

تخریب آلاینده های زیست محیطی و تولید سوخت هیدروژن با استفاده از مواد نیم رسانای نانوکامپوزیتی کارآمد

مجید غنیمتی^{۱*}، محسن لشگری^{۱**}، سپیده ناصری مغانلو^۱

^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

*Email: m.ghanimaty@iasbs.ac.ir

**Email: Lashgari@iasbs.ac.ir

چکیده

تولید پایدار سوخت هیدروژن و تخریب آلاینده های زیست محیطی با استفاده از منابع پاک و تجدیدپذیر انرژی جزو اهداف مهم پژوهشگران محیط زیست در جوامع پیشرفته است. برای این منظور سنتز انرژی مواد نیم رسانا و انجام فرایندهای فوتوردکسی نقش کلیدی داشته و با استفاده از آن می توان مواد خطرناک را حذف و سوخت پاک هیدروژنی تولید نمود. در این پروژه، ترکیب نانوساختار CoMn_2O_4 سنتز و برای تولید نوری هیدروژن از طریق شکافت محلول قلیایی H_2S و تخریب نورکاتالیزوری آلاینده ی رنگ متیلن بلو مورد استفاده قرار گرفت. بررسی ها نشان داد فوتوکاتالیست سنتزی، نیم رسانای نوع p بوده و از توانایی لازم برای تخریب آلاینده و تولید هیدروژن برخوردار است. برای بهبود رفتار فوتوکاتالیست، نانولوله کربنی (CNT) به ماده نیم رسانا اضافه و نانوکامپوزیت $\text{CNT}/\text{CoMn}_2\text{O}_4$ تهیه شد. آنالیزها مشخص نمود حضور نانولوله کربنی از طریق افزایش مساحت سطح فوتوکاتالیست، کند نمودن فرایند باز ترکیب الکترون-حفره و افزایش جذب فوتون، راندمان رنگ زدایی و تولید هیدروژن را به میزان قابل توجهی تقویت می نماید. راندمان تخریب رنگ ۹۱ درصد و سرعت آزادسازی هیدروژن ۱۳۱۴ میکرو مول بر ساعت اندازه گیری شد که بیانگر آن است انرژی ماده ی نانوکامپوزیتی سنتز شده در پروژه حاضر از فعالیت فوتوکاتالیستی بالا برای حذف آلاینده و تولید سوخت هیدروژن برخوردار است.

واژگان کلیدی: فوتوتخریب آلاینده ی زیست محیطی، تولید هیدروژن، نانوکامپوزیت نیم رسانا، فوتوکاتالیست $\text{CNT}/\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ، حذف رنگ متیلن بلو

مقدمه

با رشد صنعتی، اقتصادی و جمعیتی، تامین منابع انرژی پایدار و کاهش آلاینده‌های زیست محیطی به یک چالش جدی بشر در قرن حاضر تبدیل شده است. از جمله آلاینده‌های مهم زیست محیطی می‌توان به CO_2 ، H_2S ، NO_x و رنگ‌های آلی اشاره کرد. در میان این آلاینده‌های خطرناک ذکر شده، رنگ‌های آلی و هیدروژن سولفید (H_2S) با توجه به میزان انتشار و خطرات ناشی از آن بعنوان مهم‌ترین منابع آلاینده زیست محیطی محسوب می‌شوند. سالیانه بیش از ۷۰۰ هزار تن رنگ در جهان تولید و مصرف می‌شود. این رنگ‌های تولید شده در صنایع مختلف نساجی، غذایی، دارویی، مواد آرایشی، چرم و کاغذ مصرف می‌شوند که با توجه به رشد اقتصادی و نیاز روزافزون به محصولات این صنایع، میزان تولید و مصرف این رنگ‌ها به طرز چشمگیری در حال افزایش است [۷-۱۱]. در فرایندهای صنعتی به علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های رنگی بر روی الیاف و نیز عدم کارایی این واحدها ۱۰ تا ۵۰ درصد از رنگ‌های مصرفی بصورت پساب صنعتی وارد محیط زیست می‌شود. بعنوان مثال به ازای هر کیلو گرم رنگ مصرفی در صنایع نساجی ۱۰۰ لیتر پساب صنعتی تولید می‌شود که با توجه به مصرف بیش از ۲۰۰ هزار تن رنگ در این صنعت رقم قابل توجهی (2×10^{10} لیتر) پساب آلوده به مواد مضر رنگی وارد محیط می‌شود [۸]. هیدروژن سولفید از دیگر منابع آلاینده و فوق‌العاده سمی بوده که سالیانه بیش از ۱۰ میلیون تن از آن طی فرایندهای طبیعی و صنعتی مختلف تولید و بخش اعظم آن در محیط زیست رها می‌شود. انتشار این گونه-ی فوق‌العاده آلاینده و خطرناک، اثرات زیان‌باری بر طبیعت و موجودات زنده دارد [۹-۱۰]. علاوه بر تولید و انتشار H_2S به شکل گاز، این گونه به شکل پساب سولفیدی (حاوی ۱۵ تا ۲۰ درصد مواد سولفیدی) حین فرایند استحصال گوگرد بروش کلاوس در صنایع نفت/گاز/پتروشیمی بعنوان محصول جانبی وارد طبیعت می‌شود [۱۱-۱۲]. رنگ‌های آزو (بعنوان مثال: متیلن بلو) عمدتاً جزو آلاینده‌های زیست تخریب‌ناپذیر بوده و راهکارهای موجود برای حذف و تخریب این مواد یا دارای بازده پایین و هزینه بالا بوده یا بدون تخریب این مواد

مضر، صرفاً از طریق فرایند جذب این آلاینده‌های زیست محیطی را از یک فاز (مایع یا گاز) به فاز دیگر (جامد یا مایع) منتقل می‌کند [۲ و ۱۴-۱۳]. تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها و تولید هیدروژن از راهکارهای سبز و کارآمد برای حفظ محیط زیست و تولید سوخت محسوب می‌شود. اساس این استراتژی نوین، استفاده از نور خورشید و ترکیبات فوتوکاتالیستی نیم‌رسانا است [۱۵]. در طراحی و ساخت یک فوتوکاتالیست کارآمد توجه به استفاده از عناصر فراوان، ارزان قیمت، سازگار با محیط زیست، دارای برهم‌کنش خوب با واکنشگر، پایدار و دارای شکاف نوری/پتانسیل‌های نوار هدایت و ظرفیت مناسب جهت واکنش‌های ردوکس (مد نظر) حائز اهمیت است. [۲۲-۱۶]. توجه به موارد مذکور می‌تواند به تولید و سنتز مواد فوتوکاتالیستی کارآمد و در عین حال مقرون به صرفه و قابل استفاده در مقیاس وسیع منجر شود. در میان فوتوکاتالیست‌های معرفی شده، اکسیدهای نانوساختار فلزات واسطه به دلیل داشتن مزایایی هم‌چون پایداری بالا در محیط واکنش و دارا بودن خواص کاتالیزوری، مغناطیسی و الکترونیکی منحصر بفرد، بشدت مورد توجه بوده است [۲۳]. CoMn_2O_4 یکی از پرکاربردترین و مطرح‌ترین اکسیدهای فلزی بوده که بطور گسترده در کاربردهای مختلفی نظیر تخریب آلاینده‌ها، تولید و ذخیره انرژی، ابر خازن‌ها و واکنش‌های تولید اکسیژن (OER and ORR) مورد استفاده قرار گرفته است. این نیم‌رسانای نوع p، دارای شکاف نوری باریک (تقریباً ۱/۷)، قیمت پایین، فراوانی بالا، سازگاری با محیط زیست (غیر سمی)، جذب خوب در ناحیه مرئی و موقعیت نوار هدایت/ظرفیت مناسب جهت تولید هیدروژن و تخریب آلاینده‌های آلی است [۲۴-۲۵]. هم‌چنین اجزای سازنده این نیم‌رسانا (کاتیون‌های کبالت و منگنز) دارای برهم‌کنش قوی با ترکیبات سولفیدی است [۱۵ و ۲۰]. با این حال فعالیت فوتوکاتالیستی و بازده این ترکیب به دلیل بازترکیب بالای الکترون-حفره‌های فوتوتولید شده (جدایش ضعیف بار) پایین است [۲۳-۲۵]. یکی از راهکارهای موجود جهت کاهش بازترکیب الکترون/حفره و در نتیجه افزایش راندمان فوتوکاتالیست، ساخت ترکیبات نانوکامپوزیتی از

روش‌های خصیصه‌یابی فوتوکاتالیست

ساختار بلورشناسی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از فن‌آوری پراش پرتو ایکس توسط دستگاه فیلیپس با پرتو $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5\text{\AA}$) تعیین گردید. طیف فرابنفش- مرئی بازتاب نفوذی نیم‌رساناهای سنتزی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Varian Cary5e ثبت شد. منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن و آزمایشات تخلخل‌سنجی در دمای ۷۷ درجه کلین توسط دستگاه (BELSORB max-BEL) انجام شد. میزان نشر (بازترکیب) نیم‌رساناها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فلوئورسانس Cary Eclipse (طول موج تحریک ۳۵۰ نانومتر) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین مورفولوژی و ساختار میکروسکوپی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (دستگاه Mira3-XMU) بررسی شد. برای ترسیم منحنی مات-شائکی از یک سیستم سه الکترودی شامل Pt-foil (2.5 cm^2)، فوتوالکترود ساخته شده از نیم‌رسانا به روش دکتر بلید [۲۰] و الکترود نقره/نقره کلرید به ترتیب بعنوان الکترودهای کمکی، کار و مرجع در الکترولیت ۰/۵ مولار سدیم سولفید (محلول واکنش، pH=۱۱) با استفاده از دستگاه Ivium/Vertex استفاده شد. طیف فرابنفش-مرئی محلول‌های رنگی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis مدل Pharmatic Biotech Ultrospect ۴۰۰۰ تهیه گردید.

فوتوتخریب آلاینده‌ها

واکنش‌های تخریب نوری آلاینده‌ها درون سل دو جداره دست ساز با حجم ۵۰ میلی‌لیتر و تحت تابش لامپ زنون با شدت ۱۰۰ میلی وات بر سانتی‌متر مربع انجام شد. جهت انجام واکنش فوتوتخریب محلول رنگی، به ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ (حاوی ۱۰ میلی گرم بر لیتر متیلن بلو) مقدار ۵۰ میلی- گرم فوتوکاتالیست افزوده شد و مخلوط به واکنش‌گاه منتقل گردید. به منظور برقراری تعادل جذب-واجذب این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط تاریکی همزده شد [۳۲-۳۳]. برای بررسی میزان عملکرد فوتوکاتالیست‌های سنتزی هر ۱۰ دقیقه یکبار مقداری نمونه از محلول واکنش تحت تابش خارج

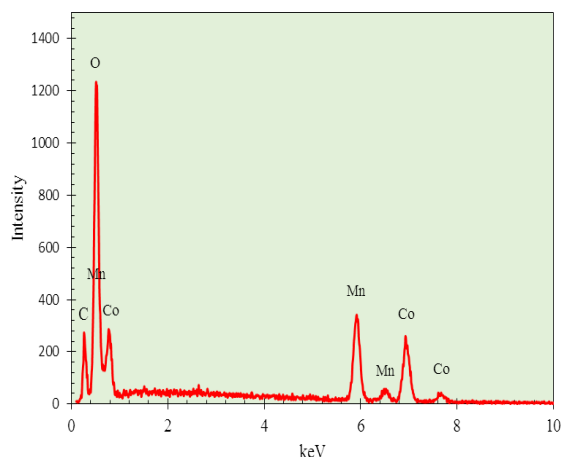
فوتوکاتالیست مربوطه است [۲۴ و ۱۵]. در این راستا و باهدف بهره‌مندی از مزایای نانولوله کربنی هم‌چون افزایش مساحت سطح فوتوکاتالیست، جذب واکنشگرها، افزایش جذب فوتون، تسهیل فرایند انتقال الکترون/جدایش بهتر الکترون-حفره از این ترکیب برای بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی و ساخت کامپوزیت استفاده شد [۲۶-۲۷] و ترکیب نانوکامپوزیتی CNT/CoMn₂O₄ به روش هیدروترمال سنتز گردید و در فرایندهای تخریب رنگ و فوتوشکافت محلول قلیایی H₂S با هدف تولید هیدروژن با بازده بالا مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

سنتز فوتوکاتالیست

برای سنتز ترکیبات CoMn₂O₄ و CNT/CoMn₂O₄ از روش هیدروترمال استفاده شد [۲۸-۲۹]. بدین منظور برای سنتز ترکیب CoMn₂O₄ ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۵ میلی‌مول کبالت نیترات Co(NO₃)₂.6H₂O ساخت شرکت فلوکا با درجه خلوص ۹۸٪ و ۱۰ میلی‌مول منگنز نیترات Mn(NO₃)₂.4H₂O ساخت شرکت فلوکا با درجه خلوص ۹۸٪ تهیه شد سپس همراه با هم‌زدن قطره قطره محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار تا رسیدن به pH=۱۱ به آن اضافه شد. در ادامه مخلوط بدست آمده به اتوکلاو منتقل شده و در دمای ۱۶۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت گرما داده شد. در پایان رسوب بدست آمده پس از چند بار شستشو با آب مقطر در دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس به- مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله کربنی، فرایند سنتز در حضور مقدار مناسب نانولوله کربنی (۳ درصد وزنی [۳۱-۳۰]) انجام شد. برای این منظور ۵۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی نانولوله کربنی (MWCNT) با ابعاد قطر داخلی ۵ تا ۱۰ نانومتر و قطر خارجی ۱۰ تا ۲۰ نانومتر؛ محصول شرکت نوترینو) پیش آماده سازی شد [۳۰] و به مخلوط بدست آمده، ۵ میلی‌مول کبالت نیترات و ۱۰ میلی‌مول منگنز نیترات افزوده و مراحل بیان شده برای سنتز ترکیب پایه دنبال شد.

حضور اجزای فوتوکاتالیستی و عناصر سازنده آن‌ها همچنین توسط آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس بر اساس تفکیک انرژی (EDS/EDX) مورد تایید قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در جدول ۱ و شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲- نمودار طیف سنجی اشعه ایکس بر اساس تفکیک انرژی (EDS) فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی مورد استفاده در این کار.

جدول ۱: نتایج آنالیز EDS نیم‌رساناهای سنتز شده بر حسب درصد وزنی (Wt.%).

نیم‌رسانا	Co	Mn	C	O
CoMn ₂ O ₄	۲۰/۵۷	۴۱/۳۷	-	۳۸/۰۶
CNT/CoMn ₂ O ₄	۱۹/۸۶	۳۹/۶۱	۲/۷۲	۳۷/۸۱

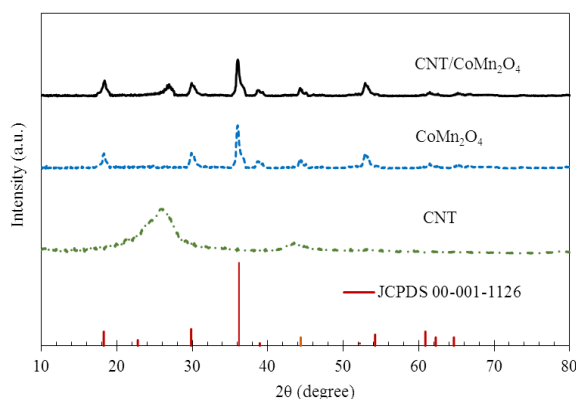
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM) فوتوکاتالیست CoMn₂O₄ و ترکیب نانوکامپوزیتی CNT/CoMn₂O₄ سنتز شده از آن در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیبات سنتزی نانوساختار بوده و ترکیب کبالت منگنز اکسید سنتز شده (شکل ۳ الف) از یکسری نانو صفحات و نانوذرات چندوجهی تشکیل شده است. اثر اضافه شدن نانولوله کربنی و تشکیل نانوکامپوزیت CNT/CoMn₂O₄ در شکل ۳ ب مشاهده می‌شود. حضور نانولوله‌های کربنی در این کامپوزیت مشهود بوده و شکل ۳ ب نشان می‌دهد ترکیب نانوکامپوزیتی سنتز شده از یک ساختار هیبریدی متشکل از فوتوکاتالیست CoMn₂O₄ و نانولوله کربنی برخوردار است.

گردید و پس از سانتریفیوژ، طیف فرابنفش-مرئی آن بدست آمد. برای انجام واکنش فوتوشکافت محلول H₂S، به ۵۰ میلی لیتر محلول نیم مولار NaOH گاز H₂S (با رعایت نکات ایمنی کار با گازهای خطرناک) دمیده شد تا محلول از هیدروژن سولفید اشباع شود. از آنجائی که بیشترین میزان آزادسازی هیدروژن طبق گزارشات قبلی در pH یازده (در این pH میزان بی سولفید بیشینه است) رخ می‌دهد لذا pH محلول در عدد یازده تنظیم شد. اندازه‌گیری گاز هیدروژن آزاد شده به روش حجم‌سنجی طبق گزارشات قبلی انجام شد [۱۰].

بحث و نتیجه‌گیری

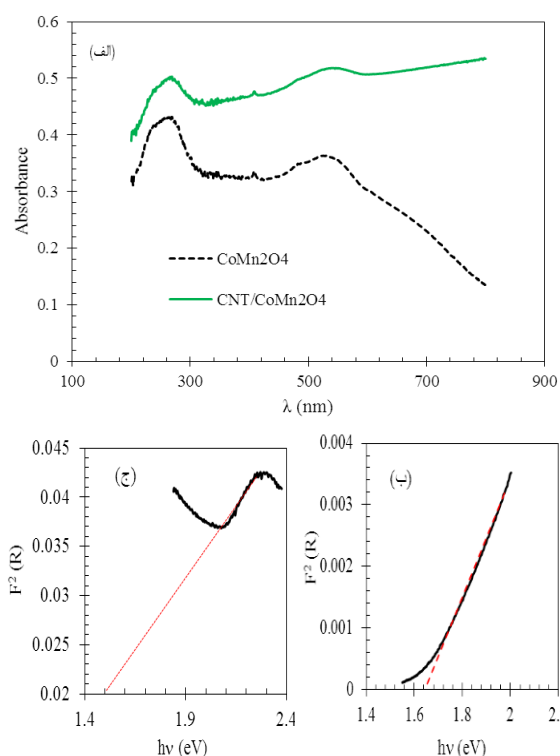
خصیصه‌یابی فوتوکاتالیست

الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله کربنی، کبالت منگنز اکسید (CoMn₂O₄) و ترکیب نانوکامپوزیتی سنتز شده از آن‌ها در شکل ۱ آورده شده است. پیک‌های مشاهده شده برای CoMn₂O₄ با رفرنس JCPDS No. 00-001-1126 و پیک‌های گزارش شده در مقالات مطابقت داشته که نشان‌دهنده‌ی ساختار اسپینل (spinel) برای این ترکیب است [۳۴]. در الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی CNT علاوه بر پیک‌های مربوط به ترکیب CoMn₂O₄ پیک‌های مربوط به نانو لوله کربنی (CNT) نیز مشاهده می‌شود که این امر گواهی بر سنتز ترکیب نانوکامپوزیتی CNT/CoMn₂O₄ است. با استفاده از پهنای پیک در نصف شدت بیشینه و فرمول دبای شرر اندازه ذرات ۱۸ نانومتر بصورت تخمینی بدست آمد [۳۵].

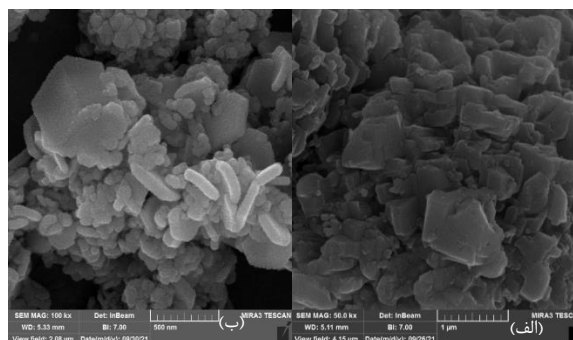


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس فوتوکاتالیست‌های سنتزی.

طیف بازتابی نفوذی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۵ الف آورده شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد تمامی فوتوکاتالیست‌ها از جذب خوب در گستره وسیعی از ناحیه طیفی برخوردار هستند. با افزودن نانولوله کربنی شدت جذب در ناحیه مرئی بصورت قابل توجهی افزایش یافته و جابجایی به سمت طول موج‌های بلندتر (انرژی‌های کمتر) اتفاق می‌افتد. با استفاده از داده‌های جذب به روش کوپلکا-مانک [۳۵] شکاف نواری ۱/۶۶ و ۱/۵۶ الکترون ولت به ترتیب برای نیم‌رساناهای CoMn_2O_4 و $\text{CNT/CoMn}_2\text{O}_4$ بدست آمد (شکل ۵ ب و ج).



شکل ۵- طیف فرابنفش-مرئی نمونه‌های سنتز شده (الف) و منحنی‌های کوپلکا مانک حاصل از آن (ب) CoMn_2O_4 و (ج) ترکیب نانوکامپوزیتی $\text{CNT/CoMn}_2\text{O}_4$ علاوه بر داشتن مساحت سطح بالا و جذب خوب فوتون در بخش وسیعی از طیف نور تابشی، یک فوتوکاتالیست کارآمد می‌بایستی از باز ترکیب الکترون-حفره پایینی نیز برخوردار باشد. این موضوع با استفاده از مطالعات نشر فوتولومینسانس (شکل ۶) مورد بررسی قرار گرفت [۲۰]. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد ترکیب پایه CoMn_2O_4 میزان نشر فوتولومینسانس بالایی را داشته و پیک‌های نشر مشاهده شده

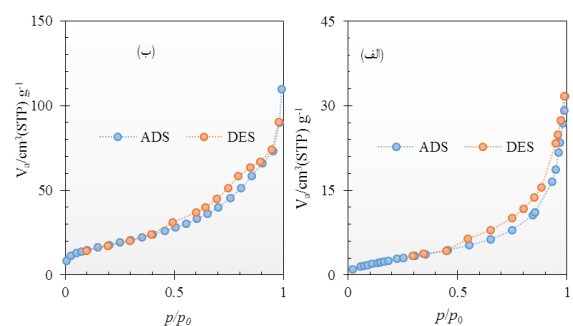


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM) نمونه‌های سنتزی

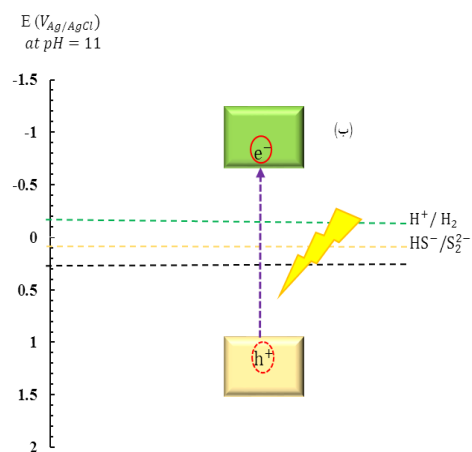
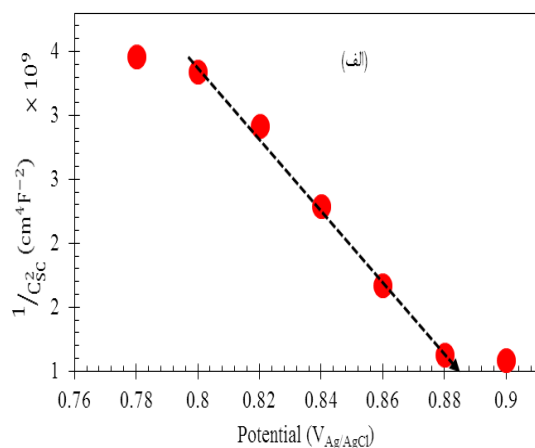
از آنجایی که مساحت سطح فوتوکاتالیست، در عملکرد آن نقش مهمی ایفا می‌کند، بررسی‌های BET و آنالیز تخلخل-سنجی بر روی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده انجام شد که نتایج آن در شکل ۴ و جدول ۲ آورده شده است. نتایج این آنالیز نشان داد ترکیبات سنتز شده از نوع مزوحفره (قطر حفره‌ها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) بوده که این موضوع به صورت لوپ تأخیری در نمودارهای همدمای جذب/واجذب نیز (شکل ۴ الف و ب) مشاهده می‌شود. [۳۵]. با افزودن نانولوله کربنی به ترکیب پایه و ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی مساحت سطح فوتوکاتالیست به مقدار چشمگیری افزایش یافته که این امر می‌تواند به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی آن منجر شود.

جدول ۲: نتایج حاصل از آنالیز BET برای ترکیبات سنتز شده.

فوتوکاتالیست	مساحت سطح (m^2g^{-1})	قطر متوسط حفره‌ها (nm)
CoMn_2O_4	۱۱/۰۶	۱۷/۱۳
$\text{CNT/CoMn}_2\text{O}_4$	۵۸/۶۴	۱۰/۲۲



شکل ۴- همدمای جذب/واجذب نمونه‌های سنتزی (الف) CoMn_2O_4 و (ب) $\text{CNT/CoMn}_2\text{O}_4$.

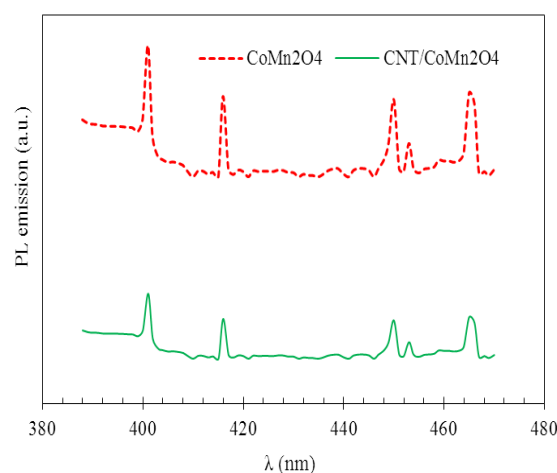


شکل ۷- نمودار مات-شاتکی (الف) و نمودار انرژی فوتوکاتالیست CoMn₂O₄ (ب) سنتز شده

عملکرد فوتوکاتالیست در فوتوتخریب آلاینده‌ها و تولید هیدروژن

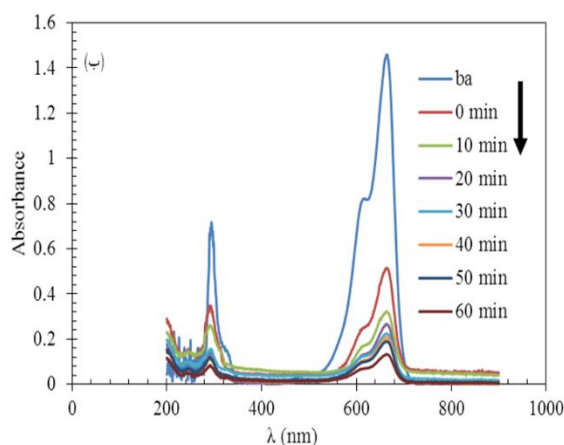
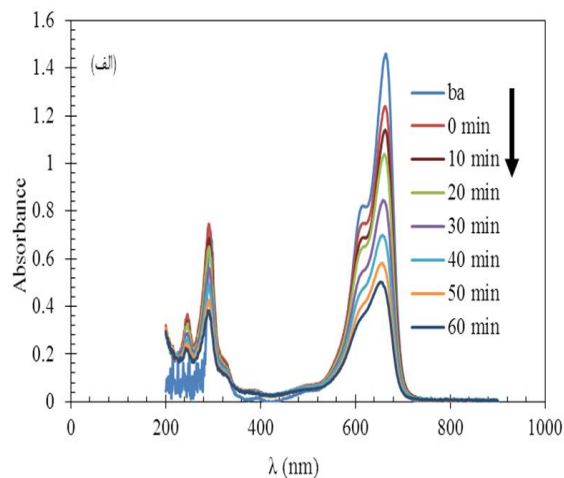
میزان هیدروژن آزاد شده از واکنش فوتوشکافت محیط حاوی H₂S با استفاده از فوتوکاتالیست‌های سنتزی در شکل ۸ آورده شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد ترکیب پایه CoMn₂O₄ سنتز شده توانایی فوتوشکافت محیط حاوی هیدروژن سولفید را دارا بوده که این امر قبلاً با ترسیم نمودار انرژی پیش‌بینی شده بود. سرعت آزادسازی هیدروژن توسط این ترکیب ۵۵۷ میکرو مول بر ساعت به ازای ۰/۲ گرم فوتوکاتالیست بدست آمد. همچنین بررسی شکل ۸ نشان می‌دهد اضافه شدن نانولوله کربنی به ترکیب پایه نه تنها

در حوالی ۴۰۰، ۴۱۶، ۴۵۰، ۴۵۳، ۴۶۵ نانومتر بعنوان پیک-های نشر شناخته شده برای این ترکیب گزارش شده است [۲۳، ۳۶]. با افزودن نانو لوله کربنی و ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی فرایند جدایش بار بهبود یافته و میزان نشر به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. که این امر می‌تواند باعث افزایش بازده فوتوکاتالیستی گردد. بهبود فرایند جدایش بار با اضافه شدن نانولوله کربنی به ترکیب کامپوزیتی را می‌توان به تسهیل انتقال الکترون/حفره توسط این هادی الکترونی مربوط دانست [۲۷].



شکل ۶- طیف فوتولومینسانس فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در کار حاضر نمودار مات شاتکی کبالت منگنز اکسید سنتز شده در شکل ۷ (الف) آورده شده است. همان‌طور که این منحنی نشان می‌دهد نیم‌رسانای سنتز شده از نوع p (دارای شیب منفی) بوده و با استفاده از این نمودار پتانسیل نوار مسطح ۰/۸۹ ولت نسبت به الکتروود نقره/نقره کلرید بدست آمد. بر اساس مقادیر بدست آمده برای پتانسیل نوار مسطح و شکاف نواری (روش کوبلکا-مانک)، مقدار پتانسیل نوار هدایت و نوار ظرفیت به ترتیب ۰/۶۷- و ۰/۹۹- ولت نسبت به Ag/AgCl محاسبه شده و بر اساس آن نمودار انرژی ترسیم گردید (شکل ۷ ب). این شکل نشان می‌دهد ترازهای هدایت و ظرفیت مربوط به نیم‌رسانای پایه از سطح انرژی مناسبی برخوردار بوده و این نیم‌رسانا توانایی احیای پروتون (تولید هیدروژن) و اکسایش بی‌سولفید را دارا است.

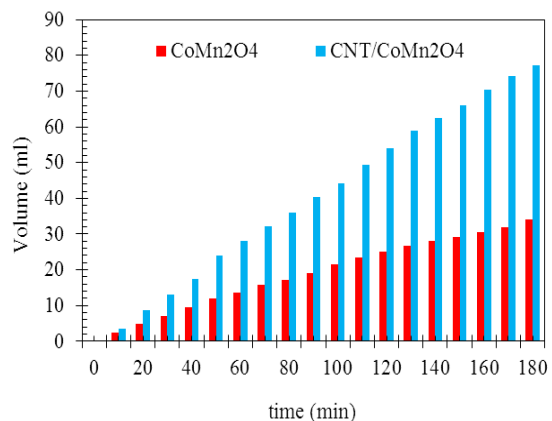
از تخریب محلول حاوی H_2S ، کاهش نشر PL، افزایش مساحت سطح، تقویت جذب فوتون در بخش وسیعی از طیف مرئی-فرابنفش [مطابقت داشته و قابل پیش‌بینی بود.



بحث و نتیجه‌گیری

در کار حاضر با استفاده از مواد ارزان و دوستدار محیط زیست، ترکیب نانوساختار $CoMn_2O_4$ (نیم‌رسانای نوع p) به روش هیدروترمال سنتز شد و برای انجام فرایندهای تخریب فوتوکاتالیتیکی رنگ متیلن بلو و فوتوشکافت H_2S و تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت. بررسی‌های XRD (دبای شرر) و آنالیزهای BET و SEM نشان داد ترکیب سنتز شده متشکل از نانوصفحات و نانوذرات چند وجهی با توزیع یکنواخت و ابعاد متوسط ۱۸ نانومتر بوده و دارای ساختار مزومتخلخل با مساحت سطح ۱۱/۰۶ متر مربع بر گرم است. ترسیم نمودار انرژی نشان داد فوتوکاتالیست مورد استفاده از

سطح فوتوکاتالیست کامپوزیتی را افزایش می‌دهد بلکه میزان جذب فوتون در ناحیه مرئی را تقویت نموده و با کاهش فرایند بازترکیب می‌تواند تولید هیدروژن را به میزان قابل توجهی افزایش دهد.



شکل ۸- میزان آزادسازی هیدروژن از طریق فوتوشکافت محلول قلیایی اشباع از هیدروژن سولفید در حضور فوتوکاتالیست‌های سنتز شده تحت تابش نور زنون با شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتیمتر مربع (حجم گاز آزاد شده هر ده دقیقه ثبت و pH محلول واکنش در ۱۱ تنظیم شد).

همچنین توانایی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در تخریب رنگ متیلن بلو با استفاده از روش طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹). برای تعیین راندمان تخریب، از رابطه‌ی (۱) استفاده شد:

$$\% \text{ بازده رنگ زدایی} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه‌ی فوق C_0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ در هر لحظه است که برای تعیین آن با توجه به قانون بیرلامبرت، مقادیر جذب در طول موج ۶۶۴ نانومتر استفاده شد. بیشینه‌ی جذب در طول موج ۶۶۴ نانومتر رخ داده و کاهش میزان جذب در این ناحیه بیانگر رنگ زدایی و تخریب رنگ متیلن بلو است [۳۷-۳۸]. بازده فوتوکاتالیستی ترکیبات سنتز شده برای تخریب رنگ مقادیر ۶۰ و ۹۱ درصد به ترتیب برای ترکیبات $CoMn_2O_4$ و $CNT/CoMn_2O_4$ پس از یک ساعت واکنش فوتوتخریب بدست آمد. بررسی این نتایج نشان داد ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی توانایی فوتوکاتالیست را در فرایند تخریب رنگ را به مقدار قابل توجهی افزایش داده که این مشاهده با یافته‌های قبلی [بهترین عملکرد در تولید هیدروژن

[5] Samarghandi M. R. et al., Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegrad ability of textile wastewater, *Arab. J. Chem.*, **2020**, 13, 6847-6864.

[6] Yang K., Liu Y., Qiao J., Electrodeposition preparation of Ce-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes by using selected addition agents for efficient electrocatalytic oxidation of methylene blue in water, *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, 189, 459-466.

[7] Malwal D., Gopinath P., Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation, *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 321, 611-621.

[8] T. de. Oliveira Guidolin et al., Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles, *J. Clean. Prod.*, **2021**, 318, 128556.

[9] De Crisci A. G., Moniri A., Xu Y., Hydrogen from hydrogen sulfide: towards a more sustainable hydrogen economy, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44, 1299-1327.

[10] Lashgari M., Ghanimati M., Photocatalytic degradation of H₂S aqueous media using sulfide nanostructured solid-solution solar-energy-materials to produce hydrogen fuel, *J. Hazard. Mater.* **2018**, 345, 10-17.

[11] V. Navakoteswara Rao, et al., Photocatalytic recovery of H₂ from H₂S containing wastewater: Surface and interface control of photo-excitions in

توانایی لازم برای کاهش پروتون و اکسایش هیدروژن بی-سولفید برخوردار است. افزودن CNT به ترکیب کبالت منگنز اکسید و سنتز ترکیب نانوکامپوزیتی CNT/CoMn₂O₄ با افزایش مساحت سطح و توانایی جذب فوتون، و کاهش بازترکیب همراه بوده و به میزان قابل توجهی توانایی فوتوکاتالیست برای تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از محلول قلیایی هیدروژن سولفید و فوتخریب رنگ (متیلن بلو) را ارتقا می‌دهد. سرعت آزادسازی هیدروژن و بازده تخریب رنگ متیلن بلو با استفاده از این ترکیب نانوکامپوزیتی پس از یک ساعت کار فوتوراکتور به ترتیب ۱۳۱۴ میکرو مول بر ساعت و ۹۱ درصد بدست آمد.

منابع

[1] Ahmad K., Ghatak H. R., Ahuja S. M., Photocatalytic technology: A review of environmental protection and renewable energy application for sustainable development, *Environ. Technol. Innov.*, **2020**, 19, 100893.

[2] Benjamin O. Orimolade, et al., Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/BiVO₄/MnO₂ anode: kinetics, intermediate products and degradation pathway studies, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, 8, 103607.

[3] Qu J. Y., Yu Z. Q., Zang Y. H., Gu J. F., Jin J. T., Gao F., A CoMn₂O_{3.5}-RGO hybrid as an effective Fenton-like catalyst for the decomposition of various dyes, *New Carbon Mater.*, **2019**, 34, 539-545.

[4] Enesca A., Andronic L., Photocatalytic activity of s-scheme heterostructure for hydrogen production and organic pollutant removal: A mini-review, *Nanomaterials*, **2021**, 11, 871.

- [18] Khan S. B., Javed Khan M. S., Akhtar K., Bakhsh E. M., Kamal T., Asiri A. M., Shen Y., Design of efficient solar photocatalytic system for hydrogen production and degradation of environmental pollutant, *J. Mater. Res. Technol.*, **2021**, 14, 2497-2512.
- [19] Yi H., Huang D., Zeng G., Lai C., Qin L., Cheng M., Ye S., Song B., Ren X., Guo X., Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production, *Appl. Catal. B.* **2018**, 239, 408-424.
- [20] Lashgari M., Ghanimati M., A new efficient eco-friendly quaternary solid-solution nanoenergy material for photocatalytic hydrogen fuel production from H₂S aqueous feed, *Chem. Eng. J.*, **2019**, 358, 153-159.
- [21] Lashgari M., Ghanimati M., Pollutant photo-conversion strategy to produce hydrogen green fuel and valuable sulfur element using H₂S feed and nanostructured alloy photocatalysts: Ni-dopant effect, energy diagram and photo-electrochemical characterization, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2020**, 162, 85-93.
- [22] Oladipoa H., Yusuf A., Jitan S. A., Palmisano G., Overview and challenges of the photolytic and photocatalytic splitting of H₂S, *Catal. Today*, **2021**, 380, 125-137.
- [23] Abel M. J., Archana V., Pramothkumar A., Senthilkumar N., Jothivenkatachalam K., Joseph prince J., Investigation on structural, optical and photocatalytic activity of CoMn₂O₄ nanoparticles prepared via simple co-precipitation method, *Phys. B: Condens. Matter*, **2020**, 601, 412349.
- Cu₂S@TiO₂ core-shell nanostructures, *Appl. Catal. B.*, **2019**, 254, 174-185.
- [12] Anthony Raja M., Preethi V., Performance of Square and trapezoidal photoreactors for solar hydrogen recovery from various industrial sulphide wastewater using CNT/Ce⁺³ doped TiO₂, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 45, 7616-7626.
- [13] Ahmad J., majid K., Enhanced visible light driven photocatalytic activity of CdO-Graphene oxide heterostructures for the degradation of organic pollutants, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 3246-3259.
- [14] Wang W., Duan X., Sui X., Wang Q., Xu F., Chang L., Surface characterization and electrochemical properties of PbO₂/SnO₂ composite anodes for electrocatalytic oxidation of m-nitrophenol, *Electrochim. Acta*, **2020**, 335, 135649.
- [15] Lashgari M., Ghanimati M., An excellent heterojunction nanocomposite solar-energy material for photocatalytic transformation of hydrogen sulfide pollutant to hydrogen fuel and elemental sulfur: a mechanistic insight, *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 555, 187-194.
- [16] Xia Y., Feng J., Fan S., Zhou W., Dai Q., Fabrication of a multi-layer CNT-PbO₂ anode for the degradation of isoniazid: Kinetics and mechanism, *Chemosphere*, **2021**, 263, 128069.
- [17] Vikrant K., Kim K. H., Deep A., Photocatalytic mineralization of hydrogen sulfide as a dual-phase technique for hydrogen production and environmental remediation, *Appl. Catal. B.* **2019**, 259, 118025.

- efficient nanocomposite photocatalyst/solar-energy materials in aqueous medium, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 15072-15078.
- [31] Lashgari M., Zeinalkhani P., Ammonia photosynthesis under ambient conditions using an efficient nanostructured FeS₂/CNT solar-energy-material with water feedstock and nitrogen gas, *Nano Energy*, **2018**, 48, 361-368.
- [32] Abbas M., Trari M., Contribution of adsorption and photo catalysis for the elimination of Black Eriochrome (NET) in an aqueous medium-optimization of the parameters and kinetics modeling, *Scientific African*, **2020**, 8, e00387.
- [33] Boukhatem H., Djouadi L., Abdelaziz N., Khalaf H., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS–montmorillonite nanocomposites, *Applied Clay Science*, **2013**, 72, 44-48.
- [34] Zheng J., Hu Y., Zhang L., Design and construction of bifunctional magnetically recyclable 3D CoMn₂O₄/CFs hybrid as adsorptive photocatalyst for the effective removal of contaminants, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 25044-25051.
- [35] Lashgari M., Ghanimati M., A highly efficient nanostructured quinary photocatalyst for hydrogen production, *Int. J. Energy Res.*, **2015**, 39, 516-524.
- [36] Zhang L., Yang C., Xie Z., Wang X., Cobalt manganese spinel as an effective cocatalyst for photocatalytic water oxidation, *Appl. Catal. B.*, **2017**, 224, 886-894.
- [24] Misra M., Chowdhury Sh. R., Singh N., TiO₂@Au@CoMn₂O₄ core-shell nanorods for photo-electrochemical and photocatalytic activity for decomposition of toxic organic compounds and photoreduction of Cr⁺⁶ ion, *J. Alloys Compd.*, **2020**, 824, 153861.
- [25] Qu J. Y., Yu Z. Q., Zang Y. H., Gu J. F., Jin J. T., Gao F., A CoMn₂O_{3.5}-RGO hybrid as an effective Fenton-like catalyst for the decomposition of various dyes, *New Carbon Mater.*, **2019**, 34, 539-545.
- [26] Zhou J., Cheng S., Jiang Y., Zheng F., Ou X., Yang L., Wang M., Yao M., Liu M., Fabrication of TiO₂ coated porous CoMn₂O₄ submicrospheres for advanced lithium-ion anodes, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 21214-21220.
- [27] Lashgari M., Elyas-Haghighia P., Takeguchi M., A highly efficient p-n junction nanocomposite solar-energy-material [nanophotovoltaic] for direct conversion of water molecules to hydrogen solar fuel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2017**, 165, 9-16.
- [28] Garg N., Mishra M., Ganguli A. K., Electrochemical and magnetic properties of nanostructured CoMn₂O₄ and Co₂MnO₄, *RSC Adv.* **2015**, 5, 84988-84998.
- [29] Malinowska I., Ryzynska Z., Mrotek E., Klimczuk T., Jurek A., Synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles: The effect of ionic strength, concentration, and precursor type on morphology and magnetic properties, *J. Nanomater.*, **2020**, DOI: 10.1155/2020/9046219
- [30] Lashgari M., Soodi S., CO₂ conversion into methanol under ambient conditions using

[37] Wang F., Min S., Han Y., Feng L., Visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue with polyaniline-sensitized TiO₂ composite photocatalysts, *Superlattices and Microstructures*, 2010, **48**, 170-180.

[38] Yang C., Dong W., Cui G., Zhao Y., Shi X., Xia X., Tang B., Wang W., Highly-efficient photocatalytic degradation of methylene blue by PoPD-modified TiO₂ nanocomposites due to photosensitization-synergetic effect of TiO₂ with PoPD, *Scientific Reports*, **2017**, 7, 3973.