Abstract: Recently, quantum dots have been attracted a great interest due to their unique optical properties such as excellent photostability and narrow emission. In the case of catalysis, different modifications can be used to improve the catalytic activity of catalysts. One of the suitable, effective and important strategies is coupling semiconductors with metal ions. For instance, the value of work function for palladium is high. This fact is very notable for taking up electrons from the conduction band of CdS quantum dots. In this study, a facile and useful procedure for the synthesis of Pt/CdS and Pd/CdS nanoparticles (NPs) thin films is presented by the reduction of [PtCl₂(cod)] and [PdCl₂(cod)] (cod = *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene) complexes at water-toluene interface. The structure and morphology of Pt/CdS and Pd/CdS NPs thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) techniques. Catalytic activities of Pt/CdS and Pd/CdS nanostructures were investigated in the reduction of *p*-nitrophenol (toxic water pollutant with carcinogenic effect for wildlife and humans even in low concentration) to *p*-aminophenol. Pt/CdS thin film shows a higher catalytic activity toward this reaction.

Keywords: Platinum/cadmium sulfide, Palladium/cadmium sulfide, Nanoparticle, Thin film, Reduction of *p*-nitrophenol