

سنتز سریع نانوکامپوزیت سولفید روی-سولفید مس و کاربرد فتوکاتالیستی آن جهت حذف متیلن بلو از محیط آبی

مریم فتح اله، غلامرضا خیاطی*

بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>در این تحقیق به سنتز نانو کامپوزیت های تک جزئی و دوجزئی سولفید مس و سولفید روی پرداخته شده است. در همین راستا برای ایجاد اتصال نامتجانس بین فازهای مذکور در کامپوزیت نهایی، نمک های استات مس و استات روی به عنوان پیش ماده یون فلزی و تیواوره به عنوان منبع سولفور در محیط N_2، N_2-دی متیل فرمامید (به عنوان حلال و عامل اتصال سطحی) به مدت ۲۰ ثانیه تحت تابش ماکروویو قرار گرفتند. نمونه ها با روش های میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدان، طیف سنجی اشعه ایکس بر حسب انرژی، تفرق سنجی اشعه ایکس و طیف سنجی انعکاس نفوذی مشخصه یابی شدند. متیلن بلو به عنوان یک آلاینده با قابلیت ردیابی بالا جهت انجام آزمون فتوکاتالیستی نمونه های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان قابل قبول حذف رنگ حدود ۶۰ درصد بعد از گذشت ۵ سیکل کاری شامل ۳۰ دقیقه تماس با محلول رنگی در محیط تاریک و ۶۰ دقیقه تابش دهی با لامپ توان پایین فرابنفش حفظ می شود. همچنین کامپوزیت تولید شده بین سولفید روی و سولفید مس دارای اتصال نامتجانس از نوع p-n بوده و قابلیت تخریب فتوکاتالیستی بهتری نسبت به فازهای سولفیدی مجزا دارد.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۲ آبان ۱۳۹۹ دریافت پس از اصلاح: ۲۵ آذر ۱۳۹۹ پذیرش نهایی: ۲۹ دی ۱۳۹۹</p>
	<p>کلمات کلیدی: سولفید مس سولفید روی ماکروویو فتوکاتالیست اتصال نامتجانس</p>
<p>حقوق ناشر محفوظ است.</p>	<p>* عهده دار مکاتبات Khayatireza@gmail.com</p>

۱- مقدمه

نگرانی‌ها درباره آینده و نیاز فزاینده بشر به مواد با قابلیت‌های متنوع انگیزه‌ای مناسب برای انجام تحقیقات گسترده در زمینه ساخت و توسعه مواد زیست‌سازگار برای تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی ایجاد کرده است [۱]. در همین راستا می‌توان به تلاش‌های صورت گرفته در خصوص توسعه نیمه‌هادی‌های نانوساختار اشاره نمود که انتخابی مناسب برای ساخت انواع فتوکاتالیست‌ها هستند [۲، ۳]. این مواد کاربردهای متنوع شامل تخریب آلاینده‌ها، خاصیت ضد ویروس و سنتز سوخت‌ها دارند [۴، ۵]. ممانعت از ترکیب مجدد حامل‌های بار (شامل الکترون‌ها و حفرات) و افزایش گستره انرژی فوتون‌های قابل جذب توسط نیمه‌هادی از مهم‌ترین اهداف مهندسی فتوکاتالیست‌ها هستند [۶]. در این میان استفاده از فتوکاتالیست‌های جفت شده به عنوان یکی از پرکاربردترین روش‌ها جهت افزایش راندمان فتوکاتالیست‌ها گسترش یافته‌است. در روش مذکور از یک طرف مقدار جذب تابش خورشیدی بیشتر شده و از طرف دیگر جدایش فضایی حامل‌های بار تولید شده پس از جذب نور نیز افزایش یافته و در مجموع بازدهی فتوکاتالیست نهایی افزایش می‌یابد [۷].

طی سال‌های اخیر نانوساختارهای تولید شده از سولفید فلزات واسطه به علت خواص الکترونی و شیمیایی سطحی مناسب به عنوان فتوکاتالیست‌هایی با توان عملکرد بالا در نظر گرفته شده‌اند. سولفید روی، سولفید کادمیم، دی‌سولفید مولیبدن، سولفید مس و دی‌سولفید تنگستن نمونه‌هایی از این مواد هستند [۸]. در این میان سولفید روی به عنوان یکی از نیمه‌هادی مهم، از خانواده II-VI شناخته شده‌است. این ماده دارای نوار ممنوعه بزرگ (۳/۷ الکترون-ولت) بوده و خواص الکتریکی و نوری فراوانی دارد [۹]. فعالیت فتوکاتالیستی سولفید روی خالص صرفاً با جذب فوتون‌های فرابنفش فعال می‌شود [۱۰، ۱۱]. این در حالی است که گسترش کاربرد فتوکاتالیست‌ها، مستلزم استفاده از فوتون‌های مرئی ناشی از تابش خورشیدی است. برای حل این چالش، استفاده از کامپوزیت‌های دو جزئی سولفید روی-سولفید مس پیشنهاد شده‌است. اتصال نامتجانس در کامپوزیت‌های مذکور باعث انتقال بار از فصل مشترک و افزایش گستره انرژی فوتون‌های قابل جذب می‌شود. سولفید روی موجود در این کامپوزیت‌ها در ابعاد نانومتری بوده و مورفولوژی‌های مختلفی شامل رشته‌ای [۱۲]، صفحه‌ای [۱۳]، کروی [۱۴] و گل کلمی [۱۵، ۱۶] دارد.

در جدول (۱) روش‌های تولید کامپوزیت‌های سولفید روی-سولفید مس خلاصه شده‌است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بدلیل تفاوت در حاصلضرب حلالیت این دو ماده، اکثر مطالعات انجام شده روی ساخت کامپوزیت‌هایی با هسته سولفید روی و پوسته سولفید مس تمرکز دارند. سولفید مس یک هم‌کاتالیست^۱ شناخته شده در محیط آبی است. [۱۶، ۱۳].

در ادامه روشی سریع مبتنی بر استفاده از ماکروویو برای سنتز آرایه‌هایی از نانوذرات سولفید روی و سولفید مس با قابلیت فتوکاتالیستی برای حذف آلاینده مدل متیلن بلو از محیط آبی ارائه می‌شود. بر اساس نتایج مشخصه‌یابی و همچنین استفاده از تحقیقات قبلی، مکانیزم احتمالی برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی کامپوزیت تولید شده مبتنی بر تولید اتصال نامتجانس پیشنهاد شده‌است.

۲- تجربیات

۲-۱- مواد و روش‌ها

برای انجام تحقیق حاضر استات روی، استات مس، تیواوره، متیلن بلو و دی‌متیل فرمامید DMF از مرک و اتانول از کیمیا الکل زنجان تهیه شده بودند. همچنین از آب دوبار تقطیر در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. برای سنتز از آن ماکروویو خانگی (فرکانس ۲/۴۵ گیگاهرتز، سامسونگ) با توان ۱۰۰۰ وات استفاده گردید. میکروگراف‌های الکترونی روبشی نشر میدان با استفاده از دستگاه TESCAN از مدل MIRA 3 مجهز به شناساگر آنالیز عنصری EDX تهیه شدند. همچنین با در نظر گرفتن ۱۰۰ عدد از ذرات به صورت تصادفی و استفاده از برنامه آنالیز تصویر ImageJ هیستوگرام‌های توزیع قطر ذرات بدست آمدند. تفرق سنجی اشعه ایکس با استفاده از دستگاه فیلیپس از مدل PW1730 مجهز به لامپ مس CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) انجام گرفت. آنالیز ریتوالد روی الگوهای تفرق با استفاده از نرم افزار MAUD (آنالیز مواد با تفرق) انجام گردید [۱۹]. طیف‌های بازتاب محو با استفاده از طیف سنج شیمادزو مدل UV-2550 با استاندارد سولفات باریوم ثبت شدند.

¹Co-Catalyst

سنتر سریع نانوکامپوزیت سولفید روی-سولفید مس و کاربرد فتوکاتالیستی آن جهت حذف متیلن بلواز محیط آبی

جدول (۱) مقایسه روش های سنتز کامپوزیت های سولفید روی-سولفید مس به عنوان فتوکاتالیست

ردیف	رهیافت	روش	محصول	کاربرد	منبع
۱	شیمی تر	سنتر نانوسیم های سولفید مس در محلول DMSO+EG تحت نیتروژن در حمام روغن به مدت ۴ ساعت سپس ایجاد پوشش با سولفید روی تحت شرایط فوق به مدت ۲ ساعت	نانوسیم های سولفید مس پوشش داده شده با نانوصفحات سولفید روی	تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو	[۱۲]
۲	تبادل کاتیون هیدروترمال	عملیات هیدروترمال به مدت ۱۲ ساعت روی نانوصفحات سولفید روی در حضور کاتیون مس	جوانه های سولفید مس روی نانوصفحات سولفید روی	تولید فتوکاتالیستی هیدروژن	[۱۳]
۳	تبادل کاتیون هیدروترمال	عملیات هیدروترمال به مدت ۱۵ دقیقه تا ۳ ساعت روی میکروکره های سولفید روی در حضور کاتیون مس	جوانه های سولفید مس روی میکروکره های سولفید روی	تخریب فتوکاتالیستی رودامین بی	[۱۴]
۴	تبادل کاتیون	سنتر هیدروترمال نانوگل های سولفید روی و سپس تبادل کاتیونی به کمک سولفات مس	جوانه های سولفید مس روی نانوگل های سولفید روی	تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو	[۱۵]
۵	تبادل کاتیون هیدروترمال	عملیات هیدروترمال به مدت ۴ ساعت روی نانوکره های کلونیدی سولفید روی در حضور کاتیون مس	جوانه های سولفید مس روی نانوکره های سولفید روی	تخریب فتوکاتالیستی رودامین بی	[۱۷]
۶	اسپری پیرولیز	اسپری پیرولیز پیش ماده ها به صورت همزمان روی زیرلایه شیشه ای در دمای ۲۸۵ درجه سلسیوس	لایه نازک روی زیرلایه شیشه ای	اپتیک	[۱۸]
۷	هیدروترمال	عملیات هیدروترمال در ۶۰ درجه سلسیوس برای زمان های مختلف	ذرات نامنظم تا نانوگل بسته به زمان عملیات هیدروترمال	تخریب فتوکاتالیستی رودامین بی	[۱۶]
۸	ماکروویو	تک مرحله ای، تک حلالی با DMF به مدت ۲۰ ثانیه در آون ماکروویو خانگی	آرایه نانوذرات	تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو	تحقیق حاضر

۲-۲- سنتز کامپوزیت سولفید مس-سولفید روی

در آزمایش سنتز معمولی ۲۵ میلی مول از نمک های استات با میزان اضافی تیواوره (۷۵ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر حلال DMF حل شدند. محلول های بدست آمده به ارنل مایر ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و در مرکز آون ماکروویو قرار گرفتند. تابش امواج ماکروویو با توان ۱۰۰۰ وات به مدت ۲۰ ثانیه به نمونه صورت گرفت. سولفیدهای خالص مس و روی با استفاده از همین روش تهیه شدند ولی برای سنتز نمونه کامپوزیتی، مقادیر مولی یکسان از نمک های مورد استفاده به عنوان پیش ماده (هر کدام ۱۲/۵ میلی مول) به همراه نسبت سه برابری مولی تیواوره استفاده شدند. پس از تابش دهی، مخلوط های به دست آمده از آون خارج و زیر هود قرار گرفتند تا به صورت طبیعی به دمای محیط برسند. سپس به لوله های فالكون منتقل و در ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه

سانتریفیوژ شدند. رسوب های بدست آمده (سفید رنگ در مورد سولفید روی، یشمی تیره در مورد سولفید مس خالص و سبز برانشویک در مورد سولفید مضاعف مس و روی) دو بار با آب (هر بار ۱۰ میلی لیتر) و سه بار با اتانول (هر بار ۱۰ میلی لیتر) شسته و سپس به مدت ۷ روز در دمای اتاق خشک شدند. شایان ذکر است که در صورت استفاده از آون خلاء خشک شدن نمونه ها در زمان چند ساعت امکان پذیر است اما در این تحقیق هدف اصلی دست یابی به نمونه هایی با قابلیت کاربرد عملی به عنوان فتوکاتالیست زیست محیطی بوده، بنابراین سعی شده که از ساده ترین روش ها با حداقل مصرف انرژی استفاده شود. پودر های به دست آمده با آگات و مورتار به صورت نرم سائیده و در دسی کاتور با فشار کمتر از اتمسفر تا هنگام مشخصه یابی و سنجش قابلیت فتوکاتالیستی نگهداری شدند.

۲-۳- اندازه‌گیری راندمان فتوکاتالیستی

فازهای غنی از روی ارتباط داد. به نظر می‌رسد کاتیون مس جانشین تعدادی از کاتیون‌های روی در محصول نهایی شده و مقداری از کاتیون‌های روی در مرحله شست‌وشو به صورت محلول خارج می‌شود [۱۳-۱۵، ۱۷]. نتایج آنالیز فازی ریتوالد نشان می‌دهد که حضور هم‌زمان مس و روی منجر به تسهیل تشکیل فاز هگزاگونال شده‌است به نحوی که فاز ریموهدرال غالب در CuS خالص با فاز هگزاگونال کوولیت جایگزین شده‌است. ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که میزان سولفور استفاده شده ۳ برابر مقدار استوکیومتری مورد نیاز بوده و نمی‌تواند به عنوان محدود کننده عمل کند. بنابراین نتایج بدست آمده صرفاً به کاتیون‌های مس و روی بستگی دارند.

در شکل (۲) میکروگراف‌های الکترونی روبشی نشر میدان، هیستوگرام‌های توزیع قطر ذرات و طیف‌های آنالیز عنصری EDX برای نمونه‌های CuS خالص و کامپوزیتی سولفید روی-سولفید مس نمایش داده شده‌اند. طیف‌های EDX مربوط به این دو نمونه (بخش‌های ج و و) نشان می‌دهند که مقیاس انرژی پیک‌های مشخصه مربوط به اتم‌های روی و مس تقریباً بر هم منطبق هستند و امکان آنالیز کمی بر اساس سطح زیر پیک وجود ندارد. از سوی دیگر، پیک‌های مشخصه مربوط به نیتروژن و اکسیژن (البته با قطعیت محدود به خاطر اعداد اتمی کوچک) را می‌توان به حضور مولکول‌های DMF روی سطح محصول نسبت داد. با توجه به اینکه محصول قبل از آنالیز با آب و اتانول شست‌وشو داده شده‌است؛ بنابراین حضور این عناصر را می‌توان به پیوندهای کوئوردیناسیونی نسبتاً قوی بین مولکول‌های DMF و اتم‌های سطحی فلزات واسطه نسبت داد [۲۱، ۲۲].

ذرات سولفید مس به دست آمده در این تحقیق با استفاده از حلال مذکور میانگین دارای اندازه‌ی دانه‌ای در حد ۱۸ نانومتر هستند و بخش عمده‌ای از دانه‌ها قطری بین ۱۴ تا ۱۸ نانومتر دارند (هیستوگرام بخش ب شکل (۲)). این ذرات تحت تابش ماکروویو تا حد زیادی تفجوشی شده و به صورت کلوخه در آمده‌اند (میکروگراف بخش الف شکل (۲)). مورفولوژی بدست آمده اصلاً برای یک فتوکاتالیست مناسب نیست چرا که محل‌های فعال سطحی تا حد زیادی دور از

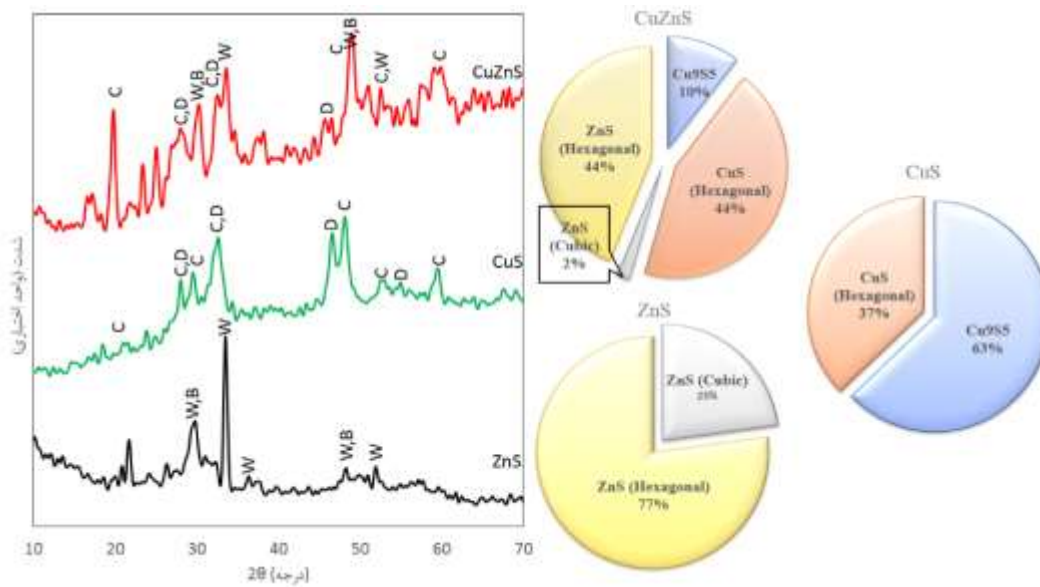
محلول متیلن بلو ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O (x=2-3)$) به عنوان مدلی کارا برای بررسی رفتار آلاینده‌های پرکاربرد دارای گروه‌های نیتروژن دار استفاده گردید. ۱۰ میلی‌گرم از هر کدام از نمونه‌ها توزین و به همراه ۱۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ در یک سیلندر به گنجایش ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شدند و وسیله همزن مغناطیسی با ۳۰۰ دور بر دقیقه همزده می‌شوند. همزدن به مدت ۱۰ دقیقه در شرایط تاریک ادامه یافت تا تعادل سطحی بین جذب/واجذب برقرار گردد. سپس یک لامپ ۹ وات از نوع UVB درون یک سیلندر کوارتز (با ظرفیت ۱۰۰ میلی‌لیتر) درون محلول آزمون غوطه‌ور گشت. نوردهی و اختلاط مغناطیسی به طور هم‌زمان ادامه یافت و نمونه‌ها هر ۱۰ دقیقه با استفاده از یک طیف سنج PG instruments مدل T80+ با وضوح ۲ نانومتر آنالیز شدند. میزان جذب در طول موج ۶۶۴ نانومتر در همه مراحل برای تعیین غلظت استفاده شد. هر آزمون سه مرتبه تکرار شد و نتایج به صورت میانگین \pm انحراف استاندارد گزارش شدند ($p < 0.05$).

۳- نتایج و بحث

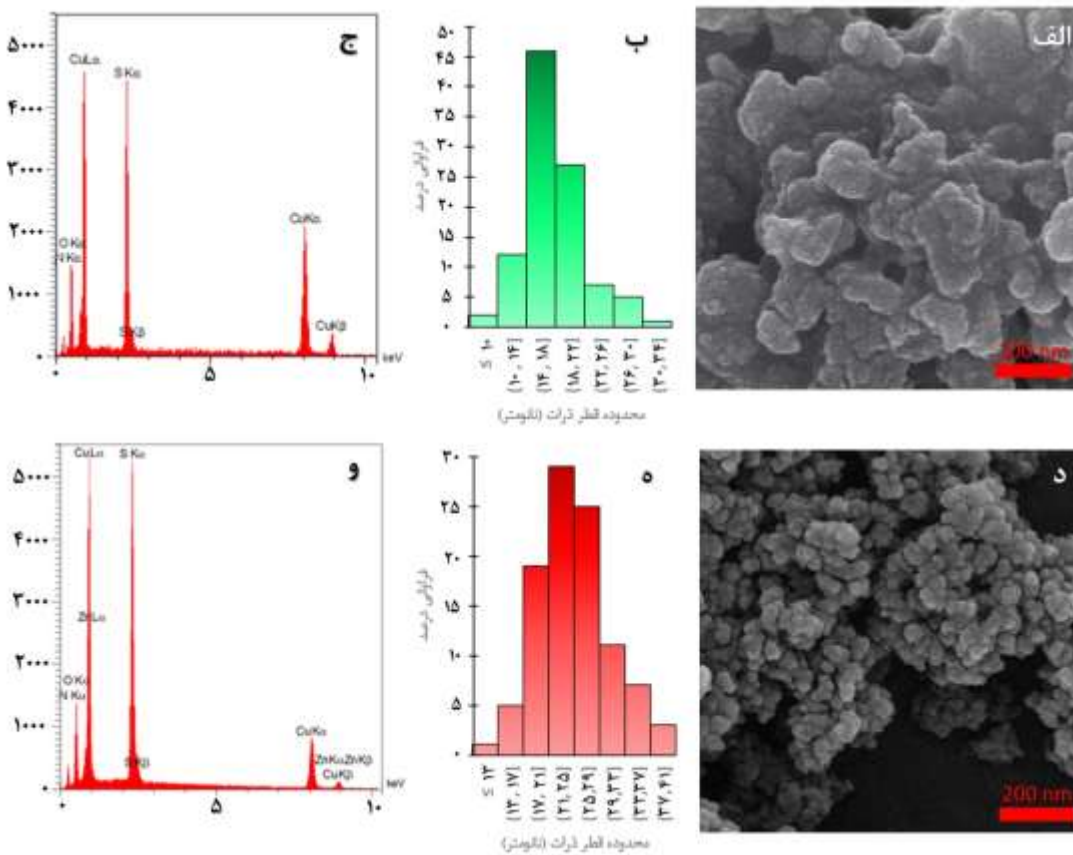
۳-۱- مشخصه‌یابی

الگوهای تفرق اشعه ایکس برای سه نمونه سنتز شده در شکل (۱) ارائه شده‌اند. همان‌گونه که نشان داده شده‌است نمونه ZnS خالص سنتز شده حاوی ۷۷ درصد وزنی فاز هگزاگونال و نمونه CuS خالص، شامل مخلوطی از فازهای کوولیت با ساختار هگزاگونال و جینگیت با ساختار ریموهدرال است که استوکیومتری (نسبت مس به سولفور) متفاوتی دارند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که تیواوره قابلیت احیاء گونه مس دو ظرفیتی به مس تک ظرفیتی را دارد [۲۰]. این موضوع در مشاهدات ما نیز تأیید شده‌است. با استفاده از پیش ماده‌های مس و روی به صورت هم‌زمان در محلول سنتز اولیه منجر به تولید نمونه‌ای با الگوی تفرق اشعه ایکس با پیک‌های فراوان شده‌است که حاوی پیک‌های مربوط به نمونه‌های خالص می‌باشد (شکل (۱)). شایان ذکر است که باقی‌مانده‌های آلی به همراه ترکیبات حاوی گونه‌های سولفور می‌توانند به سطح ذرات جذب شده و منجر به پیچیدگی الگوهای تفرق شوند. شایان ذکر است که مجموع فازهای سولفید مس در نمونه کامپوزیتی بیش‌تر از فازهای سولفید روی هستند. این موضوع را می‌توان به رفتار انحلال متفاوت فازهای غنی از مس و

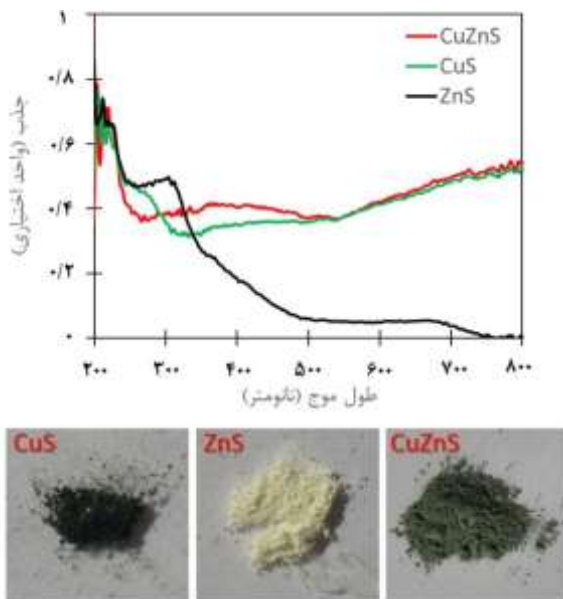
سنتز سریع نانوکامپوزیت سولفید روی-سولفید مس و کاربرد فتوکاتالیستی آن جهت حذف متیلن بلواز محیط آبی



شکل (۱) الگوهای تفرق اشعه ایکس پودری به همراه نتایج آنالیز ریتوالد برای نمونه‌های مورد بررسی؛ کارت‌های مورد استفاده از دیتابیس B= Cubic zinc blende ZnS 00-002-0564, W=Hexagonal wurtzite ZnS 01-072-0163, C=hexagonal covellite CuS 00-001-1281, D=Digenite :PDF Cu9S5 00-026-047



شکل (۲) میکروگراف‌های الکترونی روبشی نشر میدان برای CuS (الف) و نمونه کامپوزیتی سولفید روی-سولفید مس (د) به همراه هیستوگرام‌های توزیع قطر ذرات (ب و ه) و طیف‌های EDX ثبت شده در بزرگنمایی کم (نتایج بالک شبه-کمی) (ج و و)



شکل (۳) نتایج طیف سنجی انعکاس نفوذی برای نمونه‌های مورد مطالعه به همراه تصاویر آن‌ها

۲-۳-آزمون‌های حذف رنگ

آزمون‌های حذف آلاینده مدل متیلن بلو از محیط آبی برای نمونه‌های خالص و همچنین نمونه‌ی کامپوزیتی سولفیدی انجام شد (شکل‌های (۴) و (۵)). همانطور که پیش‌تر اشاره شد، ابتدا ظرفیت جذب سطحی نمونه‌های سنتز شده با قرار دادن آنها در معرض محلول حاوی متیلن بلو و در محیطی تاریک تعیین شد. نتایج نشان داد که جذب سطحی مولکول‌های رنگ در نمونه کامپوزیتی CuZnS به طور قابل توجهی بالاتر از نمونه‌های سولفیدی خالص است. این موضوع را می‌توان به اندازه ذرات بسیار کوچک‌تر نمونه مذکور نسبت داد. به منظور بررسی سهم پدیده جذب سطحی در حذف رنگ، چند غلظت مختلف از محلول متیلن بلو تهیه و در تماس با نمونه کامپوزیتی قرار گرفتند. پس از برقراری تعادل جذب و واجذب سطحی، ظرفیت جذب ۶۰ میلی‌گرم رنگ بر ۱ گرم جاذب بدست آمد. با در نظر گرفتن مساحت موثر ۱۳۰ آنگستروم مربع برای هر مولکول متیلن بلو [۲۳] سطح ویژه این نمونه به اندازه ۱۴۷ متر مربع بر گرم بدست می‌آید. از سوی دیگر مشاهده شد (هیستوگرام بخش ه شکل (۲)) که اندازه ذرات سازنده این نمونه در میکروگراف‌های الکترونی روبشی به طور میانگین ۲۵ نانومتر است؛ با گرفتن میانگین وزنی فازهای بدست آمده از آنالیز ریتوالد چگالی این نمونه به میزان ۴/۵۴ گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشد که معادل سطح ویژه‌ی ۴۰ متر مربع بر گرم است. تفاوت عمده بین دو

دسترس گونه‌های واکنشی هستند. این درحالی است که با افزوده شدن هم‌زمان روی و مس به کامپوزیت نهایی، نانوذرات بزرگ‌تری با میانگین قطر حدود ۲۵ نانومتر حاصل می‌شود (هیستوگرام بخش ه شکل (۲)). آرایه تشکیل شده فرایند گلوبی شدن^۲ را نشان می‌دهد که در آن حفرات در مقیاس نانو بین ذرات ایجاد شده است (میکروگراف بخش د شکل (۲)). این پدیده را می‌توان به تشویق واکنش‌های تبادل یون، حین سنتز و شکل گرفتن لایه سطحی سولفید مس بر سولفید روی نسبت داد. به نظر می‌رسد که مدت اعمال امواج ماکروویو به اندازه‌ای نبوده که امکان تفجوشی فراهم شود. ساختار سلسله مراتبی به وجود آمده محیطی مناسب برای اهداف فتوکاتالیست به صورت زیست‌سازگار است؛ چرا که هم‌زمان با برخورداری از نانوذرات و همچنین نانوحفرات که سطح ویژه را افزایش می‌دهند، آرایه‌های میکرونی تشکیل داده که به سادگی و با تشکیل رسوب جامد قابل جداسازی از محیط واکنش هستند.

برای تعیین میزان جذب نور نمونه‌های تولید شده از طیف سنجی انعکاس نفوذی استفاده گردید شکل (۳). همانطور که مشاهده می‌شود، ZnS خالص صرفاً امواج واقع در محدوده‌ی فرابنفش را جذب می‌کند و نوار ممنوعه ذاتی آن (فاز بلند روی) حدود ۳/۵ الکترون-ولت است. از سوی دیگر، CuS خالص با نوار ممنوعه حدود ۱/۵ الکترون-ولت بخش قابل توجهی از امواج واقع در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر را جذب می‌کند. جذب فوتون‌های با طول موج بین ۷۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر توسط این نمونه را می‌توان به انتقال d-d یون مس دو ظرفیتی ارتباط داد [۱۵]. با افزوده شدن سولفید مس به سولفید روی، اتصال نامتجانس در کامپوزیت نهایی ایجاد می‌شود که با تحقیقات انجام شده در گذشته نیز همخوانی دارد [۵]. همانطور که اشاره شد در شرایط سنتز، تبادل کاتیونی قابل توجهی صورت می‌گیرد و جوانه‌هایی از سولفید مس بر سطح ذرات سولفید روی تشکیل می‌شوند. به همین علت سهم نانوذرات سولفید مس در تعیین خواص جذب نوری ماده بسیار بیشتر از نانوذرات سولفید روی است. شباهت طیف جذبی مربوط به نمونه کامپوزیتی با طیف جذبی سولفید مس در شکل (۳) تأییدی بر این ادعا است.

² Necking

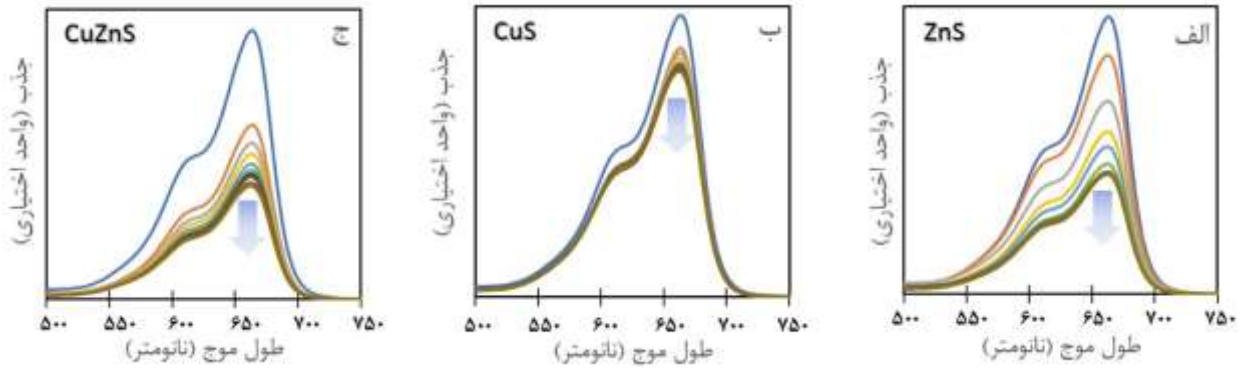
سولفید روی به تنهایی در شرایط آزمون فعالیت قابل توجهی از خود نشان دهد، حال آنکه این نمونه تحت نور مرئی فعالیتی از خود نشان نخواهد داد (شکل (۳)). در مورد نمونه اتصال نامتجانس (کامپوزیت بین سولفید روی و سولفید مس) لازم به ذکر است که به صورت خالص، سولفید روی نوار هدایت بالاتر و نوار ظرفیت پایین تری نسبت به سولفید مس دارد، این باعث شده که در برخی گزارش‌ها [۱۲] اتصال نامتجانس بدست آمده به صورت نوع I گزارش شود به طوری که الکترون‌های تولید شده امکان تبادل در فصل مشترک را ندارند و در سولفید مس تجمع می‌کنند. بدین ترتیب مکانیزم اصلی تخریب، تولید آنیون سوپراکسید ($O_2^{\bullet -}$) و سپس اکسایش گونه‌های متیلن بلو خواهد بود. از سوی دیگر باید در نظر داشت که سولفید روی یک نیمه‌هادی نوع n و سولفید مس از نوع p است و تراز فرمی سولفید روی در موقعیت بالاتری نسبت به سولفید مس قرار دارد. بدین ترتیب با برقراری تماس نزدیک بین این دو نیمه‌هادی و تولید اتصال نامتجانس از نوع p-n، انتقال الکترون تا رسیدن به تعادل و برقراری تراز فرمی مشترک از سولفید روی به سولفید مس ادامه پیدا می‌کند. به بیان دیگر میدان الکتریکی داخلی بوجود آمده در فصل مشترک بین دو نیمه‌هادی باعث می‌شود که سولفید روی دارای تجمع بار مثبت و سولفید مس دارای بار منفی شوند و با کاهش انرژی نوار هدایت سولفید روی و افزایش انرژی نوار هدایت سولفید مس، اتصال نامتجانس به نوع II تبدیل شود. تحت تابش نور فرابنفش، هر دو سولفید قابلیت تولید حامل‌های بار را پیدا می‌کنند و به علت موقعیت‌های مناسب نواری جدایش فضایی مؤثر آن‌ها امکان پذیر است. از سوی دیگر طی مطالعات انجام شده با گونه‌های گیرنده الکترون و حفره معلوم شده که در سیستم کامپوزیتی سولفید روی-سولفید مس، الکترون‌ها گونه اصلی واکنش دهنده هستند و حفرات توانایی تخریب فتوکاتالیستی رنگ در محیط آبی را ندارند [۱۵] پس بدین ترتیب از تخریب نوری نانوذرات سولفید مس هم جلوگیری به عمل می‌آید.

سطح ویژه حساب شده در بالا را می‌توان به نانوحفرات بین ذره‌ای ساخته شده توسط آرایه مذکور ارتباط داد که می‌تواند باعث جذب سطحی چند لایه مولکول‌های رنگ و در نتیجه افزایش ظرفیت نگهداری آن‌ها توسط جاذب شود.

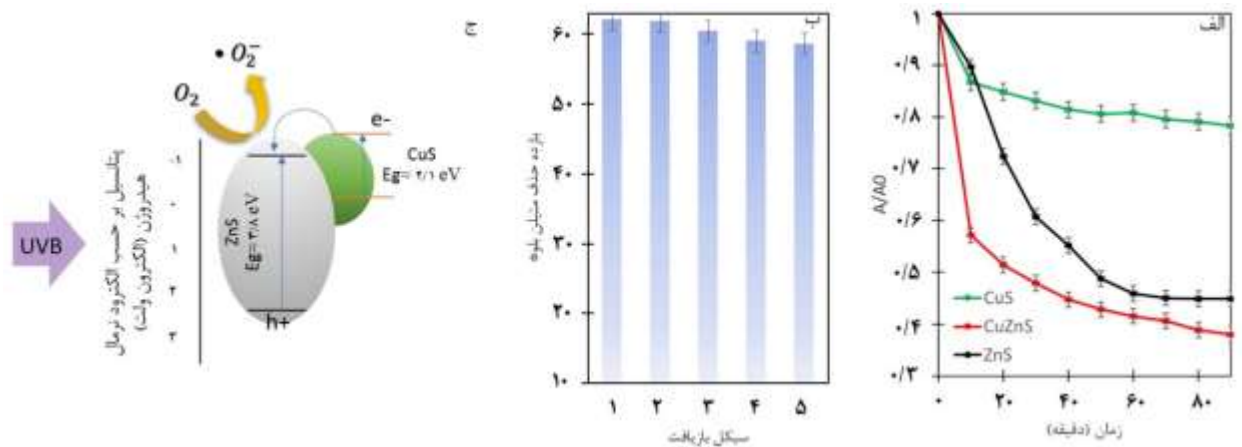
تابش دهی به سولفید مس خالص با نور UVB اثر اندکی روی بازده حذف رنگ توسط آن دارد. این در حالی است که بازده حذف رنگ در نمونه‌ی سولفیدی بسیار بیشتر است (انرژی بیشینه تابش لامپ جیوه UVB اندکی بالاتر از لبه جذب نمونه سولفید روی خالص است). میزان حذف رنگ در نمونه کامپوزیتی CuZnS از هر کدام از اجزاء سازنده در شرایط مشابه بیشتر است. علاوه بر این، مقایسه‌ی طیف‌های مرئی تأیید می‌کند که با گذشت زمان از شدت پیک مربوط به متیلن بلو در ۶۶۴ نانومتر کاسته شده است. این در حالی است که هیچ پیک جدیدی دیده نمی‌شود. افزایش بازده حذف نوری توسط کامپوزیت اتصال نامتجانس بدست آمده را می‌توان با دو مکانیزم توضیح داد: اول آن که CuS اضافه شده یک اتصال نامتجانس از نوع p-n با ZnS بوجود می‌آورد و باعث جدایش فضایی قابل توجه حامل‌های بار می‌شود. دوم فواصل ایجاد شده بین نانو ذرات حاصله باعث بهبود نفوذ گونه‌های واکنش دهنده به محل‌های فعال واکنش می‌شود [۱۲، ۱۵]. همان‌گونه که در شکل (۵) قسمت ب نشان داده شده است بازده حذف ۶۲ درصدی بعد از طی ۴ سیکل کاری به صورت ۳۰ دقیقه جذب سطحی و ۶۰ دقیقه قرار گرفتن در معرض تابش فرابنفش با توان بسیار پایین ۹ وات تا حدود ۵۸ درصد کاهش یافته است. این مقدار کاهش در جذب آلاینده رنگی را می‌توان به از دست رفتن کاتالیست هنگام جدا کردن از محیط واکنش و نمونه برداری‌های پی در پی برای سنجش غلظت ارتباط داد [۱۲].

لازم به ذکر است که در بسیاری از موارد افزودنی‌هایی مثل آب اکسیژنه جهت تسریع در واکنش‌های رادیکال آزاد استفاده می‌شوند و همچنین لامپ‌های استفاده شده توانی حداقل به میزان ۳۰۰ وات داشته‌اند، لذا نتیجه ارائه شده بدون استفاده از افزودنی و با لامپ دارای توانی به مراتب کم‌تر قابل توجه است.

مکانیزم پیشنهادی بهبود فعالیت فتوکاتالیستی با توجه به نتایج بدست آمده و پیشینه تحقیق در ادبیات موضوع در بخش ج شکل (۵) ارائه شده است. فوتون‌های نور با گذر از توده محلول به ذرات جامد فتوکاتالیست می‌رسند. منبع نور به نحوی انتخاب شده که تمام فوتون‌های ورودی قابلیت تحریک نوری تمام نمونه‌ها را داشته باشد؛ این انتخاب باعث شده که



شکل (۴) طیف‌های وابسته به زمان جذب نور مرئی توسط محلول متیلن بلو با استفاده از فتوکاتالیست‌های مختلف سنتز شده در این مطالعه



شکل (۵). (الف) وابستگی تخریب فتوکاتالیستی آلاینده مدل متیلن بلو در محیط آبی با استفاده از نمونه‌های مختلف؛ (ب) نتایج تست‌های باز یافت برای نمونه بهینه سولفید مضاعف مس و روی؛ (ج) مکانیزم عملکرد اتصال نامتجانس بین دو نیمه‌های سولفید مس و روی تحت تابش UVB

هگزاگونال می‌شود. خواص جذب نور کامپوزیت اتصال نامتجانس بدست آمده شباهت قابل توجهی با خواص جذبی سولفید مس دارد. به منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیستی در این تحقیق از منبع نور UVB با توان پایین (۹ وات) استفاده شد تا علاوه بر صرفه‌جویی در مصرف انرژی اطمینان حاصل شود که تمام فوتون‌های ورودی قابلیت تحریک هر سه نمونه را در شرایط یکسان داشته باشند. علی‌رغم فعالیت فتوکاتالیستی قابل توجه سولفید روی تک جزئی تحت این تابش، نمونه کامپوزیتی فعالیت بهتری از خود نشان داد. مکانیزم این بهبود را می‌توان به جدایش فضایی حامل‌های بار به علت موقعیت‌های نواری مناسب در اتصال نامتجانس ارتباط داد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق سنتز سریع نانوذرات نیمه هادی سولفید فلزات واسطه (شامل مس و روی) و کامپوزیت دارای اتصال نامتجانس بین سولفید فلزات مذکور بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده تابش ماکروویو به مدت ۲۰ ثانیه امکان دستیابی به محصول نهایی را بدون نیاز به عملیات حرارتی بعدی فراهم نمود. همچنین تشکیل گونه‌های سولفیدی تک جزئی حین عملیات ماکروویو با کلوخه شدن و تفجوشی ذرات هم‌زمان می‌شود. این در حالی است که تبادل کاتیونی نقش عمده‌ای در مورفولوژی ذرات نهایی نمونه‌های کامپوزیتی دارد. آنالیز فازی نشان داده‌است که حضور هم‌زمان گونه‌های مس و روی باعث تشویق تشکیل فازهای

performance visible-light photocatalysts. RSC advances. 6(111): p. 110266-110273.

منابع

- [13] Zhang, J., et al (2011)., *Visible light photocatalytic H₂-production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer*. Nano Letters. 11(11): p. 4774-4779.
- [14] Wang, X., et al(2014)., *Synthesis of tunable ZnS-CuS microspheres and visible-light photoactivity for rhodamine B*. New Journal of Chemistry, 38(9): p. 4182-4189.
- [15] Mondal, C., et al (2015), *Preformed ZnS nanoflower prompted evolution of CuS/ZnS p-n heterojunctions for exceptional visible-light driven photocatalytic activity*. New Journal of Chemistry., 39(7): p. 5628-5635.
- [16] Thuy, U.T.D., et al (2014), *Synthesis of CuS and CuS/ZnS core/shell nanocrystals for photocatalytic degradation of dyes under visible light*. Catalysis Communications, 44: p. 62-67.
- [17] Yu, J., J. Zhang, and S. Liu (2010), *Ion-exchange synthesis and enhanced visible-light photoactivity of CuS/ZnS nanocomposite hollow spheres*. The Journal of Physical Chemistry C, 114(32): p. 13642-13649.
- [18] Adelifard, M., H. Eshghi, and M.M.B. Mohagheghi (2012), *Synthesis and characterization of nanostructural CuS-ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis*. Optics Communications, 285(21-22): p. 4400-4404.
- [19] Lutterotti, L (2000)., *Maud: a Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration*. Acta Crystallogr. A, 56: p. s54.
- [20] Jagminas, A., et al (2004), *Spectroscopic evidence of a novel array ac fabrication within the alumina template pores from acidic Cu (II)-thiourea solution*. Applied surface science, 239(1): p. 72-78.
- [21] Wada, Y., et al (2001), *Microwave-assisted size control of CdS nanocrystallites*. Journal of Materials Chemistry, 11(7): p. 1936-1940.
- [22] Dikio, E.D. and A.M. Farah (2013), *Synthesis, characterization and comparative study of copper and zinc metal organic frameworks*. Chemical Science Transactions, 2(4): p. 1386-1394.
- [23] Bhushan Tewari (2010), B. and C. Ostwald Thornton, *Use of basic Methylene Blue Dye for specific surface area measurement of metal hexacyanoferrate (II) complexes*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 76(4): p. 330-335.
- [1] Rajendran, S., et al. (2019), *Emerging nanostructured materials for energy and environmental science* Springer. Vol. 23.
- [2] Xu, C., et al., *Nanostructured materials for photocatalysis*. Chemical Society Reviews, 2019. 48(14): p. 3868-3902.
- [3] Kim, M.R., et al (2014), *Semiconductor and metallic core-shell nanostructures: synthesis and applications in solar cells and catalysis*. Chemistry-A European Journal, 20(36): p. 11256-11275.
- [4] Habibi-Yangjeh, A., et al.(2020) *Review on heterogeneous photocatalytic disinfection of waterborne, airborne, and foodborne viruses: Can we win against pathogenic viruses?* Journal of Colloid and Interface Science.
- [5] Zhu, D. and Q. Zhou (2019), *Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 12: p. 100255.
- [6] Li, X., et al. (2018), *Review on design and evaluation of environmental photocatalysts*. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 12(5): p. 14.
- [7] Marschall(2014), R., *Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity*. Advanced Functional Materials, 24(17): p. 2421-2440.
- [8] Chandrasekaran, S(2019)., et al., *Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond*. Chemical Society Reviews, 48(15): p. 4178-4280.
- [9] Lee, G.-J. and J.J. Wu(2017), *Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications—A review*. Powder technology. 318: p. 8-22.
- [10] Shahid, R., M.S. Toprak, and M. Muhammed(2012), *Microwave-assisted low temperature synthesis of wurtzite ZnS quantum dots*. Journal of Solid State Chemistry, 187: p. 130-133.
- [11] Shao, H.-F., X.-F. Qian, and Z.-K. Zhu (2015), *The synthesis of ZnS hollow nanospheres with nanoporous shell*. Journal of Solid State Chemistry. 178(11): p. 3522-3528.
- [12] Feng, C., et al.(2016), *Controllable synthesis of hierarchical CuS/ZnS hetero-nanowires as high-*

Rapid Synthesis of ZnS-CuS Nanocomposite and its Photocatalytic Application for Methylene Blue Removal from Aqueous Media

Maryam Fatolah, Gholam Reza Khayati*

Department of materials science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

ABSTRACT

A microwave approach is being presented for the synthesis of sulfide nanostructures as well as two component composites between them. ZnS, CuS and heterojunction mixture between the two were obtained using the relative metal acetates and thiourea, i.e., sulfur source in N, N-dimethylformamide (DMF), which was utilized as both solvent and surface binding agent under microwave irradiation for just 20 seconds. The samples were characterized using field-emission scanning electron microscope, energy dispersive X ray, X-ray diffraction and diffuse reflectance spectrophotometry. Photodegradation of methylene blue as a common pollutant was investigated as an application for the synthesized materials. Removal efficiency of about 60% after 30 minutes of contact in darkness and 60 minutes of illumination using low-power UVB light remained fairly unchanged after 5 running cycles. The obtained composite between ZnS and CuS is a p-n type heterojunction able to show better photocatalytic activity compared to each of the constituting sulfides alone.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: October 23, 2020

Received in revised form: December 15, 2020

Accepted: January 18, 2021

Key words:

Copper sulfide

Zinc sulfide

Microwave

Photocatalyst

Heterojunction

All right reserved.

* Corresponding author

Khayatireza@gmail.com
