پژوهش های شیمی
C R

افزایش تولید توان و تصفیه فاضلاب در پیل سوختی میکروبی تک‌محفظه‌ای با استفاده از نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ فعال تحت تابش نور مرئی

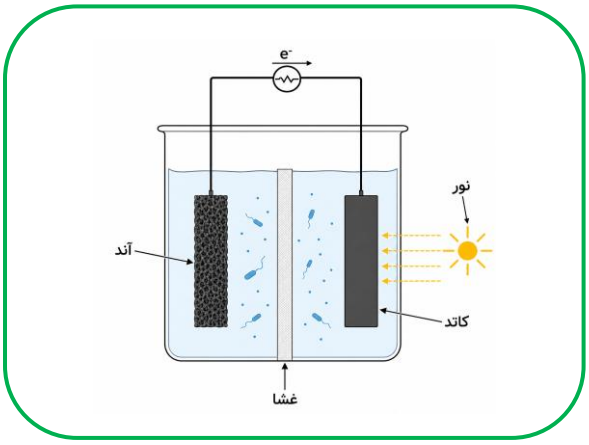
راضیه نجات[1*]، سید محمد سجادی[2] و زهره قلی‌زاده[3]

[1]بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کوثربجنورد، بجنورد، ایران
[2]بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیهان، اربیل، عراق
[3]بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۳ خرداد ۱۴۰۵ **تاریخ پذیرش: ۷ مرداد ۱۴۰۵**

چکیده: پیل‌های سوختی میکروبی (MFCs) به‌عنوان یکی از فناوری‌های نوین در حوزه بازیابی انرژی، با بهره‌گیری از فعالیت‌های متابولیکی میکروارگانیسم‌ها قادر به تبدیل ترکیبات آلی به انرژی الکتریکی هستند و در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در پژوهش حاضر، عملکرد فوتوکاتالیست $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3@g\text{-}C_3N_4$ ($LSMO@g\text{-}C_3N_4$) به‌عنوان فوتوکاتد در یک پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای، تحت شرایط نوردهی و تاریکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از ۱۲۰ ساعت تابش نور مرئی، بیشینه چگالی توان تولیدی در پیل سوختی میکروبی مجهز به الکترود پارچه کربنی اصلاح‌شده با $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ برابر با ۴۴۱mW/m^2 به دست آمد، درحالی‌که این مقدار در شرایط تاریکی mW/m^2 ۳۴۲/۲۵ اندازه‌گیری شد. همچنین راندمان حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) در شرایط نوردهی و تاریکی به ترتیب ٪۸۸/۱۵ و ٪۷۰/۷۵ گزارش شد که بیانگر نقش مؤثر فوتوکاتالیست در بهبود فرآیندهای بیوالکتروشیمیایی است. به‌منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژیکی فوتوکاتالیست سنتز شده، آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نتایج این آزمون‌ها خلوص مناسب، مورفولوژی مطلوب و ساختار پایدار فوتوکاتالیست مذکور را تأیید کردند. بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش، فوتوکاتالیست $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ می‌تواند به‌عنوان ماده‌ای کارآمد و پایدار، با پتانسیل استفاده به‌عنوان جایگزینی برای کاتالیزورهای گران‌قیمت، در تولید همزمان انرژی الکتریکی و تصفیه فاضلاب در پیل‌های سوختی میکروبی تک محفظه‌ای به کار گرفته شود.

کلید واژه: پیل سوختی میکروبی، $LSMO@g\text{-}C_3N_4$، تصفیه پساب صنعتی، تولید انرژی پاک



۱- مقدمه

رشد روزافزون تقاضا برای انرژی، چالش‌های قابل‌توجهی را در تأمین پایدار انرژی به‌ویژه در صنعت برق ایجاد کرده است. ازسوی‌دیگر، حدود یک‌چهارم جمعیت جهان همچنان به آب سالم و خدمات بهداشتی مناسب دسترسی ندارند که این موضوع به‌عنوان یکی از نگرانی‌های مهم در سطح جهانی مطرح است [۱]. در این راستا، بازیابی ترکیبات آلی و انرژی از فاضلاب می‌تواند رویکردی مؤثر برای کاهش هزینه‌های مرتبط با فرآیندهای تصفیه و در عین حال حفظ منابع انرژی باشد [۲ و ۳]. در سال‌های اخیر، تلاش‌های گسترده‌ای برای توسعه فناوری‌های نوین مبتنی بر انرژی‌های تجدیدپذیر صورت گرفته است. در این میان، پیل سوختی میکروبی (MFC) به‌عنوان یکی از فناوری‌های امیدبخش مطرح شده است که با بهره‌گیری از فعالیت‌های متابولیکی میکروارگانیسم‌ها قادر است به‌طور همزمان فرآیند تصفیه فاضلاب را انجام داده و انرژی الکتریکی تولید کند؛ قابلیتی که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۴].

پیل‌های سوختی میکروبی (MFCs) از جمله فناوری‌های الکتروشیمیایی میکروبی به شمار می‌روند که با بهره‌گیری از واکنش‌های زیست کاتالیستی در آند زیستی، امکان تولید انرژی الکتریکی از فاضلاب‌های حاوی ترکیبات آلی را فراهم می‌کنند [۵–۹]. در این سامانه‌ها، محفظه آندی حاوی میکروارگانیسم‌های مولد الکترون است که با اکسیداسیون مواد آلی، الکترون‌ها و پروتون‌ها را آزاد می‌کنند. الکترون‌های آزادشده توسط آند جمع‌آوری شده و از طریق یک مدار خارجی به سمت کاتد منتقل می‌شوند. در بخش کاتدی، این الکترون‌ها با پروتون‌ها واکنش داده و موجب کاهش پذیرنده‌های الکترونی می‌شوند که در نهایت به تولید جریان الکتریکی قابل بهره‌برداری در مدار خارجی منجر می‌گردد [۱۰].

کارایی پیل‌های سوختی میکروبی تحت‌تأثیر عوامل متعددی قرار دارد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به نوع میکروارگانیسم‌ها، جنس و ساختار مواد الکترودی، نوع بستر آلی، شرایط عملیاتی نظیر pH و دما، نوع غشا و همچنین میزان مقاومت داخلی و خارجی سامانه اشاره کرد [۱۱]. در این میان، الکترود کاتدی به دلیل نقش کلیدی در واکنش‌های کاهش، از اجزای تعیین‌کننده در عملکرد و هزینه نهایی سامانه‌های پیل سوختی میکروبی محسوب می‌شود [۱۲].

مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از الکترودهای فلزی می‌تواند منجر به افزایش جریان و ولتاژ تولیدی در این سامانه‌ها شود. همچنین، طراحی پیل‌های سوختی میکروبی تک محفظه‌ای معمولاً به دستیابی به مقادیر بالاتر جریان و چگالی توان منجر می‌شود [۱۳]. با این حال، کارایی نهایی این فرآیند تا حد زیادی به نوع و ویژگی‌های کاتالیست به‌کاررفته در الکترود کاتدی وابسته است.

در پیل‌های سوختی میکروبی، میکروارگانیسم‌های مستقر بر سطح الکترود آند نقش کاتالیست زیستی را ایفا کرده و از طریق اکسیداسیون مواد آلی، الکترون‌ها و پروتون‌ها را تولید می‌کنند. الکترون‌های تولیدشده از طریق مدار خارجی به سمت الکترود کاتد منتقل می‌شوند و در آنجا واکنش‌های کاتدی، به‌ویژه واکنش کاهش اکسیژن (ORR)، انجام می‌گیرد. ازاین‌رو، عملکرد مناسب بخش کاتد و انتخاب یک کاتالیست کارآمد برای آن نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود راندمان کلی سیستم دارد.

در بسیاری از مطالعات، مواد مبتنی بر فلزات نجیب از جمله پالادیم (Pd) و پلاتین (Pt) به طور گسترده به‌عنوان کاتالیست‌های کاتدی برای بهبود سینتیک واکنش کاهش اکسیژن (ORR) بر سطح کاتد مورداستفاده قرار گرفته‌اند [۱۱]. با این حال، به‌کارگیری این کاتالیست‌ها در کاربردهای عملی به دلیل هزینه بسیار بالای آن‌ها با محدودیت‌های قابل‌توجهی مواجه است [۱۴–۱۶]. در سال‌های اخیر، پژوهشگران از حوزه‌های مختلف علمی به‌منظور بهبود مواد کاتالیستی و افزایش کارایی واکنش کاهش اکسیژن در محیط‌های خنثی، تلاش‌های گسترده‌ای انجام داده‌اند. در این میان، کاتالیست‌های نوع M–N–C (که در آن M نشان‌دهنده یک فلز واسطه است) به‌عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده برای کاتالیست‌های متداول نظیر پلاتین (Pt)، پالادیم (Pd) و کربن فعال (AC) مطرح شده‌اند. این دسته از کاتالیست‌ها به دلیل برخورداری از فعالیت کاتالیستی مناسب و پایداری قابل توجه در دوره‌های عملیاتی طولانی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. از این رو، این مواد به‌عنوان گزینه‌هایی مناسب برای انجام بهینه‌سازی‌های هدفمند به‌منظور افزایش توان تولیدی در

سامانه‌های پیل سوختی میکروبی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۷].

در راستای یافتن جایگزین‌های مناسب برای کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین، نیترید کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$) به‌عنوان یکی از نویدبخش‌ترین گزینه‌های نوظهور مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱۸ و ۱۹]. این ماده یک نیمه‌هادی پلیمری دوبعدی است که تنها از دو عنصر فراوان در طبیعت، یعنی کربن و نیتروژن، تشکیل شده است؛ ویژگی‌ای که آن را ذاتاً ارزان‌قیمت، در دسترس و از نظر شیمیایی پایدار می‌سازد [۲۰ و۲۱]. کربن نیترید گرافیتی نخستین‌بار به‌عنوان یک فوتوکاتالیست فعال در نور مرئی برای شکافت آب معرفی شد و از آن زمان به دلیل ویژگی‌های ساختاری و الکترونی منحصربه‌فرد خود، توجه گسترده‌ای در حوزه‌های مختلف مرتبط باانرژی به‌ویژه کاربردهای میان‌رشته‌ای به خود جلب کرده است [۲۲ و ۲۳].

این ویژگی‌های ذاتی متعدد، $g-C_3N_4$ را به گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای پیل سوختی تبدیل کرده‌اند. طی دهه گذشته تعداد مقالات و استنادات مرتبط با $g-C_3N_4$ در حوزه تبدیل و ذخیره انرژی، از جمله پیل‌های سوختی، روندی صعودی و پایدار داشته است. ساختار آن متشکل از اتم‌های کربن و نیتروژن با هیبریداسیون sp^2 بوده که پایداری بسیار بالایی به آن می‌بخشد؛ از جمله پایداری حرارتی تا حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در هوا و همچنین مقاومت شیمیایی قابل توجه در برابر محیط‌های اسیدی و قلیایی خورنده داخل پیل سوختی [۲۴ و ۲۵]. محتوای بالای نیتروژن در ساختار $g-C_3N_4$چارچوبی غنی از جفت‌الکترون‌های غیرپیوندی و مراکز مناسب برای هماهنگی ایجاد می‌کند که این ویژگی که برای شکل‌گیری مراکز فعال کاتالیستی بسیار ارزشمند است و این ماده را به کاتالیست‌های کربنی دوپ‌شده با نیتروژن با عملکرد بالا نزدیک می‌سازد. از سوی دیگر، ساختار پلیمری آن با تعداد فراوان سایت‌های نیتروژنی، امکان تثبیت گونه‌های فلزی و دوپینگ با هتروات‌ها را فراهم می‌کند و آن را برای واکنش‌های الکتروکاتالیستی مانند کاهش اکسیژن، تولید هیدروژن و کاهش CO_2 مناسب می‌سازد. علاوه بر این، ساختار الکترونی $g-C_3N_4$ از طریق روش‌های شیمیایی و فیزیکی متنوعی قابل تنظیم است و بستری انعطاف‌پذیر برای طراحی مواد با خواص هدفمند در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد [۲۶–۲۹].

در کنار $g-C_3N_4$، پروسکایت‌های لانتانیدی نیز به‌عنوان دسته دیگری از مواد نویدبخش در این حوزه مطرح هستند. این ترکیبات که معمولاً با فرمول عمومی ABO_3 نمایش داده می‌شوند، از یون‌های فلزات خاکی کمیاب یا فلزات قلیایی خاکی در جایگاه A و یون‌های فلزات واسطه در جایگاه B تشکیل شده‌اند. در سال‌های اخیر، این مواد به دلیل پتانسیل بالای خود در کاربردهای فوتوکاتالیستی توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۳۰–۳۷]. در میان آن‌ها، ترکیبات فرومغناطیس نیمه‌فلزی مبتنی بر عناصر خاکی کمیاب، به‌ویژه منگانیت‌هایی با ترکیب شاخص $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$، در طراحی ساختارهای ناهمگون بسیار امیدوارکننده ظاهر شده‌اند و مسیر مؤثری را برای توسعه فوتوکاتالیست‌های با راندمان بالا فراهم کرده‌اند. این توجه ناشی از ویژگی‌های مطلوب این مواد، از جمله نسبت بالای سطح به حجم، دمای کوری در حدود ۳۸۰ کلوین و گشتاور مغناطیسی قابل‌توجه در شرایط محیطی است [۳۸–۴۲].

همچنین طیف گسترده‌ای از مواد کربنی، از جمله پارچه کربنی، برس فیبر کربنی، نمد کربنی، نانوفیبرهای کربنی، کاغذ کربنی، میله‌های گرافیتی و صفحات گرافیتی، به طور گسترده به‌عنوان گزینه‌های جایگزین برای کاتالیست‌های کاتدی مبتنی بر پلاتین در واکنش چهارالکترونی کاهش اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته‌اند. انگیزه اصلی استفاده از این مواد، کاهش هزینه‌ها و در برخی موارد برخورداری از فعالیت کاتالیستی قابل‌قبول در مقایسه با کاتالیست‌های مبتنی بر Pt است. بااین‌حال، مواد کربنی به طور معمول در زمینه تثبیت میکروارگانیسم‌ها و انتقال الکترون کارایی محدودی از خود نشان می‌دهند.

برای غلبه بر این محدودیت‌ها، اصلاح و بهینه‌سازی الکترودهای مبتنی بر کربن به‌عنوان یک راهکار مؤثر مطرح شده است؛ رویکردی که می‌تواند با افزایش قابلیت تثبیت میکروبی، کاهش مقاومت انتقال الکترون و بهبود برهم‌کنش‌های سطحی، در نهایت به افزایش تولید توان در پیل‌های سوختی میکروبی منجر شود. ازاین‌رو، توسعه و به‌کارگیری کاتالیست‌های نوین باهدف ارتقای عملکرد کاتدی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۴۳ و ۴۴].

به‌کارگیری کاتدهای مبتنی بر مواد فتوکاتالیستی حساس به نور در سلول‌های الکترولیز میکروبی (MECs) به‌عنوان راهبردی مؤثر برای افزایش جریان مدار و بهبود سینتیک واکنش‌های کاهشی، از جمله کاهش ترکیبات شیمیایی و یون‌های فلزات سنگین، موردتوجه قرار گرفته است. این مواد نور فعال در اثر تابش نور مصنوعی یا نور خورشید، الکترون‌های تولیدشده بر اثر نور را در نوار رسانش ایجاد می‌کنند که می‌توانند فرآیندهای کاهشی مربوط به میکروارگانیسم‌های مصرف‌کننده الکترون و یون‌های فلزات سنگین را تسهیل کنند. افزون بر این، استفاده از این مواد می‌تواند مقاومت بین سطحی کاتد را کاهش داده و در نتیجه موجب افزایش جریان در مدار خارجی سلول شود [۴۵]. در این راستا، کربن نیترید گرافیتی با باند گپ معادل ۲/۸، به‌عنوان یک فوتوکاتالیست نیمه‌رسانای مؤثر، به دلیل هزینه پایین، پایداری مناسب و پاسخ‌دهی مطلوب به نور مرئی، به‌عنوان گزینه‌ای مناسبی مطرح شده است [۴۶]. پیل‌های سوختی میکروبی (MFCs) به‌عنوان فناوری نوین در بازیابی انرژی از ترکیبات آلی، همواره با چالش محدودیت عملکرد کاتد مواجه بوده‌اند. در این پژوهش، از نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی ($LSMO@g\text{-}C_3N_4$) به‌عنوان یک فتوالکتروکاتالیست کاتدی در پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای استفاده شد. هدف اصلی این مطالعه، بررسی رفتار فتوالکتروشیمیایی این ماده جهت ارتقای تولید توان الکتریکی و تصفیه فاضلاب در شرایط حضور و عدم حضور نور مرئی بوده است. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ چشم‌انداز نوینی را در به‌کارگیری مواد فوتوکاتالیستی برای بهبود فرآیندهای بیوالکتروشیمیایی فراهم می‌آورد. آزمون‌های عملکردی برای هر دو ماده خالص $g\text{-}C_3N_4$ و LSMO تحت شرایط عملیاتی یکسان تکرار شد. یافته‌ها نشان داد که $g\text{-}C_3N_4$ خالص فعالیت فتوکاتدی ناچیزی در سیستم MFC دارد و LSMO خالص نیز عملکرد محدودی از خود نشان می‌دهد. در مقابل، نانوکامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ به دلیل اثر هم‌افزایی میان اجزا، انتقال بار تسهیل شده و افزایش سایت‌های فعال، عملکرد به‌مراتب بهتری را ثبت کرده است.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد و روش‌ها

در این پژوهش، تمامی مواد شیمیایی از شرکت‌های مرک، فلوکا و سیگما آلدریچ تهیه شده بودند. برای شناسایی ساختار و تعیین فاز نمونه‌ها، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW1730 با تابش Cu Kα و طول موج $\lambda = 0.154056$ آنگستروم استفاده شد. تجزیه گروه‌های عاملی توسط طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و با دستگاه NICOLET IR100 انجام گرفت و طیف‌ها در محدوده cm^{-1} ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ با استفاده از قرص‌های KBr ثبت شدند. ویژگی‌های نوری و رفتار جذب نور نمونه‌ها توسط طیف‌سنج انعکاس پراکندگی فرابنفش–مرئی (UV–Vis DRS) و با دستگاه Thermo Scientific Evolution 300/600 ارزیابی شد. ریخت‌شناسی و ساختار سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل Philips XL-300 بررسی گردید. اندازه‌گیری‌های جذب فرابنفش–مرئی (UV–visible) در دمای محیط و با دستگاه Shimadzu UV-2550–8030 در بازه ۱۹۰ نانومتر تا ۸۰۰ نانومتر و با شکاف ۵ نانومتر انجام شد. برای فعال‌سازی زیر نور مرئی، از لامپ بخار جیوه پرفشار ۴۰۰ وات استفاده شد

۲-۲-سنتز فوتوکاتالیست

کربن نیترید گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4$) از طریق بازپخت حرارتی ملامین در دمای $^{\circ}C$ ۵۵۰ به مدت h ۳ و با نرخ گرمایش $^{\circ}C/min$ ۵ تهیه شد [۴۷]. نانوذرات LSMO به روش هیدروترمال سنتز و سپس در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند. بدین منظور، استات‌های لانتانیوم، استرانسیم و منگنز با نسبت مولی ۰/۷: ۰/۳: ۱ به طور دقیق وزن شده و در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شدند. در ادامه، محلول یک مولار هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده به مخلوط افزوده شد. سپس دکستران به‌عنوان عامل پوشاننده به محلول اضافه گردید و مخلوط تحت هم‌زدن مناسب تا حصول یک محلول یکنواخت همگن شد. محلول حاصل به یک اتوکلاو فولادی با پوشش تفلون منتقل شد و به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط

هیدروترمال قرار گرفت. پس از پایان واکنش، اتوکلاو به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد. محصول به‌دست‌آمده سانتریفیوژ شده و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد. در نهایت، رسوب حاصل خشک گردید و برای افزایش بلورینگی در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد تا پودر نهایی LSMO به دست آید. [۴۸]. برای تهیه کامپوزیت نهایی $LSMO@g\text{-}C_3N_4$، مقدار ۱ g از $g\text{-}C_3N_4$ در ۵۰ mL اتانول پراکنده شد و به مدت ۲ h تحت فراصوت قرار گرفت تا سوسپانسیونی پایدار ایجاد شود. سپس ۰/۲ g از LSMO به این پراکندگی افزوده شد و مخلوط به مدت ۲۴ h در ظرف دربسته تحت هم‌زدن قرار گرفت تا تشکیل ساختار هیبریدی تسهیل شود. جامد حاصل فیلتراسیون و در دمای ۸۰ °C خشک گردید

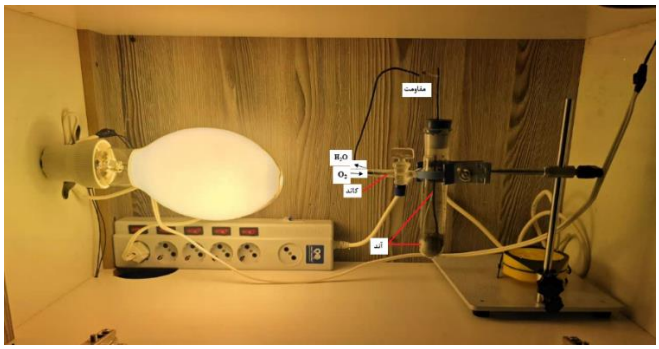
۲-۳-فاضلاب

فاضلاب مورد استفاده در این مطالعه به‌صورت فاضلاب سنتزی تهیه گردید. این محلول شامل ترکیبات آلی قابل تجزیه و مواد معدنی بوده و به‌منظور شبیه‌سازی شرایط واقعی فاضلاب، دارای غلظت اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) برابر با ۱۷۳۰ mg/L و pH برابر با ۳/۷ تنظیم شد. تمام مراحل آزمایش بر روی این فاضلاب سنتزی انجام شد.

۲-۴-پیکربندی و عملکرد پیل سوختی میکروبی (MFC)

برای ساخت یک پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای، از یک بطری شیشه‌ای استوانه‌ای با فلنج (Schott Duran، آلمان) استفاده شد. حجم کل پیل سوختی ۲۵۰ میلی‌لیتر بود. ترکیب آند شامل ۱۰۰ cm^3 دانه‌های گرافیتی و یک میله گرافیتی با قطر ۳ میلی‌متر بود. این میله گرافیتی از طریق یک مقاومت خارجی ۱ kΩ به الکترود کاتد متصل شد. کاتد به‌صورت پارچه کربنی با مساحت فعال ۴ سانتی‌متر مربع طراحی شد. نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ به‌عنوان لایه فعال کاتدی بر روی پارچه کربنی تثبیت گردید. برای این منظور، مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت در محلول نفیون پنج درصد وزنی پراکنده شد تا یک سوسپانسیون همگن حاصل شود. سپس این سوسپانسیون بر روی سطح پارچه کربنی اعمال و در دمای محیط خشک شد. در این سامانه، نفیون صرفاً به‌عنوان چسبنده یونی جهت تثبیت نانوکامپوزیت روی بستر، بهبود انتقال پروتون در سطح الکترود و افزایش پایداری مکانیکی لایه کاتدی استفاده شد. به‌منظور ایجاد شرایط پایدار عملیاتی، راکتور به‌صورت کاملاً درزبندی شده و شرایط بی‌هوازی در بخش آندی حفظ شد و عملکرد فتوکاتدی نانوکامپوزیت تحت تابش نور مرئی بررسی شد.

برای این منظور از یک لامپ بخار جیوه پرفشار ۴۰۰ وات استفاده شد. شدت تابش در طول آزمایش در شرایط ثابت و کنترل‌شده حفظ گردید و فاصله منبع نور تا سطح کاتد برابر با ۴۰ سانتی‌متر تنظیم شد. همچنین به‌منظور جلوگیری از افزایش دمای موضعی ناشی از تابش نور و حفظ شرایط پایدار عملیاتی، راکتور به سیستم تهویه شامل دو فن ورودی و خروجی هوا مجهز بود که نقش مؤثری در تنظیم دما و یکنواختی شرایط آزمایش ایفا کردند.



شکل ۱. تصویر پیل سوختی میکروبی تک‌محفظه‌ای.

۲-۵-اندازه‌گیری و تحلیل عملکرد پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای

برای انجام یک بررسی جامع از عملکرد پیل سوختی میکروبی (MFC)، ولتاژ عملیاتی به طور دقیق و در فواصل زمانی یک‌ساعته با استفاده از جعبه مقاومت متغیر دقیق پایش شد. به‌منظور اطمینان از صحت اندازه‌گیری‌ها در مطالعه قطبش بعدی، پیل سوختی میکروبی ابتدا در حالت مدار باز راه‌اندازی شد. این مرحله فرصت کافی را برای دستیابی به حداکثر ولتاژ مدار باز (OCV) فراهم کرد که یک پارامتر کلیدی برای تحلیل‌های بعدی به شمار می‌رود. برای تعیین چگالی توان و رفتار قطبش سلول، ولتاژ (V) به‌صورت سیستماتیک در محدوده‌ای از بارهای خارجی مختلف اندازه‌گیری شد. این بارها

شامل طیف وسیعی از مقادیر مقاومت بودند که از ۳۵ Ω تا ۱۰۰۰۰۰ Ω گسترده شده بودند [۴۹].

ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی پیل‌های سوختی میکروبی معمولاً بر اساس اندازه‌گیری چگالی جریان و چگالی توان انجام می‌شود. چگالی جریان، بیانگر شدت‌جریان تولیدشده در سامانه و نرمال‌شده بر واحد سطح الکترود آند است و معمولاً بر حسب mA/m^2 گزارش می‌شود. این پارامتر یکی از شاخص‌های اصلی برای بررسی راندمان انتقال الکترون از بیوفیلم به مدار خارجی به شمار می‌رود و از رابطهٔ زیر محاسبه می‌شود:

$$J = \frac{V}{R \times A} \qquad (۱)$$

که در آن J نشان‌دهندهٔ چگالی جریان بر حسب mA/m^2، V ولتاژ اندازه‌گیری‌شده بر حسب mV، R مقاومت خارجی بر حسب اهم، و A مساحت سطح مؤثر الکترود بر حسب m^2 است.

چگالی توان نیز از مهم‌ترین پارامترهای عملکردی پیل سوختی محسوب می‌شود و میزان توان الکتریکی تولیدی سامانه را نسبت به سطح الکترود نشان می‌دهد. این پارامتر به ترکیب اجزای پیل سوختی میکروبی، نوع الکترودها، ویژگی‌های بیوفیلم، مقاومت داخلی و همچنین هندسه و طراحی سامانه وابسته است. چگالی توان با استفاده از مقادیر به‌دست‌آمده از ولتاژ خروجی و چگالی جریان در مقاومت‌های مختلف، مطابق رابطهٔ زیر محاسبه می‌شود:

$$P = J \times V \qquad (۲)$$

که در آن P چگالی توان بر حسب mW/m^2، J چگالی جریان بر حسب mA/m^2 و V ولتاژ خروجی بر حسب V است.

پس از محاسبهٔ چگالی جریان و چگالی توان در مقاومت‌های خارجی مختلف، منحنی توان–جریان ترسیم می‌شود. این منحنی یکی از مهم‌ترین ابزارها برای تعیین نقطهٔ بهینهٔ عملکرد پیل، شناسایی بیشینهٔ توان خروجی و مقایسهٔ کارایی سامانه در شرایط مختلف عملیاتی به شمار می‌رود.
درصد حذف COD با استفاده از معادله (۳) محاسبه شد:

$$CODremoval\% = \frac{[COD]i - [COD]f}{[COD]i} \times 100 \qquad (۳)$$

که در آن، [COD] i (mg/L) نشان‌دهنده غلظت اولیه COD در فاضلاب ورودی به اتاقک آند و [COD]f (mg/L) نشان‌دهنده غلظت نهایی COD در خروجی اتاقک آند پس از آزمایش است.

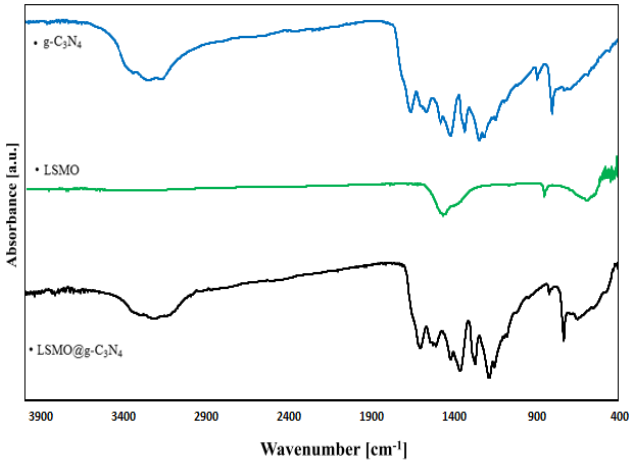
در این مطالعه کشت یا پرورش جداگانه‌ای برای باکتری‌ها انجام نشد. میکروارگانیسم‌های موجود در فاضلاب سنتزی به طور طبیعی بر سطح آند مستقر شده و بیوفیلم الکترو فعال را در طی مرحله راه‌اندازی سیستم تشکیل دادند. پس از پایدار شدن ولتاژ خروجی، آزمایش‌های اصلی انجام شد.

۲-۶-مشخصه‌یابی فتوکاتالیست

۲-۶-۱-آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای تحلیل ارتعاشات مولکولی و تعیین گروه‌های عاملی موجود در $g\text{-}C_3N_4$، LSMO و نانوکامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ در بازهٔ cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ به کار گرفته شد (مطابق شکل ۲). طیف FT-IR مربوط به $g\text{-}C_3N_4$ خالص چندین باند جذبی مشخص در بازهٔ cm^{-1} ۱۲۰۰ تا ۱۷۰۰ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C–N در ساختارهای هتروسیکل است. پیک مشخص حوالی cm^{-1} ۸۰۰ به مد ارتعاشی تنفسی حلقه (Breathing mode) واحدهای تری - اس - تری‌آزین (هپتازین) نسبت داده می‌شود که بیانگر حفظ اسکلت $g\text{-}C_3N_4$ است. افزون بر این، باندهای جذبی پهن در محدودهٔ cm^{-1} ۳۱۰۰-۳۳۰۰ به ارتعاشات کششی N–H مربوط است که احتمالاً ناشی از گروه‌های آمینی تراکم‌نیافته یا گونه‌های جذب‌شدهٔ فیزیکی بر سطح می‌باشد [۵۰ و ۵۱]. برای نانوذرات LSMO، طیف FT-IR (شکل b) دو پیک جذبی مشخص نزدیک به cm^{-1} ۶۰۰ و cm^{-1} ۴۰۰ را نشان می‌دهد که به ترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی اکتاهدرال‌های MnO_6 مربوط هستند. پیک حدود cm^{-1} ۶۰۰ به تغییرات طول پیوند Mn–O–Mn (مود کششی) نسبت داده می‌شود، درحالی‌که پیک نزدیک به cm^{-1} ۴۰۰ ناشی از تغییرات زاویهٔ پیوند Mn–O–Mn (مود خمشی) است [۵۲]. نتایج FT-IR نشان داد که باندهای ارتعاشی مشخصه $g\text{-}C_3N_4$ در نانوکامپوزیت به‌خوبی حفظ شده‌اند، با این حال، باندهای

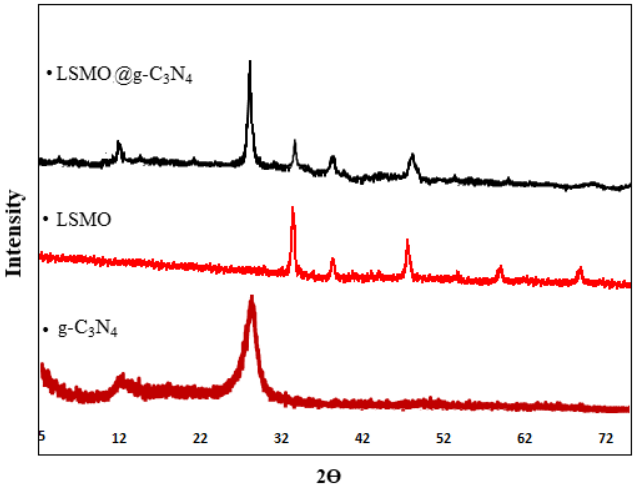
منتسب به LSMO در محصول نهایی به‌صورت واضح و تفکیک‌پذیر مشاهده نمی‌شوند. این امر احتمالاً ناشی از هم‌پوشانی باندهای ارتعاشی، سهم کمتر LSMO در ترکیب، و حساسیت محدود FT-IR نسبت به آشکارسازی این فاز در بستر نانوکامپوزیتی است. ازاین‌رو، تأیید نهایی تشکیل ساختار پروسکایتی LSMO و حضور آن در نمونه، عمدتاً بر پایه نتایج XRD ارائه‌شده در شکل ۳ صورت می‌گیرد. با وجود این، مجموعه داده‌های FT-IR و XRD در کنار هم مؤید برهم‌کنش ساختاری مناسب میان $g\text{-}C_3N_4$ و نانوذرات LSMO هستند [۵۳].



شکل ۲. طیف‌های FT-IR مربوط به (a) $g\text{-}C_3N_4$، (b) LSMO، (c) نانوکامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$.

۲-۶-۲-تصاویر پراش پرتو ایکس (XRD)

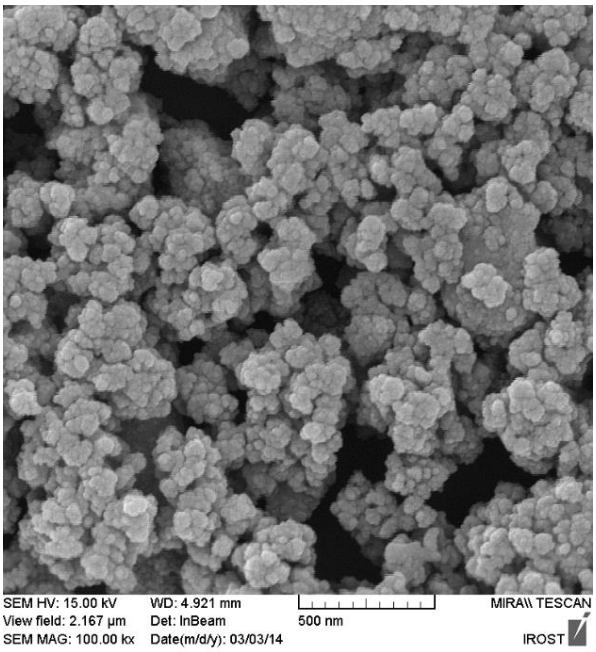
برای ارزیابی ترکیب فازی، بلورینگی و خلوص ساختاری، تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) بر روی $g\text{-}C_3N_4$، LSMO و کامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ انجام شد (مطابق شکل ۳). در الگوی XRD مربوط به $g\text{-}C_3N_4$ (JCPDS No. 87–1526)، یک پیک پراش برجسته در $2\theta = 27.5^\circ$ مشاهده می‌شود که به صفحه کریستالوگرافیک (۰۰۲) مربوط است و نمایانگر چیدمان لایه‌ای بین‌صفحه‌ای ساختارهای گرافیتی است [۵۴-۵۵]. یک سیگنال پراش ضعیف‌تر در $2\theta = 13.1^\circ$ به صفحه (۱۰۰) نسبت داده می‌شود که چیدمان درون‌صفحه‌ای را نشان می‌دهد و بیانگر وجود چارچوب گرافیتی منظم با بلورینگی مطلوب است [۵۶ و ۵۷]. در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$، تمامی پیک‌های مشاهده‌شده با ساختار کریستالی پروسکایتی تطابق کامل دارند. این موضوع نشان‌دهنده خلوص فاز و ساختار کریستالی مطلوب نمونه سنتز شده LSMO است. حفظ باندهای پراش مشخصه $g\text{-}C_3N_4$ در طیف کامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$، موفقیت‌آمیز بودن ادغام نانوذرات LSMO با بستر $g\text{-}C_3N_4$ بدون اختلال در ساختارهای کریستالی اولیه آنها را بیش از پیش تأیید می‌کند [۵۳].

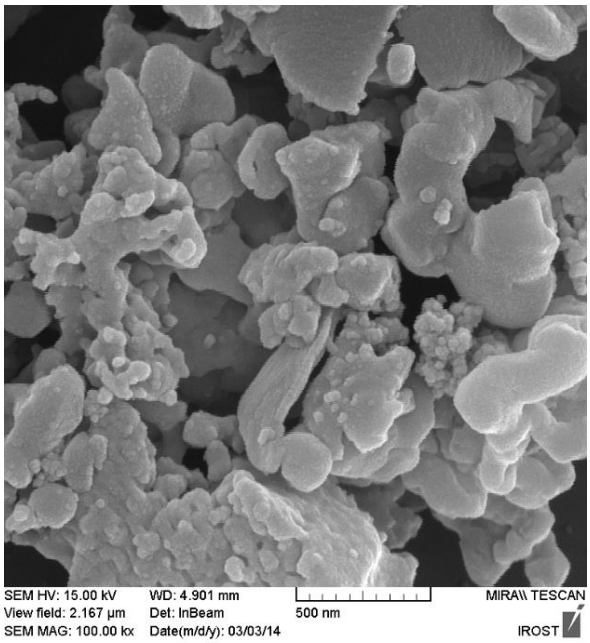


شکل ۳. الگوهای XRD مربوط به (a) $g\text{-}C_3N_4$، (b) LSMO، و (c) کامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$.

۲-۶-۳-میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۴ تصاویر SEM مربوط به بستر $g\text{-}C_3N_4$ (شکل a) و کاتالیزور $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ (شکل b) را نشان می‌دهد و اطلاعاتی از ریخت‌شناسی سطحی آن‌ها ارائه می‌کند. همان‌طور که در شکل b مشاهده می‌شود، سطح $g\text{-}C_3N_4$ با ساختارهای کریستالی نشانده شده است که نشان‌دهنده بارگذاری موفق نانوذرات LSMO روی بستر $g\text{-}C_3N_4$ می‌باشد.



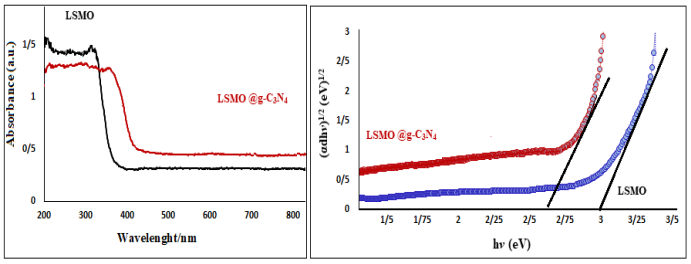


شکل ۴. تصویر SEM مربوط به (a) $g\text{-}C_3N_4$ و (b) کامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$.

۲-۶-۴-طیف‌های بازتاب پراکندگی فرابنفش–مرئی (UV-Vis DRS)

شکل ۵ طیف‌های بازتاب پراکندگی فرابنفش–مرئی (UV–Vis DRS) مربوط به نانوذرات LSMO و کامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ را نشان می‌دهد و اطلاعات ارزشمندی درباره رفتار جذب نوری این مواد ارائه می‌کند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن $g\text{-}C_3N_4$ به ساختار LSMO موجب گسترش ناحیه جذب و افزایش جذب نور در محدوده نور مرئی در نمونه $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ شده است. این افزایش جذب ناشی از کاهش انرژی شکاف باند در کامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ است. نمودار تاگ نیز تأیید کننده است و نشان می‌دهد شکاف باند این ماده از حدود ۳ الکترون ولت برای LSMO به حدود ۲/۵۵ الکترون ولت برای $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ کاهش یافته است. همچنین باند گپ کربن نیترید گرافیتی معادل ۲/۸ بدست آمد.

کاهش شکاف باند موجب می‌شود فرایند برانگیختگی الکترون - حفره تحت تابش نور مرئی با کارایی بالاتری انجام گیرد؛ بنابراین، انتظار می‌رود این ویژگی نوری بهبودیافته، عملکرد فوتوکاتالیستی کامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ را در مقایسه با LSMO خالص به طور قابل‌توجهی افزایش دهد.

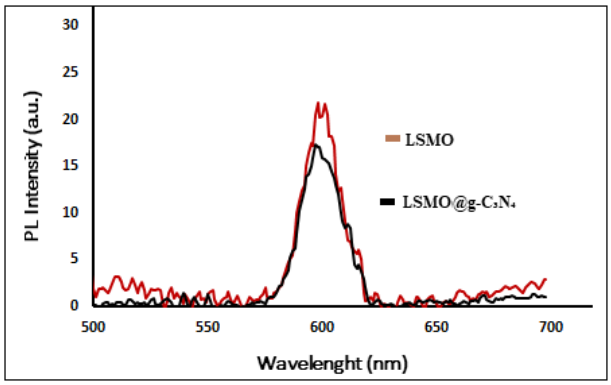


شکل ۵. طیف‌های بازتاب پراکندگی فرابنفش–مرئی (DRS) و نمودارهای تاک (Tauc) مربوط به LSMO و $LSMO@g\text{-}C_3N_4$.

۲-۶-۵-آنالیز فوتولومینسانس (PL)

آنالیز فوتولومینسانس (PL) به طور متداول برای ارزیابی ویژگی‌های الکترونیکی و نوری مواد، از جمله بازترکیب الکترون - حفره در نیمه‌رساناها، به کار می‌رود. کاهش در شدت فوتولومینسانس نشان‌دهنده سرکوب بازترکیب الکترون - حفره و بهبود کارایی جدایش حامل‌های بار است. شکل ۶ طیف‌های فوتولومینسانس نمونه‌های LSMO، $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ و $g\text{-}C_3N_4$ را تحت تحریک نوری ۳۷۰ نانومتر نشان می‌دهد. نمونه LSMO خالص بالاترین شدت نشر را در طول‌موج حدود ۶۰۰ نانومتر نشان می‌دهد که با گذارهای الکترونیکی ذاتی یون‌های منگنز در ساختار پروسکایت مرتبط است. در نمونه

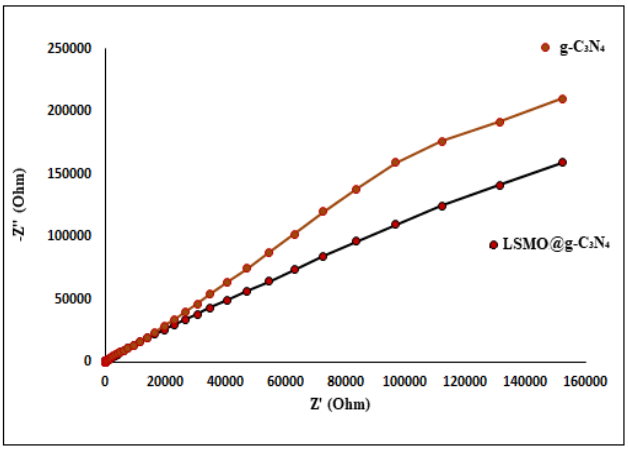
ساختار ناهمگون (هتروجانکشن) LSMO@g-C_3N_4، شدت این پیک به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده سرکوب بازترکیب الکترون-حفره و بهبود جدایش بار در اثر تشکیل مسیر انتقال بار بین دو فاز LSMO و g-C_3N_4 است؛ این کاهش شدت، شاهد مستقیمی بر تشکیل مؤثر اتصال ناهمگن میان دو نیمه‌رسانا محسوب می‌شود.



شکل ۶. آنالیز فوتولومینسانس (PL) مربوط به LSMO و LSMO@g-C_3N_4.

۲-۶-۶-طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در شرایط تابش نور، همان گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است، بیانگر جداسازی مؤثرتر حامل‌های بار و تسهیل انتقال آن‌ها در هتروساختار LSMO@g-C_3N_4 است.



شکل ۷. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در حضور نور مربوط به g-C_3N_4 و LSMO@g-C_3N_4.

در مقایسه با g-C_3N_4 خالص، نانوکامپوزیت LSMO@g-C_3N_4 در تمامی بازه‌های فرکانسی، مقادیر امپدانس (Z′ و -Z″) کمتری نشان می‌دهد. این کاهش چشمگیر در مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکترود-الکترولیت، بیانگر انتقال سریع‌تر و بهینه‌تر حامل‌های بار در ساختار ناهمگون است که مستقیماً به بهبود عملکرد فوتوالکتروشیمیایی سیستم منجر می‌شود.

۲-۷-مکانیسم فتوکاتالیستی

به‌منظور درک دقیق‌تر مکانیسم فوتوکاتالیستی هتروساختار LSMO@g-C_3N_4، آنالیز مات - شاتکی در فرکانس ۵۰۰ هرتز انجام شد. شیب مثبت نمودارهای مات - شاتکی (شکل ۸) ماهیت نیمه‌رسانای نوع n را برای هر دو ماده تأیید می‌کند [۵۸]. پتانسیل نوار رسانش (CB) نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl در pH= ۷ برای g-C_3N_4 برابر با ۰/۹- ولت و برای LSMO برابر با ۱/۲۰- ولت تعیین شد. با استفاده از مقادیر گاف نواری اپتیکی، ۲/۸۰ الکترون‌ولت برای g-C_3N_4 و ۳ الکترون‌ولت برای LSMO، موقعیت نوار ظرفیت (VB) به ترتیب ۱/۹۰+ ولت و ۱/۸۰+ ولت محاسبه شد.

این آرایش نواری نشان‌دهنده یک پیوند ناهمگون نوع II میان دوفاز است، به‌گونه‌ای که هر دو نوار CB و VB در LSMO نسبت به g-C_3N_4 در سطح انرژی بالاتری قرار دارند. تحت تابش نور مرئی، هر دو ماده فوتون جذب کرده و جفت‌های الکترون - حفره تولید می‌کنند.

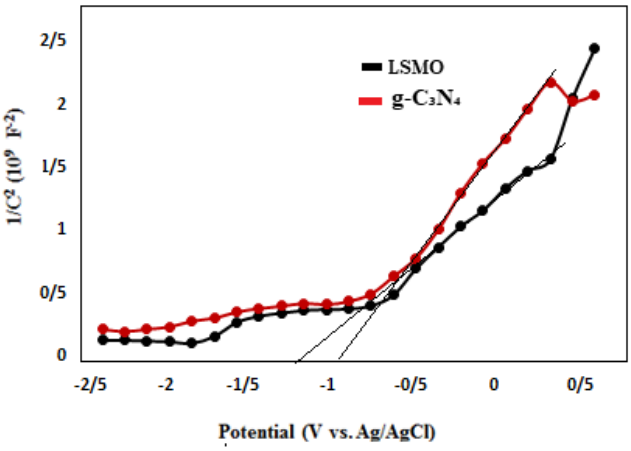
بر اساس آرایش نواری به‌دست‌آمده، الکترون‌های برانگیخته در نوار رسانش LSMO به‌صورت ترمودینامیکی مطلوب به سمت نوار رسانش g-C_3N_4 منتقل می‌شوند، درحالی‌که حفره‌های نوار ظرفیت g-C_3N_4 در مسیر معکوس به سمت LSMO حرکت می‌کنند. این جداسازی فضایی و جهت‌دار حامل‌های بار در فصل مشترک دوفاز، بازترکیب الکترون - حفره را به طور مؤثر سرکوب می‌کند که با کاهش قابل‌توجه شدت پیک PL در نمونه LSMO@g-C_3N_4 نسبت به دو نمونه خالص کاملاً هم‌خوانی دارد.

الکترون‌های متراکم شده در نوار رسانش g-C_3N_4 که اکنون بر بستر پارچه کربنی تثبیت شده، به سطح کاتد منتقل می‌شوند. هم‌زمان، در محفظه آندی، میکروارگانیسم‌های الکترو

فعال مستقر بر بستر گرافیتی از طریق اکسیداسیون بیولوژیکی ترکیبات آلی فاضلاب، الکترون و پروتون آزاد می‌کنند که الکترون‌های زیستی از طریق مدار خارجی (مقاومت ۱ kΩ) به کاتد می‌رسند. در سطح کاتد، این دو جریان الکترونی (فوتوکاتالیستی و زیستی) به همراه پروتون‌های عبوری از غشای نفیون و اکسیژن محلول، در واکنش کاهش اکسیژن (ORR) شرکت می‌کنند:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

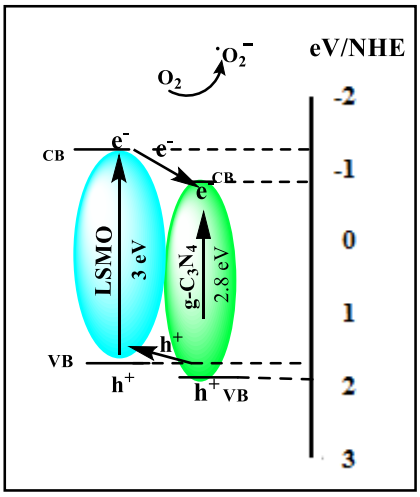
افزایش غلظت مؤثر الکترون‌های در دسترس برای این واکنش، سینتیک ORR را تسریع کرده، مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکترود - الکترولیت را کاهش می‌دهد و در نهایت به افزایش هم‌زمان چگالی توان (از ۳۴۲/۲۵ mW/m^2 در تاریکی به ۴۴۱ mW/m^2 تحت نور) و راندمان حذف COD منجر می‌شود.



شکل ۸. آنالیز ماتشاتکی مربوط به $g\text{-}C_3N_4$ و LSMO.

۲-۸-منحنی‌های چگالی توان و قطبش

ارزیابی عملکرد پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای پس از ۱۲۰ ساعت با استفاده از منحنی‌های قطبش و چگالی توان انجام شد. این ارزیابی‌ها در شرایط نوری مختلف، شامل نور و تاریکی، به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی الکترود پارچه‌ای کربنی اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ صورت گرفت. مقاومت الکترود در بازه ۳۵ Ω تا ۱۰۰۰۰۰ Ω تغییر کرد و توان خروجی زمانی ثبت شد که مقادیر به حالت پایدار رسیدند.



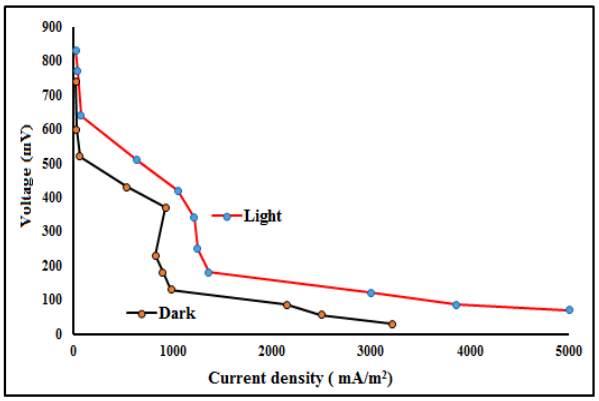
شماتیک ۱. نمایش شماتیکی مکانیسم انتقال بار و واکنش کاهش اکسیژن در فتوکاتد $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ در پیل سوختی میکروبی تحت تابش نور مرئی.

شکل ۹ منحنی‌های قطبش را نشان می‌دهد که افزایش در ولتاژ مدار باز (OCV) از ۷۷۰ mV به ۸۳۰ mV در حضور نور را آشکار می‌کند. به صورت تئوری، OCV در سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی (BESs) ارتباط نزدیکی با غلظت مواد ردوکس دارد [۴۹]. در این سیستم، اکسیژن به عنوان اکسیدکننده اصلی در کاتد کاهش یافت. از آنجا که ساختار کاتدها تقریباً یکسان بود و از همان منبع گاز (هوا) استفاده شد، واکنش کاهش اکسیژن (ORR) تأثیر چندانی بر تغییر OCV نداشت [۵۹].

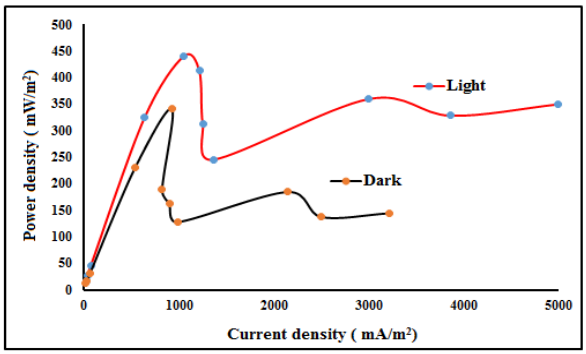
شکل ۱۰ چگالی توان به‌دست‌آمده در روز پنجم (پس از ۱۲۰ ساعت) را نشان می‌دهد. مشهود است که حداکثر چگالی توان تحت شرایط نور (۴۴۱ mW/m^2) بیشتر از شرایط تاریکی (۳۴۲/۲۵ mW/m^2) برای الکترود اصلاح‌شده با $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ بود. این بهبود مشاهده‌شده به ویژگی‌های فتوکاتالیستی الکترود نسبت داده می‌شود که امکان جذب نور مرئی و تسریع واکنش کاهش O_2 حل‌شده در کاتد از طریق تولید جفت‌های الکترون- حفره روی سطح را فراهم می‌کند [۶۰]. الکترود پارچه‌ای کربنی اصلاح‌شده با $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ هنگام تابش نور اثر هم‌افزایی قابل توجهی نشان داد که منجر به افزایش چگالی توان در مقایسه با شرایط بدون نور شد. یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که $LSMO@g\text{-}C_3N_4$ به عنوان یک فتوکاتالیست کاتدی بسیار

مؤثر، جایگزینی مناسب برای کاتالیزورهای سنتی و گران‌قیمت مانند پلاتین ارائه می‌دهد، که این امر عمدتاً به دلیل عملکرد کاتالیستی برجسته و مقرون به‌صرفه بودن آن است.

مقایسه حداکثر چگالی توان به‌دست‌آمده در این مطالعه با سایر مطالعات انجام‌شده بر روی پیل‌های سوختی میکروبی تک محفظه‌ای (جدول ۱) نشان می‌دهد که تفاوت‌های قابل توجهی وجود دارد. برای مثال، Touach و همکاران حداکثر چگالی توان $۴۰ mW/m^2$ را با استفاده از فاضلاب صنعتی گزارش کردند که این مقدار تحت تابش نور فرابنفش- مرئی به $۱۳۱ mW/m^2$ افزایش یافت [۱۱]. در مطالعه‌ای دیگر، کاتالیزورهای کاتدی Cu_2O/rGO همراه با Pt/C تجاری مورد ارزیابی قرار گرفتند و مشاهده شد که MFC مجهز به Cu_2O/rGO ولتاژ خروجی بیشتری (۰/۲۲۳ V) نسبت به MFC مجهز به Pt/C تجاری (۰/۲۰۶ V) نشان می‌دهد [۶۱].



شکل ۹. منحنی قطبش پیل سوختی میکروبی مبتنی بر کاتالیزور $LSMO@g\text{-}C_3N_4$.



شکل ۱۰. منحنی چگالی توان پیل سوختی میکروبی مبتنی بر کاتالیزور $LSMO@g\text{-}C_3N_4$.

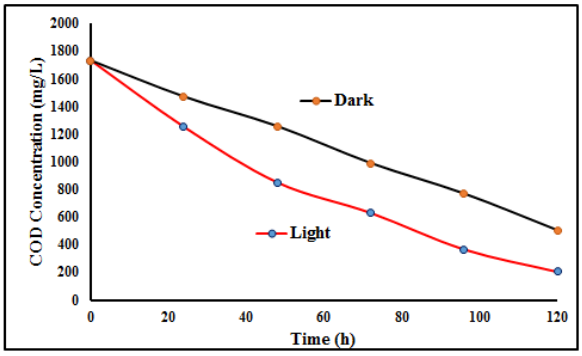
جدول ۱. بیشینه چگالی توان مشاهده شده در این مطالعه در مقایسه با سایر مطالعات روی پیل‌های سوختی میکروبی تک‌محفظه‌ای.

منابع	غشاء	توان خروجی	کاتدها
[۶۲]	-	۷۹۰ mW/m^2	کاغذ کربنی پوشش داده شده با پلاتین
[۶۳]	نفیون ۱۱۷	۱۱۲/۲ mW/m^2	صفحات گرافیتی بدون کاتالیزور
[۶۴]	نفیون	۰/۱۵ mW/m^2	پارچه کربنی پوشش داده شده با لایه پلاتین
[۱۱]	نفیون (NRE-212)	۱۳۱ mW/m^2	پارچه کربنی پوشش داده شده با $LiNbO_3$
[۶۵]	نفیون (NRE-212)	۶۶۷/۷ mW/m^2	پارچه کربنی پوشش داده شده با $LTN@g\text{-}C_3N_4$
این مطالعه	نفیون (NRE-212)	۴۴۱ mW/m^2	پارچه کربنی پوشش داده شده با $LSMO@g\text{-}C_3N_4$

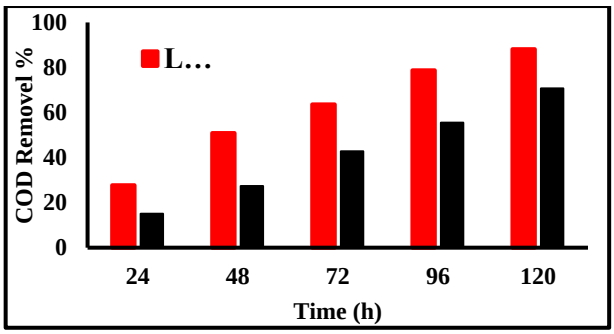
۲-۹-تصفیه فاضلاب

هدف از این مطالعه بررسی فرآیند اکسیداسیون بیوفتوکاتالیستی ترکیبات آلی در پیل سوختی میکروبی حین تولید برق است. تمرکز پژوهش بر حذف COD از نمونه‌ای از فاضلاب سنتزی که در ابتدا غلظت COD آن ۱۷۳۰ mg/L بود. شکل ۱۱ تغییرات حذف COD را در طول ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶ و ۱۲۰ ساعت تحت شرایط نوردهی و عدم نوردهی نشان می‌دهد. منحنی‌های غلظتی در شکل ۱۱ تفاوت‌های آشکاری را نشان دادند. تحت شرایط نوردهی، حذف COD سرعت بیشتری داشت و غلظت از ۱۷۳۰ mg/L به ۲۰۵ mg/L کاهش یافت. این عملکرد نسبت به روند حذف COD در شرایط تاریک که غلظت COD به ۵۰۶ mg/L رسید، برتر است. در روز اول عملکرد، پس از ۲۴ ساعت، مقدار حذف COD برابر با ۲۷/۷۴٪ بود. بااین‌حال، پس از ۴۸ ساعت، این مقدار به ۵۰/۸۶٪ افزایش یافت و سپس در ۷۲ ساعت به ۶۳/۵۸٪ رسید، درحالی‌که تابش نور ادامه داشت. حذف COD به‌صورت مداوم بهبود یافت و در ۹۶ ساعت به ۷۸/۷۸٪ رسید. نهایتاً، حداکثر کارایی حذف COD برابر با ۸۸/۱۵٪ در پایان ۱۲۰ ساعت مشاهده شد. نرخ بالای حذف COD با حداکثر تولید توان همزمان بود که نشان‌دهنده ارتباط مستقیم بین حذف COD و تولید برق است. در مقابل، حداکثر نرخ حذف COD در شرایط تاریک به ۷۰/۷۵٪ رسید [۶۶]. به طور خلاصه، یافته‌های تحقیق نشان می‌دهد که

اکسیداسیون بیوالکتروکاتالیستی با استفاده از کاتالیزور LSMO@g-C_3N_4 در پیل سوختی میکروبی یک روش مؤثر برای حذف ترکیبات آلی است. این امر با کاهش چشمگیر COD تحت شرایط نوردهی نسبت به عدم نوردهی تأیید می‌شود. تابش نور نقشی کلیدی در افزایش کارایی کلی سیستم ایفا کرده و موجب افزایش حذف COD و تولید توان شد.



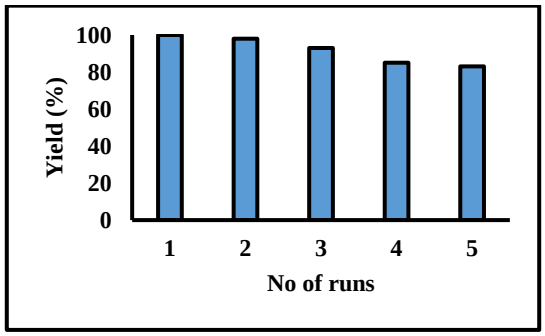
شکل ۱۱. غلظت COD در طول فرآیند تصفیه فاضلاب توسط پیل سوختی میکروبی.



شکل ۱۲. درصد حذف COD در طول فرآیند تصفیه فاضلاب توسط پیل سوختی میکروبی.

۲-۱۰- بررسی بازیابی کاتالیزور

برای ارزیابی پایداری نانوکامپوزیت LSMO@g-C_3N_4 بر بستر پارچه کربنی، آزمون دوام در پنج چرخه متوالی و تحت شرایط عملیاتی یکسان انجام شد. نتایج نشان‌دهنده عملکرد تکرارپذیر سیستم است، به‌گونه‌ای که افت بازده در پایان پنج چرخه بسیار ناچیز بود. این کاهش جزئی می‌تواند ناشی از انسداد محدود سایت‌های فعال یا جدایش کم کاتالیست از بستر باشد. بااین‌حال، حفظ بخش عمده‌ای از عملکرد اولیه، نشان‌دهنده چسبندگی مطلوب و پایداری ساختاری کاتد در شرایط کاری پیل سوختی میکروبی است که قابلیت و اطمینان این نانوکامپوزیت را برای استفاده در کاربردهای طولانی‌مدت تأیید می‌کند.



شکل ۱۳. قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور در پیل سوختی میکروبی تک‌محفظه‌ای.

۳-نتیجه‌گیری

هدف این پژوهش، ارزیابی بازده انرژی و اثرات زیست‌محیطی یک نانوکامپوزیت پروسکایتی بود که بر پایه پارچه کربنی طراحی و در ساخت کاتد جهت تبدیل فاضلاب به انرژی الکتریکی قابل‌استفاده به‌کاررفته است. برای این منظور، از یک پیل سوختی میکروبی تک محفظه‌ای استفاده شد که در آن کاتالیزور LSMO@g-C_3N_4 به‌عنوان فتوکاتالیست کاتدی در دو حالت تحت تابش نور مرئی و در تاریکی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که الکترود اصلاح‌شده تحت تابش نور، چگالی توان بالاتری برابر با ۴۴۱ mW/m^2 در مقایسه با شرایط تاریکی (۳۴۲/۲۵ mW/m^2) تولید کرد. همچنین، حداکثر بازده حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) در حضور نور طی پنج روز معادل ۸۸/۱۵٪ به دست آمد. این نتایج بیانگر آن است که فتوکاتالیست LSMO@g-C_3N_4 از خواص الکتروشیمیایی، فوتوکاتالیستی و پایداری مطلوبی برخوردار بوده و می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای کارآمد و سازگار با محیط‌زیست برای تولید هم‌زمان انرژی الکتریکی و تصفیه فاضلاب در سامانه‌های پیل سوختی میکروبی مورد استفاده قرار گیرد.

۴-سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت دانشگاه کوثر بجنورد انجام شده است. بدینوسیله نویسنده این مقاله مراتب قدردانی و سپاس خود را از مسئولین ذیربط اعلام می دارد.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: بجنورد، تهران، دانشگاه کوثربجنورد، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی. پیام نگار:

organochem_nejat@yahoo.com

مراجع

[1] D. Mazkad, N. E. Lazar, A. Benzaouak, A. Moussadik, M. E. H. Hitar, N. Touach, M. El Mahi, J. Environ. Chem. Eng. **11**, 109732 (**2023**).
[2] H. Li, C. Jin, S. Mundree, J. Clean. Prod. **153**, 131 (**2017**).
[3] S. Sözen, C. Karaca, B. Alli, D. Orhon, J. Clean. Prod. **215**, 1503 (**2019**).
[4] K. Pardee, et al., Cell **167**, 248 (**2016**).
[5] C. E. Zhao, P. Gai, R. Song, Y. Chen, J. Zhang, J. J. Zhu, Chem. Soc. Rev. **46**, 1545 (**2017**).
[6] H. Liu, R. Ramnarayanan, B. E. Logan, Environ. Sci. Technol. **38**, 2281 (**2004**).
[7] S. K. Chaudhuri, D. R. Lovley, Nat. Biotechnol. **21**, 1229 (**2003**).
[8] J. Xie, C. -E. Zhao, Z. Lin, P. -Y. Gu, Q. Zhang, Chem. Asian J. **11**, 1489–1511 (**2016**).
[9] R. Bin Song, et al., Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 10516 (**2017**).
[10] S. Jung, J. M. Regan, Appl. Microbiol. Biotechnol. **77**, 393 (**2007**).
[11] N. Touach, et al., Particuology **34**, 147 (**2017**).
[12] M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He, T. Jin, J. Power Sources **196**, 4427 (**2011**).
[13] S. Rojas-Flores, et al., Environ. Res. Eng. Manage. **76**, 24 (**2020**).
[14] Y. Feng, et al., Biosens. Bioelectron. **35**, 413 (**2012**).
[15] E. Martin, B. Tartakovsky, O. Savadogo, Electrochim. Acta **58**, 58 (**2011**).
[16] C. Santoro, et al., Energy Environ. Sci. **9**, 2346 (**2016**).
[17] C. Santoro, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, Curr. Opin. Electrochem. **23**, 106 (**2020**).
[18] Y. Dai, W. Peng, Y. Ji, J. Wei, J. Che, Y. Huang, W. Huang, W. Yang, W. Xu, J. Food Sci. **89**, 8022–8035 (**2024**).
[19] Z. Liu, L. Wang, P. Liu, K. Zhao, S. Ye, G. Liang, Food Chem. **357**, 129753 (**2021**).
[20] L. Cheng, H. Zhang, X. Li, J. Fan, Q. Xiang, Small **17**, 2005231 (**2021**).
[21] D. Bhanderi, P. Lakhani, C. K. Modi, RSC Sustain. **2**, 265–287 (**2024**).
[22] Y. Wang, L. Liu, T. Ma, Y. Zhang, H. Huang, Adv. Funct. Mater. **31**, 2102540 (**2021**).
[23] C. Lu, X. Chen, ACS Nano **15**, 18777–18793 (**2021**).
[24] A. Kumar, R. K. Gupta, M. Ubaidullah, A. M. Al-Enizi, B. Pandit, S. Nangan, V. J. Angadi, G. Yasin, Fuel **357**, 129809 (**2024**).
[25] X. Liu, W. Yang, L. Chen, Z. Liu, L. Long, S. Wang, C. Liu, S. Dong, J. Jia, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 4463–4472 (**2020**).
[26] N. Mansor, A. B. Jorge, F. Corà, C. Gibbs, R. Jervis, P. F. McMillan, X. Wang, D. J. L. Brett, J. Phys. Chem. C **118**, 6831–6838 (**2014**).
[27] Y. Li, Z. He, L. Liu, Y. Jiang, W. -J. Ong, Y. Duan, W. Ho, F. Dong, Nano Energy **105**, 108032 (**2023**).
[28] Q. Liu, H. Tian, Z. Dai, H. Sun, J. Liu, Z. Ao, S. Wang, C. Han, S. Liu, Nano-Micro Lett. **12**, 24 (**2020**).
[29] C. Wan, L. Zhou, S. Xu, B. Jin, X. Ge, X. Qian, L. Xu, F. Chen, X. Zhan, Y. Yang, Chem. Eng. J. **429**, 132388 (**2022**).
[30] T. Y. Wu, X. Li, C. H. Wen, F. Ding, F. L. Tan, R. Y. Duan, Environ. Res. **227**, 115756 (**2023**).
[31] D. J. A. Dias, M. A. S. Andrade Jr., H. L. S. Santos, P. D. M. R. Morelli, P. D. L. H. Mascaro, ChemElectroChem **7**, 3173–3192 (**2020**).
[32] Y. Li, S. Yao, W. Wen, L. Xue, Y. Yan, J. Alloy. Compd. **491**, 560–564 (**2010**).
[33] L. Ibarra-Rodriguez, A. M. Huerta-Flores, J. M. Mora-Hernandez, L. M. Torres-Martínez, J. Phys. Chem. Solids **136**, 109189 (**2020**).
[34] Z. G. He, T. C. An, H. X. Shi, J. Y. Chen, G. Y. Li, Appl. Catal. B Environ. **209**, 146–154 (**2017**).
[35] A. Chainani, M. Mathew, D. D. Sarma, Phys. Rev. B **47**, 15397 (**1993**).
[36] S. S. Davis, Trends Biotechnol. **15**, 217–224 (**1997**).
[37] J. M. De Teresa, C. Marquina, D. Serrate, R. Fernandez-Pacheco, L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, Int. J. Nanotechnol. **2**, 3–21 (**2005**).
[38] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong, B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77**, 2041–2044 (**1996**).
[39] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, J. Phys. D Appl. Phys. **36**, R167–R181 (**2003**).
[40] Z. Xu, Y. X. Shi, L. L. Li, H. R. Sun, M. D. S. Amin, F. Guo, H. B. Wen, W. L. Shi, J. Alloy. Compd. **895**, 162667 (**2022**).
[41] X. X. Chen, R. L. Li, X. Y. Pan, X. T. Huang, Z. G. Yi, Chem. Eng. J. **320**, 644–652 (**2017**).
[42] C. H. Liu, H. L. Dai, C. Q. Tan, Q. Y. Pan, F. P. Hu, X. M. Peng, Appl. Catal. B Environ. **310**, 121326 (**2022**).
[43] S. Chen, et al., Energy Environ. Sci. **4**, 1417 (**2011**).
[44] T. Cai, Y. Huang, M. Huang, Y. Xi, D. Pang, W. Zhang, Chem. Eng. J. **371**, 544 (**2019**).
[45] X. Qi, Y. Ren, P. Liang, X. Wang, Bioresour. Technol. **258**, 310 (**2018**).
[46] A. Shi, H. Li, S. Yin, J. Zhang, Y. Wang, Appl. Catal. B **228**, 75 (**2018**).
[47] R. Nejat, S. Shahraki, P. Shahriary, J. Photochem. Photobiol. A **465**, 116360 (**2025**).
[48] A. Azarifar, R. Nejat-Yami, M. Al Kobaisi, D. Azarifar, J. Iran. Chem. Soc. **10**, 439 (**2013**).
[49] B. E. Logan, et al., Environ. Sci. Technol. **40**, 5181 (**2006**).
[50] R. Nejat, Heliyon **10**, e35829 (**2024**).
[51] R. Nejat, J. Organomet. Chem. **1016**, 123235 (**2024**).
[52] G. Pan, Z. Sun, Chemosphere **283**, 131257 (**2021**).
[53] R. Nejat, S. Zandi, J. Alloy. Compd. **1036**, 181866 (**2025**).

[54] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 4467–4472 (**2006**).
[55] J. H. Liu, T. Zhang, Z. C. Wang, G. Dawson, W. Chen, J. Mater. Chem. **21**, 14398–14401 (**2011**).
[56] S. C. Lee, H. O. Lintang, L. Yuliati, Chem. Asian J. **7**, 2139–2144 (**2012**).
[57] K. Li, Z. Zeng, L. Yan, S. Luo, X. Luo, M. Huo, Y. Guo, Appl. Catal. B Environ. **165**, 428–437 (**2015**).
[58] D. S. Kong, Langmuir **24**, 5324–5331 (**2008**).
[59] J. Chen, Y. Lv, Y. Wang, Y. Ren, X. Li, X. Wang, Sci. Total Environ. **676**, 11 (**2019**).
[60] S. Wang, X. Yang, Y. Zhu, Y. Su, C. Li, RSC Adv. **4**, 23790 (**2014**).
[61] S. Xin, et al., Chem. Eng. J. **380**, 122446 (**2020**).
[62] Y. K. Cho, T. J. Donohue, I. Tejedor, M. A. Anderson, K. D. McMahon, D. R. Noguera, J. Appl. Microbiol. **104**, 640 (**2008**).
[63] R. Chandra, J. A. Modestra, S. V. Mohan, Fuel **160**, 502 (**2015**).
[64] Y. C. Lai, C. M. Liang, S. C. Hsu, P. H. Hsieh, C. H. Hung, J. Biosci. Bioeng. **123**, 722 (**2017**).
[65] N. Lazar, D. Mazkad, H. Kharti, F. Yalcinkaya, A. Pietrelli, V. Ferrara, N. Touach, A. Benzaouak, M. El Mahi, E. M. Lotfi, Mater. Renew. Sustain. Energy **13**, 209–218 (**2024**).
[66] L. Zhang, G. Fu, Z. Zhang, Bioresour. Technol. **289**, 121630 (**2019**).