



تهیه و مطالعه فتوکاتالیستی نانو ماده هسته-پوسته SiO_2/CuS برای تخریب رنگدانه متیلن بلو

بابک آذری^۱، افشین پوراحمد^{۱*}، بابک صادقی^۲، مسعود مختاری^۱

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران

چکیده: در این پژوهش سنتز نانو ساختارهای هسته (SiO_2) - پوسته (CuS) با روش ساده شیمیایی تر توسعه یافته است. فرآورده‌ها با آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی بازتابش انتشاری (DRS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز عنصری EDS و طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مورد شناسایی قرار گرفتند. مطالعات ریخت شناسی، یکنواختی در توزیع اندازه ذرات هسته با اندازه ۲۵۰ نانومتر و ضخامت لایه ۱۵-۶ نانومتر را نشان داد. بررسی‌های ساختاری نشان داد که پوسته CuS با ساختار شش ضلعی کوولیت ساخته شده و هیچگونه نشانی از ناخالصی در ساختار بلوری ترکیب وجود ندارد. شکاف انرژی لایه مس(II) سولفید ۳/۱ eV محاسبه شد که علت آن به دلیل ایجاد محدودیت کوانتومی در ترکیب نیم‌رسانا است. فعالیت فتوکاتالیستی نانوچندسازه تحت تابش نور مرئی برای تخریب رنگدانه متیلن بلو (MB) مورد مطالعه قرار گرفت. چندین پارامتر مانند مقدار کاتالیست ($0.05-1/5 \text{ L}^{-1}\text{g}$)، pH (۱-۱۳) و غلظت اولیه رنگدانه (۱۰-۹۶ ppm) آزمایش شد. مقدار تخریب به کمک طیف‌سنجی از غلظت رنگدانه باقیمانده پیش‌بینی زده شد.

واژگان کلیدی: نانوچندسازه، CuS ، فتوکاتالیست، نانوذره.

pourahmad@iaurasht.ac.ir

دیویدهای نوری، کاتالیست‌ها، حسگرها، برچسب‌های زیستی و رسانش دارو معرفی می‌کنند. ساختارهای هسته - پوسته ابزار نویدبخشی برای تغییر ویژگی کاتالیستی و مکانیکی نیم‌رساناها هستند. تحت تاثیر قرار دادن یک ماده بر یک ماده دیگر به ما اجازه می‌دهد که بطور علمی ویژگی مواد را تنظیم کنیم [۱-۳]. چندین روش برای تهیه نانو ساختارهای هسته - پوسته بکار می‌رود مانند: سل-ژل^۱، امولسیون^۲، میسل‌ها^۳، خودآرایی^۴.

۱- مقدمه

ساختار، اندازه و ترکیب عنصری عوامل تعیین کننده ای در ویژگی مواد نانومقیاس هستند. ساختار و اندازه نسبت به ترکیب عنصری در ترکیباتی مانند ساختار هسته - پوسته، نانومیلها و ... مهم‌تر هستند. نانو ساختارهای هسته - پوسته که شامل حداقل دو ماده متفاوت در یک ساختار پیازی شکل هستند، ترکیبات امیدوارکننده‌ای را برای کاربردهای متفاوت در زمینه‌های

^۱ Sol-gel

^۲ Emulsion

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۲۳

نانوساختار متفاوت و کاربردهای متفاوت آنها متمرکز شده‌اند. نانومواد نیم‌رسانا به خاطر داشتن اندازه منحصر به فرد که وابسته به ویژگی‌های نوری و الکتریکی است، مورد توجه قرار گرفته‌اند. امروزه یک بحث مهم در زمینه پژوهشی مواد، کنترل تولید و ریخت شناسی مواد است. مواد با ساختارهای بسیار کنترل شده و ریخت شناسی یکنواخت در مقایسه با مواد غیر کنترل شده ممکن است، منجر به بوجود آمدن ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جدیدی شود که به آنها در طیف وسیعی از کاربردها قابلیت استفاده می‌دهد. CuS یک نیم‌رسانای شفاف نوع p با شکاف انرژی 1.27 eV برای حالت توده‌ای آن است. با توجه به ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی و نوری آن‌ها، مس (II) سولفید به صورت گسترده‌ای به عنوان نیم‌رسانا و یا مواد جاذب با کاربردهایی در الکترونیک، سلول‌های فتوولتائیک، لوله جمع کننده خورشیدی و فتوکاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. در این کار پژوهشی به ویژگی‌های ساختاری، ریخت شناسی و فتوکاتالیستی نانوجندسازه هسته - پوسته SiO_2/CuS پرداخته شده است. ابتدا ذرات سیلیکا سنتز و سپس، نانوذرات CuS به عنوان ماده پوسته با بهره‌گیری از روش شیمی تر بر SiO_2 برای تشکیل نانوساختار هسته - پوسته SiO_2/CuS قرار داده شد و مقدار فعالیت فتوکاتالیستی نانوجندسازه و همچنین، نانوذرات CuS در تخریب رنگدانه متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز نانوجندسازه هسته (SiO_2) - پوسته (CuS)

۲-۱-۱- سنتز SiO_2 (هسته)

در ابتدا 0.5 گرم CTAB در 100 میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس، 80 میلی‌لیتر اتانول به محلول افزوده و پس از 10 دقیقه هم‌زدن 30 میلی‌لیتر آمونیاک به محلول افزوده و به مدت 10 دقیقه محلول هم‌زده شد. در این مرحله، رنگ محلول شفاف شد. سپس، 0.6 میلی‌لیتر TEOS به آن افزوده شد. محلول به مدت یک ساعت هم‌زده شد. محلول شیری رنگ سانتریفوژ و رسوب سفید رنگ سیلیس بدست آمد.

کاهش‌های پی در پی^۵، روش‌های گرمایی حلال-گرمایی^۶ و جذب لایه یونی متوالی و کاهش^۷ (SILAR) [۹-۴]. با اینکه روش‌های متفاوتی برای تولید نانوساختارهای هسته - پوسته استفاده می‌شود اما سنتز مواد در دمای اتاق و به مقدار زیاد هنوز یک کار چالش برانگیز است. رنگدانه‌های مصنوعی استفاده شده توسط صنایع متفاوت مانند نساجی، صنایع رنگرزی و چاپ منبع اصلی آلودگی آب هستند که حتی در غلظت کم رنگدانه نیز قابل مشاهده است. حذف رنگ از پساب بدلیل اثر قابل توجه آن‌ها بر آب اغلب مهم‌تر از دیگر مواد آلی بی‌رنگ است [۱۳-۱۰]. فتوکاتالیست‌های ناهمگن پیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند و بطور موفقیت آمیزی برای تخریب انواع متفاوت آلاینده‌های آلی بکار رفته‌اند. در میان انواع روش‌ها، روش اکسایش پیشرفته^۸ (AOP) برای تصفیه آب و هوا بیشتر مورد توجه بوده است [۱۴]. در روش AOP رادیکال‌های آزادی مانند رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH\cdot$) که گونه‌های اکسند قوی و غیرگزینش‌پذیری هستند، تولید می‌شود که می‌توانند با بیشتر آلاینده‌های آلی واکنش دهند. همچنین، ممکن است رادیکال‌های آزاد مانند HO_2 و O_2 در روند تخریب دخالت داشته باشند، اما این رادیکال‌ها نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل کمتر موثر هستند [۱۵]. تا به امروز پیشرفت‌های قابل توجهی در تخریب نوری رنگدانه‌های آلوده کننده به کمک نور فرابنفش انجام گرفته در حالیکه تلاش‌های کمتری در استفاده از نور مرئی انجام شده است. بنابراین، استفاده موثر از نور مرئی برای تخریب آلاینده‌های آلی متفاوت با استفاده از انرژی خورشیدی تلاش‌های جذاب در سال‌های اخیر شده است [۱۶ و ۱۷]. ذرات نیم‌رسانا نانومقیاس نسبت به ذرات توده‌ای آن‌ها دارای نسبت مساحت سطح به حجم بالاتری هستند بنابراین، فوتون بیشتری بر سطح فتوکاتالیست جذب می‌شود [۱۸-۱۹]. در نتیجه، چنین موادی استفاده زیادی در کاتالیست، الکترونیک، حسگرها، انتقال نور و سلول‌های خورشیدی خواهند داشت [۲۰-۲۴]. بسیاری از مطالعات کنونی بر سنتز مواد

³Micelles

⁴Self-assembling

⁵Consecutive reductions

⁶Hydro-solvo thermal methods

⁷Successive ionic layer absorption and reaction

⁸Advanced oxidation process

۲-۱-۲- سنتز هسته-پوسته $\text{SiO}_2@\text{CuS}$

استفاده شد. در تمام مدت زمان انجام واکنش راکتور با استفاده از آب خنک شده تا دمای آن در ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شود. آزمایش کاتالیست بر یکی از رنگدانه‌های فتوتیازین به نام رنگدانه متیلن بلو انجام گرفت. رنگدانه در حضور کاتالیستهای سنتز شده و نور بکار برده شده دچار بی‌رنگی شد. که در بیشتر موارد بی‌رنگ شدن رنگدانه نشانه تخریب آن به شمار می‌آید. بیشترین طول موج جذبی رنگدانه متیلن بلو ۶۶۴ نانومتر است. در تمامی آزمایش‌ها محلول رنگدانه ۵۰ میلی‌لیتر بود.

بازده تخریب یا بی‌رنگ شدن رنگدانه با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$D = [(C_0 - C) / C_0] * 100\%$$

C_0 غلظت اولیه رنگدانه و C غلظت رنگدانه پس از تابش در فاصله زمانی متفاوت است. به منظور بدست آوردن ماکزیمم تخریب رنگدانه تغییرات pH بین ۱۳-۱، غلظت رنگدانه متیلن بلو ۱۰-۰/۹۶ ppm، مقدار کاتالیست سنتز شده $1/5L^{-1}g - 0/05$ مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوجندسازه

الگوی پراش پرتو ایکس ذرات SiO_2 در شکل ۱ نشان داده شده است. در الگوی پراش پرتو ایکس ذرات سیلیس، پیک مشاهده شده در $22^\circ = 2\theta$ اثبات می‌کند که ترکیب سیلیس به صورت صحیح سنتز شده است. چنین الگوی پراشی در نتایج منتشر شده توسط سایر پژوهشگران نیز مشاهده می‌شود [۲۵]. الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه هسته - پوسته SiO_2/CuS و الگوی پراش استاندارد CuS در شکل ۱ آورده شده است. پیک‌های مشاهده شده در صفحات (۱۰۲)، (۱۰۳) و (۱۱۰) نشان دهنده ساخته شدن لایه‌ی مس (II) سولفید بر هسته‌ی سیلیس است. در این الگوی پراش، پیک‌های پراش قوی و تیز نشان می‌دهد که محصول به دست آمده به خوبی متبلور شده است. پیک پراش مشاهده در زوایای 25° تا 50° مربوط به صفحه‌ی (۱۰۲)، (۱۰۳)

ابتدا ۰/۳ گرم مس (II) سولفات ۵ آبه در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و سپس سیلیس سنتز شده به محلول افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از آن، مخلوط سانتریفیوژ و با آب مقطر شستشو داده و رسوب سفید رنگ جمع‌آوری شد. در ادامه، ۰/۳ گرم سدیم سولفید در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و رسوب سفید مرحله پیش با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول سدیم سولفید افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در این مرحله، رنگ محلول سیاه شد. سپس، محلول سانتریفیوژ و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب سیاه بدست آمده در دمای اتاق خشک شد.

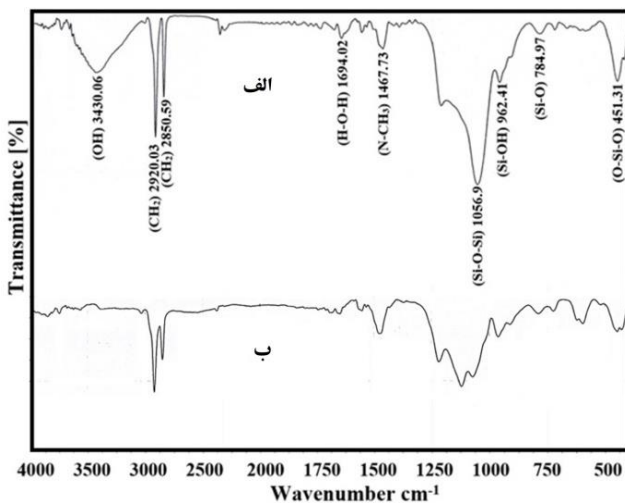
۲-۲- سنتز نانوذرات CuS (EG) و CuS (W)

برای مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی نانوجندسازه هسته - پوسته و نانوذرات CuS ، نانوذرات مس (II) سولفید به روش حلال گرمایی بطور جداگانه در دو حلال اتیلن گلیکول (EG) و آب سنتز شد. در این روش، ۱ میلی‌مول مس (II) سولفات ۵ آبه ($0/31g$) در ۵۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول و همان مقدار نمک مس (II) سولفات در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر بطور جداگانه حل و به ترتیب محلول‌هایی به رنگ سبز و آبی تشکیل شد. سپس، ۲ میلی‌مول تیواوره ($0/19g$) به محلول‌ها افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه، محلول‌ها بطور جداگانه به داخل اتوکلاو انتقال داده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دهی شد. پس از آن محلول سانتریفیوژ و با اتانول شستشو داده و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط خلا خشک شد. نانوذرات مس (II) سولفید سنتز شده با این دو روش به ترتیب با CuS (EG) و CuS (W) نامگذاری شد.

۳-۲- بخش فتوکاتالیستی

آزمایش‌های تخریب نوری رنگدانه با یک سامانه راکتور فتوکاتالیستی انجام گرفت. برای انجام این فرایند از یک راکتور شیشه پیرکس دوجداره با ظرفیت ۱ لیتر و یک لامپ تنگستن ۱۰۰ وات که در ارتفاع ۵ سانتی‌متری از راکتور قرار گرفته،

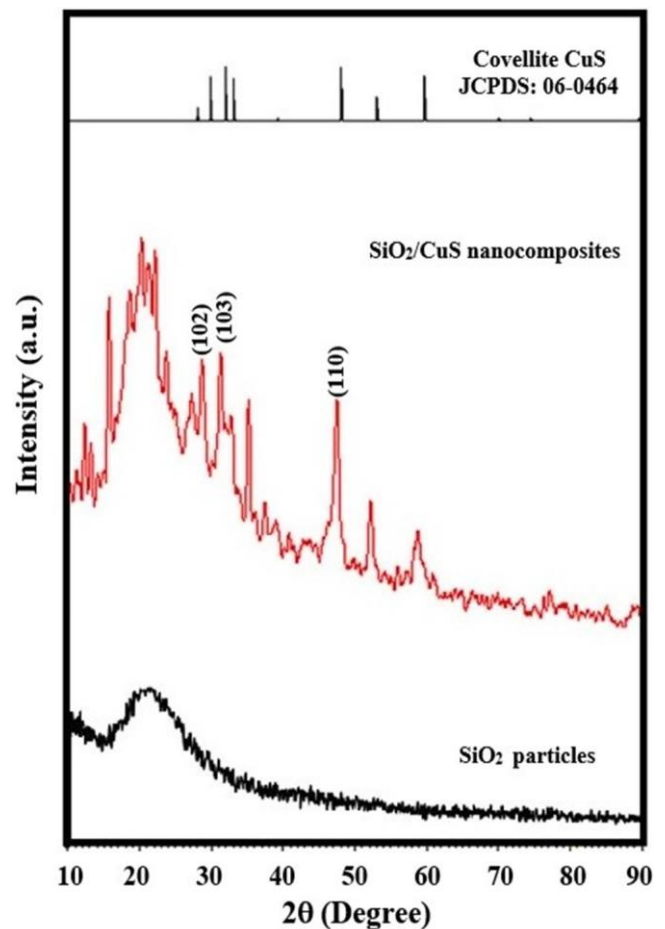
مربوط به حرکات کششی غیرپلی اتم‌های اکسیژن در گروه Si-OH و حرکات خمشی ضعیف پیوند H-O-H آب است. ارتعاشاتی که در عدد موج 2850 cm^{-1} و 2920 (ارتعاشات گروه دمی)، 1467 cm^{-1} (ارتعاش گروه راسی) ظاهر شده مربوط به ترکیب CTAB است. طیف FT-IR نانوجندسازه هسته - پوسته در شکل ۲ (ب) مشاهده می‌شود. با مقایسه طیف فروسرخ قرمز با تبدیل فوریه نانوجندسازه و سیلیس تغییراتی به وجود آمده است. مانند افزایش شدت بعضی از نوارهای جذبی و همچنین، تغییر محل آن‌ها که این تغییرات را می‌توان به مشارکت مس (II) سولفید نسبت داد. پس از تشکیل لایه‌ی مس (II) سولفید بر روی SiO_2 ، شدت ارتعاشات پیک‌های مشخص SiO_2 و CTAB کاهش یافته است. همچنین شدت ارتعاشات کششی پیوند N-CH کاهش یافته، اما شدت ارتعاشات پیوند N-H اندکی افزایش یافته است.



شکل ۲: طیف FT-IR نمونه‌ها: (الف) ذرات SiO_2 (ب) نانوجندسازه هسته SiO_2 - پوسته (CuS).

تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات SiO_2 در شکل ۳ (الف) مشاهده می‌شود. این تصویر نشان می‌دهد که پودر خالص سیلیس دارای ریخت شناسی کروی است. سطح این کره‌ها صاف است و اندازه‌ی قطر این کره‌ها به نسبت ۲۵۰ نانومتر است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوجندسازه در شکل ۳ (ب) ارائه شده است. در این تصویر، ترکیب نانوجندسازه به شکل ذرات کروی در ابعاد بسیار کوچک دیده می‌شوند. سطوح این کره‌ها به صافی سطوح ذرات کروی سیلیس ناست. اندازه این

و (۱۱۰) ترکیب مس (II) سولفید است. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات سنتز شده با الگوی پراش نمونه استاندارد (JCPDS:06-0464) می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب مس (II) سولفید به صورت ساختار هگزاگونال کوولیت سنتز شده است [۲۶]. افزون بر آن، پیک‌های پراش دیگری در این الگو مشاهده نمی‌شود که می‌تواند دلیلی بر خلوص نانو ساختار هسته - پوسته باشد. همچنین عرض پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) در الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات CuS می‌تواند دلیلی بر ضخامت بسیار باریک پوسته مس (II) سولفید باشد [۲۷].

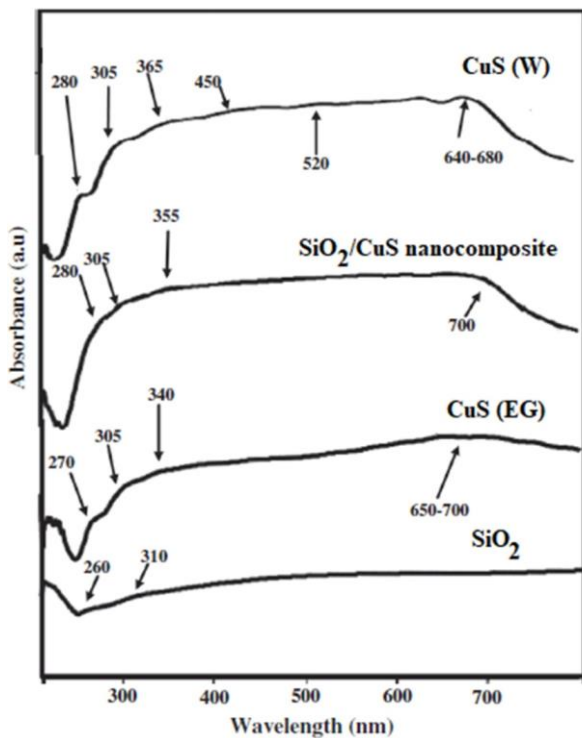


شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس ذرات SiO_2 ، نانوجندسازه هسته SiO_2 - پوسته (CuS) همراه با الگوی پراش نمونه استاندارد مس (II) سولفید.

طیف FT-IR ذرات SiO_2 در شکل ۲ (الف) مشاهده می‌شود. طیف فروسرخ با تبدیل فوریه ذرات سیلیس با طیف مراجع متفاوت مطابقت کامل دارد [۳۱]. این طیف، مشخصات ارتعاشات SiO_2 و CTAB را نشان می‌دهد. ارتعاشات مشاهده شده در $451, 785, 1057\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای Si-O، Si-O-Si، O-Si-O است. ارتعاشات مشاهده شده در 962 و 1694 cm^{-1}

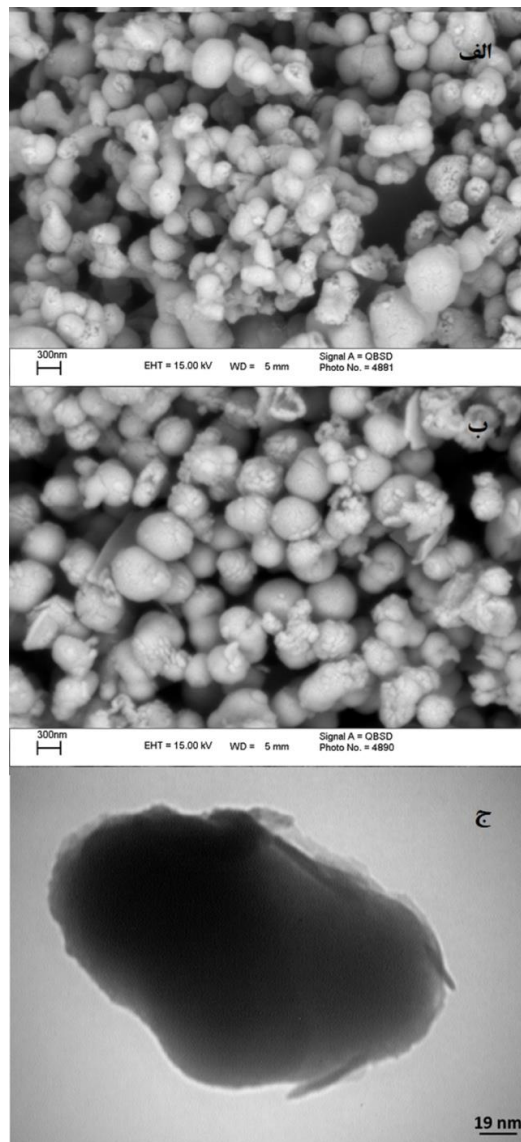
ذرات در حدود ۳۰۰ نانومتر تخمین زده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوجندسازه در شکل ۳ (ج) مشاهده می‌شود. این تصویر نشان دهنده‌ی ساخته شدن لایه‌ی مس (II) سولفید بر روی هسته سیلیس است. ضخامت این لایه در حدود ۶ تا ۱۵ نانومتر تخمین زده شد.

برای اطمینان از قابلیت هر ترکیب چندسازه برای تخریب نوری مواد شیمیایی آلی در گستره طیف نور مرئی نیاز به آنالیز طیف بازتابش انتشاری آن ترکیب است. شکل ۴ نشان می‌دهد که همه نمونه‌های CuS می‌توانند بعنوان یک فتوکاتالیست موثر تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار گیرند (لبه جذبی در ناحیه مرئی قرار دارد).



شکل ۴: طیف DRS نمونه‌های سنتز شده.

سیلیس پیک‌های کوچکی را در نواحی تقریبی ۲۶۰ و ۳۱۰ نانومتر نشان می‌دهد. این باندها به حالت انتقال بار اتم‌های چهاروجهی چارچوب سیلیس نسبت داده می‌شوند [۲۸]. یون‌های Cu^{2+} دارای ساختار الکترونی $3d^9$ هستند. در اثر میدان بلور ایجاد شده با لیگاندها، طیف انتقال بار d-d در ناحیه مرئی و یا فروسرخ قرمز نزدیک بوجود می‌آید که می‌توان آن را به دلیل تشکیل ساختار کوولیت CuS مرتبط دانست. همه نمونه‌های CuS جذب ضعیف پهنی را در ناحیه (۶۴۰-۸۰۰ nm) و (۲۷۰-۳۰۵ nm) نشان می‌دهند. این باندهای جذبی را می‌توان به فاز کوولیت مس (II) سولفید نسبت داد که به ترتیب به دلیل



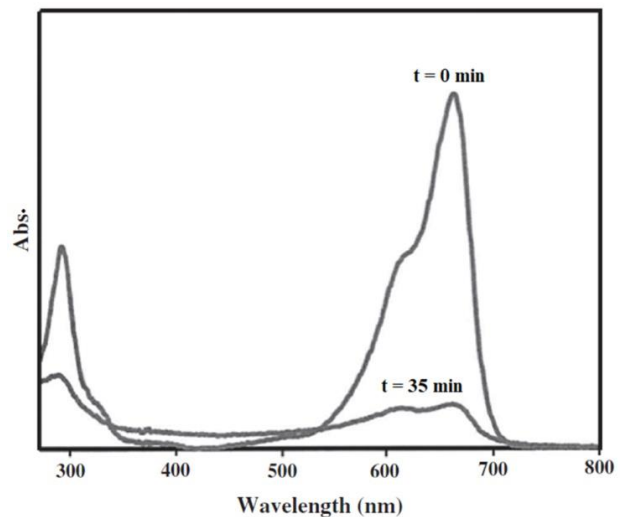
شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها: (الف) ذرات SiO_2 (ب) نانوجندسازه هسته (SiO_2) - پوسته (CuS) و (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوجندسازه (SiO_2) - پوسته (CuS).

در این معادلات X ، الکترونگاتیویته نیم‌رسانا است که به‌عنوان میانگین هندسی الکترونگاتیویته اتم‌های تشکیل دهنده نیمه‌رسانا تعریف شده است (برای ترکیب CuS برابر با $5/27 \text{ eV}$ می‌باشد). E^c انرژی الکترون‌های آزاد بر مقیاس هیدروژن است (حدود $4/5 \text{ eV}$). E_{VB} انرژی باند ظرفیت و E_g شکاف انرژی نیم‌رساناست (برای نانوذرات CuS برابر با $3/1 \text{ eV}$ است). E_{CB} انرژی باند هدایت است. با قرار دادن مقادیر فوق در معادلات ۱ و ۲ مقادیر انرژی باند هدایت (E_{CB}) و باند ظرفیت (E_{VB}) به ترتیب $2/78 \text{ eV}$ و $2/32 \text{ eV}$ محاسبه شد.

۳-۲- بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات CuS

فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات CuS هسته - پوسته با تخریب نوری رنگدانه متیلن بلو (شکل ۵) مورد بررسی قرار گرفت. پیش از تابش محلول رنگدانه و نانوذرات CuS به مدت ۴۰ دقیقه در تاریکی برای ایجاد حالت جذب تعادلی همزده و پس از آن با تابش نور مرئی ۹۶٪ رنگدانه تخریب و رنگ زدایی محلول مشاهده شد. افزون بر این، در ناحیه UV-Vis هیچ‌گونه نوار جذبی جدیدی ناشی از واکنش حدواسطها در هنگام فرایند تخریب مشاهده نشد. اثر نور مرئی و سیلیس خالص، $CuS (W)$ ، $CuS (EG)$ و نانوذرات CuS بر تخریب نوری متیلن بلو در شکل ۶ آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که در حضور نانوذرات CuS و تابش نور مرئی ۹۶٪ رنگدانه در مدت زمان ۳۵ دقیقه تخریب می‌شود. در حالیکه در همین شرایط در حضور $CuS (EG)$ و $CuS (W)$ به ترتیب ۳۰٪ و ۱۳٪ تخریب اتفاق می‌افتد. در همان شرایط آزمایش تخریب رنگدانه در غیاب ترکیب CuS ، ۲۱٪ و در غیاب نانوذرات هسته - پوسته ۲٪ اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که برای تخریب موثر رنگدانه متیلن بلو هم حضور فتوکاتالیست و هم تابش نور مرئی ضروری است.

اثر محدودیت کوانتومی ترکیب نسبت به حالت توده‌ای آن (که در ناحیه فرورسرخ قرمز دیده می‌شود) و طیف انتقال بار لیگاند به فلز است [۲۹-۳۲]. جذب ضعیف مشاهده شده در نمونه $CuS (W)$ در ناحیه 450 nm مربوط به فاز کالکوسیت Cu_2S است [۳۳، ۳۱ و ۲۹]. در نمونه $CuS (W)$ پیک پهن دیگری در ناحیه $500-600 \text{ nm}$ مشاهده می‌شود که به باند پلاسمون رزونانس مس مربوط است [۳۴-۳۶]. λ_{max} مشاهده شده در شکل ۵، در 340 ، 350 و 365 nm که به ترتیب به نمونه‌های $CuS (EG)$ ، نانوذرات هسته - پوسته و $CuS (W)$ اختصاص دارد ناشی از نوساختار CuS است. از روی λ_{max} باند جذبی، شکاف انرژی نانوساختارهای CuS سنتز شده به ترتیب $3/10$ ، $3/38$ و 3 محاسبه شد.



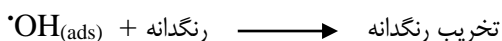
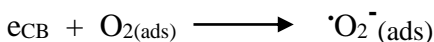
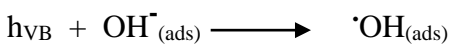
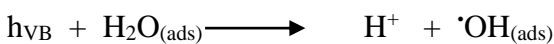
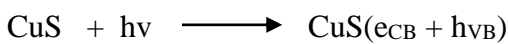
شکل ۵: تغییرات طیف جذبی رنگدانه متیلن بلو در طی فرایند فتوکاتالیستی در حضور $0/25 \text{ g L}^{-1}$ از نانوذرات CuS در غلظت $1/6 \text{ ppm}$ از رنگدانه در $\text{pH}=8$.

شکاف انرژی همه نمونه‌های سنتز شده از شکاف انرژی نمونه توده‌ای ($1/27 \text{ eV}$) [۳۷] بزرگ‌تر است که دلیل آن به اثر محدودیت کوانتومی ناشی از اندازه کوچک‌تر بلورهای مس (II) سولفید در نمونه‌های تهیه شده است. برای تعیین مقدار انرژی باند هدایت و باند ظرفیت نیم‌رسانا می‌توان از روابط زیر استفاده کرد:

$$E_{VB} = X - E^c + 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

بطور کلی انتظار می‌رود که الکترون‌های تولید شده با فوتون بوسیله اکسیژن محلول بدام افتاده و یون‌های سوپراکسید (O_2^-) و سایر گونه‌های اکسیژن فعال را تولید کنند. از طرف دیگر، پتانسیل باند ظرفیتی ($h\nu_{VB}$) بقدر کافی مثبت است که در سطح آن رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شود و پتانسیل باند هدایت (e_{CB}) بقدر کافی منفی است که موجب کاهش مولکول اکسیژن شود. رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش‌گرهای اکسنده قدرتمندی هستند که به آلاینده‌های آلی بر سطح و یا نزدیک به سطح نانوچندسازه حمله می‌کنند. این موجب می‌شود که اکسایش نوری رنگدانه طبق واکنش‌های زیر انجام شود [۳۹ و ۳۸]:

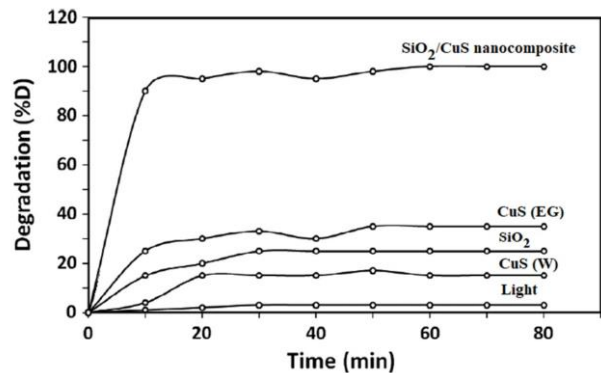


حفره‌ها می‌توانند با سایت‌های پایه بدام بیفتند و ظرفیت اکسایشی خود را از دست دهند زیرا سایت‌های اکسیژن چارچوب در ترکیب سیلیس بعنوان مراکز اهدا کننده الکترون عمل کرده و سطح سیلیس غنی از آن است. این ممکن است به دلیل توانایی هسته سیلیس در ارتقا فرایند انتقال فتوالکترون و در نتیجه افزایش جداسازی جفت‌های الکترون/حفره باشد. برای توضیح این مکانیسم نیاز به تحقیق بیشتری است.

۳-۲-۲-۲- بررسی عوامل متفاوت بر فعالیت فتوکاتالیستی

۳-۲-۲-۱- اثر مقدار نانوکاتالیست

به منظور تعیین مقدار مطلوب فتوکاتالیست همه آزمایش‌ها در $pH = 8$ با تغییر مقدار نانوکاتالیست از $0.5-1.5 \text{ L}^{-1}\text{g}$ انجام شد. با تغییر مقدار نانوکاتالیست مشاهده شد که مقدار مطلوب برای آزمایش 0.25 g L^{-1} است. افزایش مقدار فتوکاتالیست از $0.5 \text{ L}^{-1}\text{g}$ تا $1 \text{ L}^{-1}\text{g}$ موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود اما تفاوت چندانی در مقدار فعالیت مقدار $0.25 \text{ L}^{-1}\text{g}$ و $1 \text{ L}^{-1}\text{g}$ نانوکاتالیست دیده نمی‌شود. در مقادیر بالاتر از $1 \text{ L}^{-1}\text{g}$



شکل ۶: اثر نور مرئی و فتوکاتالیست‌های متفاوت بر تخریب فتوکاتالیستی رنگدانه متیلن بلو (مقدار نانوچندسازه 0.25 g L^{-1} ، $pH = 8$ و غلظت رنگدانه $1/6 \text{ ppm}$).

۳-۲-۱- مکانیسم واکنش

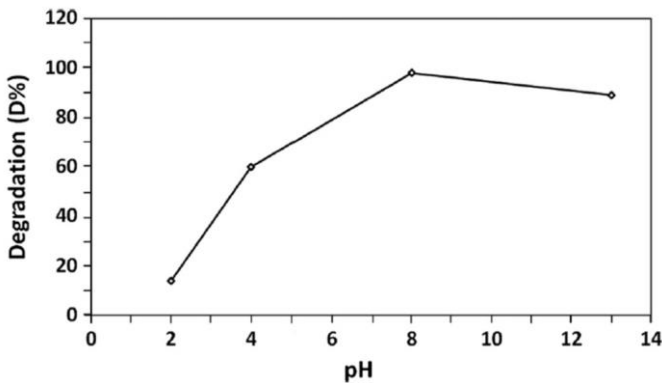
بر اساس نتایج واکنش، یک مکانیسم محتمل برای تخریب رنگدانه MB در شکل ۷ ارائه شده است.



شکل ۷: مسیر محتمل برای تخریب رنگدانه متیلن بلو.

این موضوع بخوبی اثبات شده است که جذب فوتون مساوی و یا بالاتر از نیم‌رسانا (3.1 eV برای CuS در نانوچندسازه) موجب جدایی بار می‌شود:





شکل ۸: نمودار تغییرات درصد تخریب محلول آبی رنگدانه نسبت به تغییرات pH (مقدار فتوکاتالیست 0.25 g L^{-1} و غلظت رنگدانه ppm $1/6$).

فعالیت فتوکاتالیستی کاهش یافت. مقدار زیادتر کاتالیست موجب کدر شدن محلول شده که در نتیجه نفوذ نور به داخل محلول کاهش یافته و در نهایت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نیز کمتر می‌شود.

۳-۲-۲-۳- اثر غلظت رنگدانه

به منظور تعیین مقدار مطلوب فتوکاتالیست همه آزمایش‌ها در $\text{pH} = 8$ با تغییر مقدار رنگدانه از $10-0.96 \text{ ppm}$ انجام شد. بازده تخریب رنگدانه با افزایش غلظت اولیه رنگدانه به بیش از $1/6 \text{ ppm}$ کاهش یافت. کاهش بازده تخریب با افزایش غلظت رنگدانه می‌تواند به دو دلیل باشد. با افزایش مقدار رنگدانه، بیشتر مولکول‌های رنگدانه روی سطح فتوکاتالیست جذب می‌شوند و سایت‌های فعال کاتالیست‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین، با افزایش فضای اشغال شده از سطح کاتالیست، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش خواهد یافت. همچنین، افزایش غلظت رنگدانه می‌تواند منجر به کاهش تعداد فتون‌هایی شود که به سطح کاتالیست می‌رسند. بیشتر نور بامولکول‌های رنگدانه جذب می‌شود و در نتیجه برانگیخته شدن ذرات فتوکاتالیست کاهش یافته و در نهایت بازده تخریب نیز کاهش می‌یابد [۴۰].

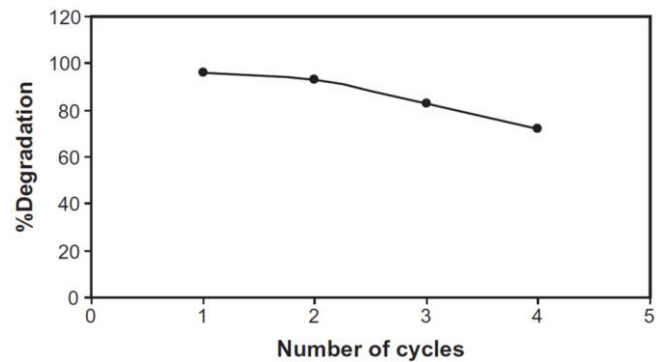
۳-۲-۲-۳- اثر pH

تخریب رنگدانه ($1/6 \text{ ppm}$) در گستره $\text{pH} = 1-13$ در حضور نانوجندسازه هسته - پوسته (0.25 g L^{-1}) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج برای مدت زمان تابش نور مرئی به مدت ۳۵ دقیقه در شکل ۸ ارائه شده است.

در حضور 0.25 g L^{-1} نانوکاتالیست و $\text{pH} = 8$ بازده تخریب رنگدانه ۹۶٪ بدست آمد. احتمالاً سطح فتوکاتالیست در محلول‌های اسیدی بار مثبت و در محلول‌های بازی بار منفی دارد. در نتیجه تعجب آور نیست که در محلول‌های بازی مولکول‌های رنگدانه (با بار مثبت) بر سطح کاتالیست بیشتر جذب شوند و بنابراین، درصد بازده تخریب رنگدانه افزایش یابد [۴۱]. در حضور نانوکاتالیست و در pH های بالای ۸ دمتیله و تخریب نوری رنگدانه متیلن بلو مشاهده می‌شود [۴۲]. یک pH پایین با یک سطح با بار مثبت همراه است که نمی‌تواند گروه‌های هیدروکسیل مورد نیاز برای تشکیل رادیکال هیدروکسیل را فراهم کند. از طرف دیگر، در pH بالاتر غلظت یون هیدروکسیل بیشتر است پس می‌توانند با حفره‌ها واکنش دهند و رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید شود [۴۳]. اما در pH بین ۸ و ۹ تخریب رنگدانه کاهش می‌یابد زیرا یون‌های هیدروکسیل با مولکول‌های رنگدانه در جذب بر سطح نانوکاتالیست رقابت می‌نمایند [۴۱]. همچنین، در pH های پایین جذب رنگدانه‌های کاتیونی بر روی سطح فتوکاتالیست کاهش می‌یابد که دلیل آن مثبت شدن سطح کاتالیست و ایجاد نیروی دافعه با رنگدانه کاتیونی است. بنابراین بازده تخریب در pH های اسیدی کاهش می‌یابد.

۳-۲-۳- مطالعات تکرارپذیری

شکل ۹ قابلیت دوباره استفاده شدن نانوجندسازه SiO_2/CuS را در طی چهار مرتبه تخریب نوری رنگدانه متیلن بلو نشان می‌دهد.



شکل ۹: تکرارپذیری نانوکاتالیست برای تخریب نوری رنگدانه متیلن بلو

ناحیه مرئی بوده و از اینرو جهت استفاده به عنوان فتوکاتالیست مطلوب است. مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی نانوجندسازه هسته (SiO_2) - پوسته (CuS) و نانوذرات متفاوت CuS در محلول آبی رنگدانه متیلن بلو تحت شرایط استفاده شده انجام گرفت. نتایج تجربی نشان داد که نانوجندسازه در تخریب رنگدانه نسبت به کاتالیست‌های دیگر در یک شرایط یکسان توانایی بیشتری دارد. مشاهدات در این تحقیق بخوبی اثبات کرد که برای رسیدن به بیشترین بازده تخریب باید عوامل مهمی مانند pH، مقدار فتوکاتالیست و غلظت رنگدانه را به طرز صحیحی انتخاب کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] P. Reiss, M. Protie`re, L. Li, "Core/shell semiconductor nanocrystals," *Small*, 5, 154-168, 2009.
- [2] Q. Zhang, I. Lee, J.B. Joo, F. Zaera, Y. Yin, "Core-shell nanostructured catalysts," *Accounts of Chemical Research*, 46, 1816-1824, 2012.
- [3] X.G. Peng, "Band gap and composition engineering on a nanocrystal (BCEN) in solution," *Accounts of Chemical Research*, 43, 1387-1395, 2010.
- [4] Y.C. Shang, P. Yang, W. Wang, Y. Wang, N. Niu, S. Gai, J. Lin, "Sol-gel preparation and characterization of uniform core-shell structured $\text{LaInO}_3:\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ phosphors," *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 837-844, 2011.
- [5] N. Ghows, M.H. Entezari, "Fast and easy synthesis of core-shell nanocrystal (CdS/TiO_2) at low temperature by micro-emulsion under ultrasound," *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 629-634, 2011.
- [6] B.P. Bastakoti, S. Guragain, S.I. Yusa, K. Nakashima, "Novel synthesis route for $\text{Ag}@\text{SiO}_2$

همه آزمایش‌ها تحت شرایط یکسان غلظت رنگدانه $1/6$ ppm، مقدار فتوکاتالیست 0.25 g L^{-1} ، $\text{pH} = 8$ ، مدت زمان تابش ۳۵ دقیقه و در دمای اتاق انجام گرفته است. پس از هر آزمایش غلظت رنگدانه به مقدار اولیه آن ($1/6$ ppm) تنظیم شد. در شکل ۹ در مقدار فعالیت نانوفتوکاتالیست در دو مرحله اول کاهش کوچک و تدریجی مشاهده می‌شود. کاهش فعالیت کاتالیست ممکن است مربوط به جذب گونه‌های حدواسط آلی بر روی سطح کاتالیست و کاهش مکان‌های فعال برای جذب رنگدانه‌ها باشد که موجب کاهش جذب و در نتیجه کاهش فعالیت می‌شود.

در طی مطالعات تکرارپذیری، نانوجندسازه پس از هر بار تکرار، ساتتریفوژ و خشک شد و در دمای 550°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت گرمادهی و مجدداً برای تخریب رنگدانه مورد استفاده قرار گرفت. مشاهده شد که سرعت تخریب در این حالت معادل با تخریب استفاده شده با کاتالیست تازه است. بنابراین گرمادهی برای کاتالیست استفاده شده امری ضروری است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات CuS با روش ساده‌ای به صورت لایه بر روی هسته سیلیس سنتز و شناسایی شد. محصول سنتز شده دارای شکاف انرژی $3/1 \text{ eV}$ است که قادر به جذب نور در

activated carbon: Roles of TiO₂ content and light intensity,” *Desalination*, 266, 40-45, 2011.

[15] A. Nezamzadeh-Ejhieh, M. Amiri, “CuO supported clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation of p-aminophenol,” *Powder Technology*, 235, 279-288, 2013.

[16] A. Nezamzadeh-Ejhieh, N. Moazzeni, “Sunlight photodecolorization of a mixture of methyl orange and bromocresol green by CuS incorporated in a clinoptilolite zeolite as a heterogeneous catalyst,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1433-1442, 2013.

[17] Sh. Sohrabnezhad, A. Rezaei, “Plasmonic photocatalyst system using Ag/AgBr/mordenite nanocrystal under visible light,” *Superlattices and Microstructures*, 55, 168-179, 2013.

[18] E. Godocikova, P. Balaz, J.M. Criado, C. Real, E. Gock, “Thermal behaviour of mechanochemically synthesized nanocrystalline CuS,” *Thermochimica Acta*, 440, 19-22, 2006.

[19] Ch. Tan, Y. Zhu, R. Lu, P. Xue, Ch. Bao, X. Liu, Z. Fei, Y. Zhao, “Synthesis of copper sulfide nanotube in the hydrogel system,” *Materials Chemistry and Physics*, 91, 44-47, 2005.

[20] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, “Synthesis of gold nanorods and nanowires by a microwave-polyol method,” *Materials Letters*, 58, 2326-2330, 2004.

[21] T.Y. Ding, M.S. Wang, S.P. Guo, G.C. Guo, J.S. Huang, “CuS nanoflowers prepared by a polyol route and their photocatalytic property,” *Materials Letters*, 62, 4529-4531, 2008.

[22] M.A. Yildirim, A. Ates, A. Astam, “Annealing and light effect on structural, optical and electrical properties of CuS, CuZnS and ZnS thin films grown by the SILAR method,” *Physica E*, 41, 1365-1372, 2009.

[23] Y.C. Zhang, T. Qiao, X.Y. Hu, J. Cryst, “A simple hydrothermal route to nanocrystalline CuS,” *Journal of Crystal Growth*, 268, 64-70, 2004.

core-shell nanoparticles *via* micelle template of double hydrophilic block copolymer,” *RSC Advances*, 2, 5938-5940, 2012.

[7] J. Ryu, C.B. Park, “Synthesis of diphenylalanine/polyaniline core/shell conducting nanowires by peptide self-assembly,” *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 4820-4823, 2009.

[8] M. Trejo, P. Santiago, H. Sobral, L. Rendon, U. Pal, “Synthesis and growth mechanism of one-dimensional Zn/ZnO core-shell nanostructures in low-temperature hydrothermal process,” *Crystal Growth & Design*, 9, 3024-3030, 2009.

[9] J. Zheng, Z.Q. Liu, X.S. Zhao, M. Liu, X. Liu, W. Chu, “One-step solvothermal synthesis of Fe₃O₄@C core-shell nanoparticles with tunable sizes,” *Nanotechnology*, 23, 165601, 2012.

[10] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. gostiano, “UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 60, 1-11, 2005.

[11] V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, S. Sikarwar, “Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions,” *Materials Science and Engineering: C*, 32, 12-17, 2012.

[12] A. Nezamzadeh-Ejhieh, Z. Shams-Ghahfarokhi, “Photodegradation of methyl green by nickel-dimethylglyoxime/ZSM-5 zeolite as a heterogeneous catalyst,” *Journal of Chemistry*, 2013, 11, 2012.

[13] M. Krissanasaeranee, S. Wongkasemjit, A.K. Cheetham, D. Eder, “Complex carbon nanotube-inorganic hybrid materials as next-generation photocatalysts,” *Chemical Physics Letters*, 496, 133-138, 2010.

[14] W. Zhang, Y. Li, C. Wang, P. Wang, “Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO₂-coated

of Chemical, Biological and Physical Sciences, 2, 2091, 2012.

[34] O. Akhavan, E. Ghaderi, "Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts," Surface and Coatings Technology, 205, 219-223, 2010.

[35] C.C. Trapalis, M. Kokkoris, G. Perdikakis, G. Kordas, "Study of antibacterial composite Cu/SiO₂ thin coatings," Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26, 1213-1218, 2003.

[36] M.J. Maclachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, N.P. Raju, J.E. Greedan, G.A. Ozin, L. Manners, "Superparamagnetic ceramic nanocomposites: Synthesis and pyrolysis of ring-opened poly(ferrocenylsilanes) inside periodic mesoporous silica," Journal of the American Chemical Society, 122, 3878-3891, 2000.

[37] S.K. Nath, P.K. Kalita, "Chemical synthesis of copper sulfide nanoparticles embedded in PVA matrix," Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2, 8, 2012.

[38] M.V. Phanikrishna, V. durgakumari, M. Subrahmanyam, "Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO₂/H-MOR composite systems," Journal of Hazardous Materials, 160, 568-575, 2008.

[39] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, "Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension," Applied Catalysis B: Environmental, 36, 75-85, 2002.

[40] C.C. Wang, C.k. Lee, M.D. Lyu, L.C. Juang, "Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters," Dyes and Pigments, 76, 817-824, 2008.

[41] W.Y. Wang, Y. Ku, "Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO₂ and Nafion-coated

[24] L. Gao, E. Wang, S. Lian, S. Kang, Y. Lan, D. Wu, "Microemulsion-directed synthesis of different CuS nanocrystals," Solid State Communications, 130, 309-312, 2004.

[25] Y. Kievsky, I. Sokolov, "Self-assembly of uniform nanoporous silica fibers," IEEE Transactions on Nanotechnology, 4, 490-494, 2005.

[26] J. Cha, D. Jung, "CuGaS₂ hollow spheres from Ga-CuS core-shell nanoparticles," Ultrasonics Sonochemistry, 21, 1194-1199, 2014.

[27] Zamin Q. Mamiyev, Narmina O. Balayeva, "Preparation and optical studies of PbS nanoparticles," Optical materials, 46, 522-525, 2015.

[28] K.M. Parida, D. Rath, "Surface characterization and catalytic evaluation of copper-promoted Al-MCM-41 toward hydroxylation of phenol," Journal of Colloid and Interface Science, 340, 209-217, 2009.

[29] Sh. Sohrabnezhad, A. Valipour, "Synthesis of Cu/CuO nanoparticles in mesoporous material by solid state reaction," Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 114, 298-302, 2013.

[30] H.T. Boey, W.L. Tan, N.H.H. Abu Bakar, M. Abu Bakar, J. Ismail, "Formation and morphology of colloidal chitosan-stabilized copper sulfides," Journal of Physical Science, 18, 87-101, 2007.

[31] E.J. Silvester, F. Grieser, B.A. Seton, T.W. Healy, "Spectroscopic studies on copper sulfide sols," Langmuir, 7, 2917-2922, 1991.

[32] M.D. Regulacio, Ch. Ye, S.H. Lim, M. Bosman, L. Polavarapu, W.L. Koh, J. Zhang, Q.-H. Xu, M.-Y. Han, "One-pot synthesis of Cu_{1-x}S-CdS and Cu_{1-x}S-Zn_xS nanodisk heterostructures," Journal of the American Chemical Society, 133, 2052-2055, 2011.

[33] R. Saikia, P.K. kalita, P. Datta, "Effect of green growth mechanism on structural and optical properties of Cu²⁺ S nanostructures," Journal

TiO₂,” Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 302, 261-268, 2007.

[42] Sh. Sohrabnezhad, A. Pourahmad, R. Rakhshae, A. Radaee, Heidarian, “Catalytic reduction of methylene blue by sulfide ions in the presence of nanoAlMCM-41 material,” Superlattices and Microstructures, 47, 411-421, 2010.

[43] Y. Li, J. Hu, G. Liu, G. Zhang, H. Zou, J. Shi, “Amylose-directed synthesis of CuS composite nanowires and microspheres,” Carbohydrate Polymers, 92, 555-563, 2013.



Preparation and photocatalytic study of SiO₂/CuS core-shell nanomaterial for degradation of methylene blue dye

B. Azari¹, A. Pourahmad^{1,*}, B. Sadeghi², M. Mokhtary¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran

Abstract: In this work, core (SiO₂) –shell (CuS) nanostructures have been developed using a simple wet chemical route. X-ray diffraction analysis (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), EDS and fourier transform infrared (FT-IR) were used to characterize the products. The morphological studies revealed the uniformity in size distribution with core size of 250 nm and shell thickness of 7.5-17 nm. The structural studies indicate hexagonal structure of covellite (CuS) shell with no other trace for impurities in the crystal structure. This CuS layer exhibits the band gap energy of 3.1 eV, due to quantum confinement and numerous defects presence. Photocatalytic activity of nanocomposites was studied for degradation of Methylene Blue (MB) under visible light. Several parameters were examined, catalyst amount (0.1–1 g L⁻¹), pH (1–13) and initial concentration of MB (0.96–10 ppm). The extent of degradation was estimated from the residual concentration by spectrophotometrically.

Keywords: Nanocomposite, CuS, Photocatalyst, Nanoparticle, Dye.