



سنتز و بررسی ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$

مریم خوشاب، پروانه ایرانمنش*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولیعصر رفسنجان، رفسنجان

(دریافت مقاله: ۹۸/۱۲/۲۰، نسخه نهایی: ۹۹/۲/۲۴)

چکیده: نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ از سنتز سبز نانوذرات Ag به روش گرمایی و بدون استفاده از جو بی‌اثر تهیه شد. نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصه‌یابی شدند. ویژگی‌های نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج جذبی UV-Vis بررسی گردیدند. الگوهای (XRD) تشکیل ساختارهای ششگوشی MoS_2 و تک‌میل Ag_2S را تایید کرد. تصاویر TEM و SEM ریخت‌شناسی و بارگیری Ag_2S بر ساختار MoS_2 را نشان دادند. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت با استفاده از رنگ‌های متیل اورانژ و متیلن‌بلو با تابش نور رابنفش مورد ارزیابی شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ مخرب خوب رنگ‌های متیل اورانژ و تاحدی متیلن‌بلو با تابش نور رابنفش است.

واژه‌های کلیدی: گرمایی؛ نانوکامپوزیت؛ دی‌سولفید مولیبدن؛ سولفید نقره؛ فعالیت فوتوکاتالیزوری.

مقدمه

امروزه کاتالیزورها به دلیل کاربردهای گسترده از جمله در تصفیه آب، زدودن آلودگی هوا، تصفیه پساب‌های صنعتی و تولید هیدروژن، موضوع پژوهش‌های بسیاری هستند. از این رو، نانومواد کامپوزیتی، هیبریدی و هسته-پوسته به منظور بهبود و تقویت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در صنایع مختلف بسیار مورد توجه قرار دارند و همچنین به طور گسترده به عنوان کاندیدهای کاتالیزوری به کار می‌روند. یکی از پرکاربردترین نانومواد، نیم‌رسانای کالکوژناید سولفید نقره (Ag_2S) با گاف نواری ۱/۱ الکترون‌ولت و رسانش بالاست. Ag_2S دارای فازهای مختلفی از جمله آکانتایت $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ و آرجنتایت $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ابریونی است. ویژگی‌های بی‌مانند شیمیایی، ساختاری، اپتیکی و الکتریکی سولفید نقره آن را ماده‌ای مناسب برای تهیه ساختارهای نامتجانس کرده است [۱ و ۲]. از کاربردهای این ترکیب می‌توان به تخریب مواد مضر با فرایند فوتوکاتالیزوری

[۳]، تولید هیدروژن توسط سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی با تابش نور خورشید [۴]، سلول‌های خورشیدی [۵] و فعالیت ضد میکروبی [۶] اشاره کرد. Ag_2S به دلیل گاف نواری کوچک (تقریباً ۱ الکترون‌ولت) و ضریب جذب بالا، که برای جذب موثر نور مرئی و نور فروسرخ نزدیک (NIR) مناسب است، یک گزینه امیدوارکننده برای تخریب آلوده‌کننده‌های آلی و تصفیه آب است و همچنین به طور گسترده به عنوان هم‌کاتالیزوری آرمانی برای ترکیب با فوتوکاتالیزورهای دیگر به کار می‌رود. از جمله این فوتوکاتالیزورهای کامپوزیتی اثربخش می‌توان به $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{BiVO}_4$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{BiFeO}_3$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SnS}_2$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CQDs}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ ، $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ و $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ اشاره کرد [۷-۱۸]. نانومواد دوعبده به‌علت دارا بودن ویژگی‌های مکانیکی،

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۵۱۱۷۵۸۴، شماره: ۰۳۴۳۱۳۱۲۴۲۸، پست الکترونیکی: p.iranmanesh@gmail.com

الکترونیکی و نوری ویژه‌ای که در حالت توده‌ای آن‌ها وجود ندارد، توجه بسیاری را در حوزه علم و فناوری نانو جلب کرده- اند [۱۹]. یکی از این نانومواد، دی‌سولفید مولیبدن (MoS_2) با ساختار لایه‌ای گرافیت‌مانند شامل لایه‌های S-Mo-S دربردارنده یک صفحه اتمی Mo (مولیبدن) بین دو صفحه اتمی S (گوگرد)، است. MoS_2 دارای ویژگی‌های بی‌مانند الکتریکی، نورتایی و فوتوکاتالیزوری است و در فوتوترانزیستورها نیز کاربرد دارد [۲۱، ۲۰]. دی‌سولفید مولیبدن از کالکوزن‌های فلزهای واسطه بوده و با کاربرد در زمینه الکتروشیمیایی و علم شیمی مواد بین‌لایه‌ای، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۲۳، ۲۲]. کامپوزیت و یا ساختارهای هسته-پوسته نیم‌رساناهای MoS_2 و Ag_2S با بهبود ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی منجر به تقویت عملکرد آن‌ها شده و کاربردهایی ممکن از جمله در تخریب فوتوکاتالیزوری و الکتروشیمیایی دارند [۲۴]. از این‌رو، در این پژوهش نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ سنتز شده و برخی ویژگی‌های فیزیکی و فعالیت فوتوکاتالیزوری بررسی گردید.

هو و همکاران [۲۵] نشان دادند که در ترکیب $\text{Ag}_2\text{S}/\text{rGO}$ ، به دلیل قرارگیری نانوذرات نقره بر سطح ترکیب اولیه، سرعت انتقال الکترون افزایش یافته و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیزوری این نانوکامپوزیت بهبود یافته است. آزمایش یو و همکاران [۲۶] نشان داد که کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Ag-Ag}_2\text{S}$ کاتالیزور خوبی برای واکنش تکاملی هیدروژن است و طی فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری، قدرت بیشتر آن در تولید هیدروژن نسبت به فوتوکاتالیزورهای TiO_2/Ag خالص، $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ نمایان شد. دی و همکاران [۲۷] با آزمایش‌هایی بر Ag_2S ، گرافن کاهش یافته و نانولوله‌های کربنی (CNT)، به این نتیجه رسیدند که هر یک به تنهایی دارای ویژگی فوتوکاتالیزوری بسیار ضعیف‌تری نسبت به نانوکامپوزیت $\text{CNT}/\text{Ag}_2\text{S}$ هستند و این فعالیت فوتوکاتالیزوری روی رودامین B (RhB) با تابش نور NIR و نور مرئی بررسی شد. بای و همکاران [۲۴] هسته-پوسته نانوسیم‌های $\text{Ag}_2\text{S}@/\text{MoS}_2$ را با درصد‌های وزنی مختلف MoS_2 به روش-های تک‌مرحله‌ای و دومرحله‌ای سنتز کردند که با روش تک-مرحله‌ای و با ۵۰ درصد وزنی MoS_2 ، این ترکیب دارای بالاترین بازده میانگین فوتوکاتالیزوری تولید هیدروژن نسبت به سایر ترکیب‌ها بود. ونگ و همکاران [۲۸] گزارش کردند که فعالیت هم‌کاتالیزوری MoS_2 و Ag_2S با CdS با ۰/۵ درصد

وزنی هم برای MoS_2 و هم برای Ag_2S باعث افزایش قابل-توجه فعالیت فوتوکاتالیزوری این کامپوزیت می‌شود. این تخریب رنگ با تابش نور مرئی و درصد تخریب ۸۷ درصد انجام شد.

در این پژوهش، فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ در مقایسه با MoS_2 برای تخریب دو رنگ صنعتی رایج و پرکاربرد متیل اورانژ و متیلن بلو بررسی گردید. این کامپوزیت در تخریب رنگ‌های متیل اورانژ (MO) با ترکیب شیمیایی $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ و متیلن بلو (MB) با ترکیب شیمیایی $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_9$ موفق بوده است [۲۹]. آزمایش فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ بازده بیشتری را نسبت به نانورقه‌های MoS_2 نشان داد. دلیل انتخاب نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ از میان سایر فوتوکاتالیزورها، قابلیت کاتالیزوری خوب هر دو ترکیب است که با هم می‌توانند منجر به تقویت این ویژگی شوند. هم‌چنین هردو ترکیب غیرسمی بوده و قابل استفاده در صنایع مختلف هستند.

روش آزمایش و مشخصه‌یابی

مواد و مراحل سنتز

به منظور سنتز نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ ، نخست باید ترکیب MoS_2 با استفاده از تیوره به عنوان منبع گوگرد و تری‌اکسید مولیبدن به عنوان منبع مولیبدن تهیه می‌شد. ترکیب تری‌اکسید مولیبدن نیز با استفاده از هپتامولیدات آمونیوم سنتز شد. در ادامه، نانوذرات نقره با استفاده از روش سبز به عنوان پیش‌ماده Ag_2S سنتز گردیدند. سرانجام، با استفاده از نانوذرات نقره و نانورقه‌های دی‌سولفید مولیبدن، نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ تهیه شد. همه مواد اولیه با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خلوص-سازی استفاده شدند.

سنتز نانوذرات تری اکسید مولیبدن

به منظور سنتز دی‌سولفید مولیبدن، نخست باید تری‌اکسید مولیبدن (MoO_3) سنتز می‌شد. برای تشکیل ساختار تری‌اکسید مولیبدن به روش گرمایی، مقدار ۰/۶ گرم هپتامولیدات آمونیوم در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر همراه با هم زدن همگن‌سازی و حل شد. سپس با استفاده از اسیدنیتریک، pH محلول در مقدار ۱ تنظیم گردید. پس از آن، محلول به تفلون و اتوکلاو منتقل شده و در دمای 180°C برای ۲۴

شد. رنگ‌ها به‌عنوان آلاینده‌های آلی آروماتیکی توانایی جذب نور در ناحیه فرابنفش را دارند.

روش‌های مشخصه‌یابی

ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، اپتیکی و در نهایت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده بررسی شد. مشخصه‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی آن‌ها با استفاده از پراش‌سنج پرتو ایکس Panalytical مدل X'pertpro، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ Nicoletis 10 شرکت Thermoscientific، میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی و تراگسیلی به ترتیب با مدل Sigma VP و EM10C-100 kV شرکت Zeiss انجام شد. طیف جذب نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج جذبی فرابنفش-مرئی مدل Lambda25 شرکت Perkinelmer کشور آلمان مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

نتایج پراش پرتو ایکس

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه تری‌اکسید مولیبدن را نشان می‌دهد که نمایانگر تک‌فاز و خالص بودن این نمونه است. قله‌های اصلی نمونه تری‌اکسید مولیبدن با ساختار ششگوشی و کارت JCPDSNO.21-0569 همخوانی دارند [۳۰]. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه دی‌سولفید مولیبدن (شکل ۲ الف)، قله‌های ۱۴/۳۸، ۲۹/۳۱، ۳۲/۶۸، ۳۵، ۳۷/۶۲، ۴۴/۲۵، ۴۷، ۴۸/۵۲، ۵۶، ۵۸/۳۳، ۶۱/۵۸ و ۷۱ درجه به ترتیب منطبق بر صفحه‌های (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۰۰۶)، (۱۰۵)، (۱۰۶)، (۱۱۰)، (۰۰۸) و (۲۰۰) ساختار ششگوشی با گروه فضایی $P63/mmc$ (JCPDS, 37-1429) و در همخوانی با نتایج دیگران هستند [۳۱-۳۳]. پهن‌شدگی شدید قله‌ها بیانگر نانویی بودن بلورک‌های دی‌سولفید مولیبدن است. همچنین ساختار دی‌سولفید مولیبدن لایه‌ای است که با کوچک شدن اندازه دانه‌ها، تعداد لایه‌های آن کاهش می‌یابد و این امر پهن‌شدگی قله‌ها و کم‌شدن شدت قله را به همراه دارد [۳۳].

شکل ۲ ب الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت سنتز شده $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ است که هر دو فاز Ag_2S و MoS_2 به‌صورت تک فاز و با بلورینگی خوبی دیده می‌شوند که بیانگر تشکیل کامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ است. الگوی فاز Ag_2S با ساختار تک‌میل و شماره کارت JCPDSNO.96-901-1415 همخوانی دارد [۳۵، ۳۴].

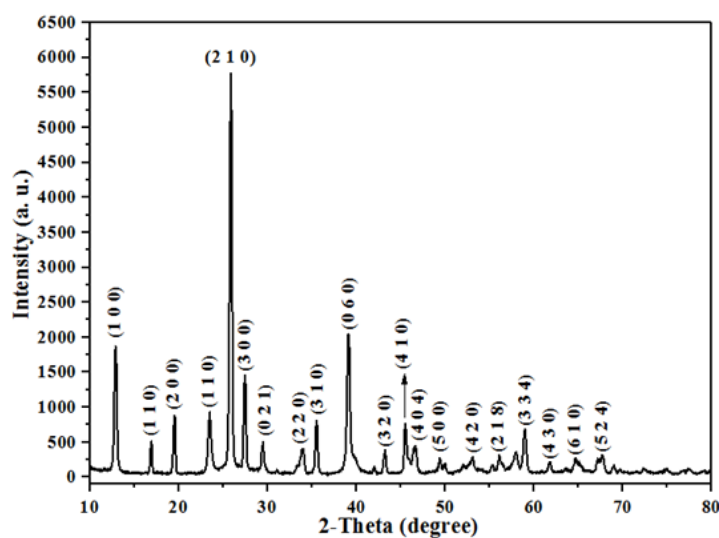
ساعت گرمادهی شد. فراورده سفیدرنگ به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و با آب مقطر شستشو داده شد و سرانجام، در دمای اتاق خشک گردید. تشکیل نانوذرات تری‌اکسید مولیبدن توسط طرح پراش پرتو ایکس و طیف تبدیل فوریه فروسرخ تایید شد.

سنتز نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$

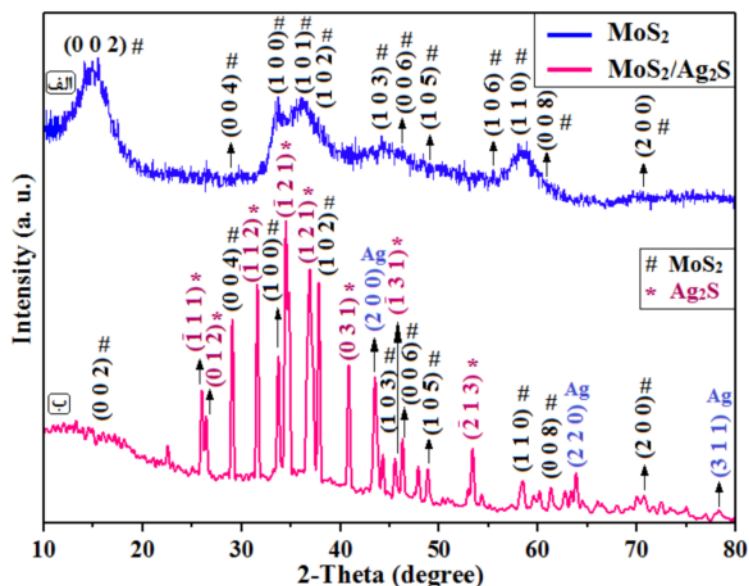
به منظور سنتز نانوذرات نقره، مقدار ۵ میلی‌لیتر محلول سزبانا سزبان با ۱۵ میلی‌لیتر آب و ۲۰ میلی‌لیتر محلول نیترات نقره (۰/۰۳۲ گرم نیترات نقره محلول در ۲۰ میلی‌لیتر آب) ترکیب شده و در دمای اتاق قرار داده شد. پس از گذشت ۱۰ تا ۲۰ ساعت، نانوذرات نقره به صورت محلول در آب تشکیل شدند که تغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به قهوه‌ای روشن گویای تشکیل آنها بود. تشکیل نانوذرات نقره توسط طیف UV-Vis تایید شد. برای سنتز نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ نخست ۴/۳ گرم MoO_3 در ۳۰ میلی‌لیتر آب روی همزن ترکیب شد و پس از ۱۵ دقیقه هم خوردن، مقدار ۲/۳ گرم تیواوره به محلول افزوده گردید. پس از ۱۵ دقیقه هم خوردن و تشکیل محلول همگن، محلول دربردارنده نانوذرات نقره به محلول پیشین که در حمام فراصوت قرار داشت، افزوده شده و برای ۲۵ دقیقه در این شرایط حفظ شد. محلول نهایی به اتوکلاو منتقل شده و برای ۲۰ ساعت در دمای 180°C گرمادهی شد. پس از سرد شدن طبیعی اتوکلاو، مواد خارج گردیده و سرانجام برای ۳۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ، شستشو و در دمای اتاق خشک شدند.

تهیه نمونه‌ها برای بررسی‌های فوتوکاتالیزوری

نخست، محلول‌های رنگ ۱۰ mg/L جداگانه از رنگ‌های متیل اورانژ و متیلن‌بلو تهیه شده و ۱۰ mg از فوتوکاتالیزور $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ به آنها افزوده گردید و سپس، محلول‌ها برای یک ساعت در محیط تاریک با هم‌زدن همگن شدند. سرانجام، محلول روی همزن در معرض تابش نور فرابنفش (توان ۴۶۰ وات و ولتاژ ۲۳۰ ولت) قرار گرفت. برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری محلول و کنترل میزان تخریب رنگ، برای ۱/۵ ساعت هر ۳۰ دقیقه ۴ میلی‌لیتر از آن توسط طیف‌سنج UV-Vis آزمایش شد. سرانجام، نمونه‌ها به مدت ۱ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و نانوبلورها (فوتوکاتالیزور) از رنگ جدا گردیدند و طیف جذب محلول رنگ باقی‌مانده تهیه



شکل ۱ طرح پراش پرتو ایکس نمونه MoO_3 .



شکل ۲ طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌های (الف) MoS_2 و (ب) نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$.

نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

پیوندهای شیمیایی در نمونه‌های تری‌اکسید مولیبدن، دی‌سولفید مولیبدن و نانوکامپوزیت سنتز شده بر پایه طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) آنها بررسی شد. در شکل ۳، طیف FTIR ترکیب تری‌اکسید مولیبدن به همراه قله‌های جذبی در گستره پایین‌تر از 1000 cm^{-1} که نشانگر تشکیل ساختار MoO_3 هستند دیده می‌شود. قله‌های پیرامون 558 cm^{-1} مربوط به مدهای کششی و خمشی Mo-O-Mo با طول پیوندهای متفاوت Mo-O و قله‌های در 861 cm^{-1} و 997 cm^{-1}

ارتباط با مد کششی پیوند دوگانه Mo=O بوده و در همخوانی با نتایج دیگران هستند [۳۰، ۳۶]. قله‌های در 1386 cm^{-1} و 1625 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی گروه هیدروکسیلی جذبی آب هستند. قله جذبی پهن در گستره $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ نیز وابسته به گروه‌های عاملی OH بوده و نمایانگر جذب سطحی آب توسط نانوساختار تری‌اکسید مولیبدن و تأییدی بر نسبت سطح به حجم بالا برای این ترکیب است. در طیف تبدیل فوریه فروسرخ نمونه MoS_2 سنتز شده (شکل ۴ الف) سه گستره ارتعاشی دیده می‌شود که عبارتند از $666\text{--}1366\text{ cm}^{-1}$

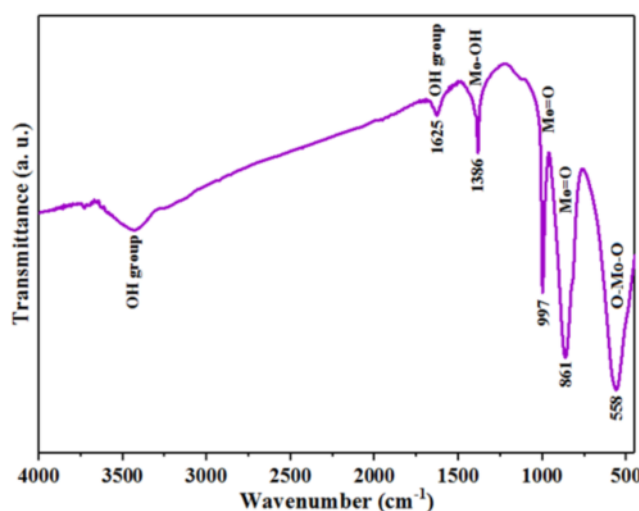
بررسی شد. شکل ۵ الف نشان دهنده ساختار نانورقه‌های گل‌مانند دی‌سولفید مولیبدن است که در هم‌خوانی با نتایج دیگران است [۲۳]. در طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) نمونه دی‌سولفید مولیبدن که در شکل ۵ ب آورده شده است، حضور قله‌های دو عنصر S و Mo تا حد بسیاری تشکیل فاز دی‌سولفید مولیبدن را به صورت کیفی تأیید می‌کند. شکل ۶ تصویر SEM نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ و طیف EDS آن را نشان می‌دهد که قله‌های عناصر S، Mo و Ag تأییدی بر بارگیری Ag_2S روی نانورقه‌های دی‌سولفید مولیبدن هستند. بیشتر بودن شدت قله Ag نسبت به Mo ناشی از بارگیری Ag_2S روی MoS_2 است.

دربردارنده قله‌های مشخصه پیوندهای درون‌صفحه‌ای (کووالانسی) دی‌سولفید مولیبدن و گستره‌های 1666 cm^{-1} - 1366 cm^{-1} و 1186 cm^{-1} - 1066 cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشی پیوند-های برون صفحه‌ای دی‌سولفید مولیبدن (واندروالسی) که در هم‌خوانی با نتایج دیگران هستند [۳۷].

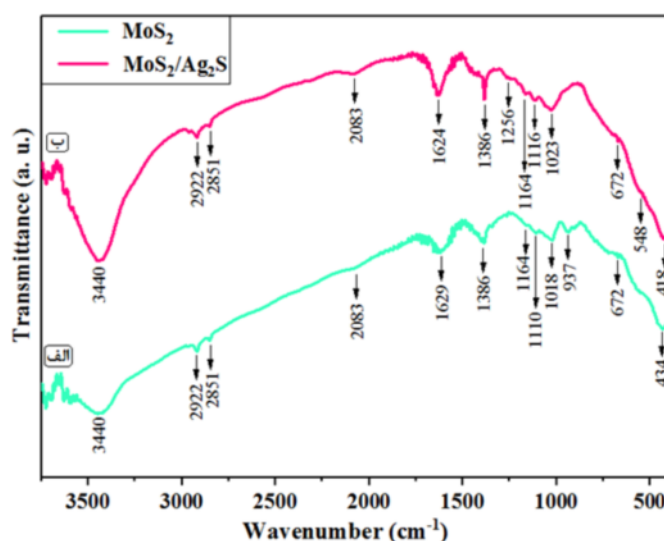
شکل ۴ ب نیز نشان دهنده پیوندهای شیمیایی Ag_2S و MoS_2 و تشکیل نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ است. قله‌های موجود در گستره 400 cm^{-1} - 600 cm^{-1} مربوط به پیوند Ag_2S هستند که با نتایج دیگران همخوانی دارد [۳۸-۴۰].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج EDS

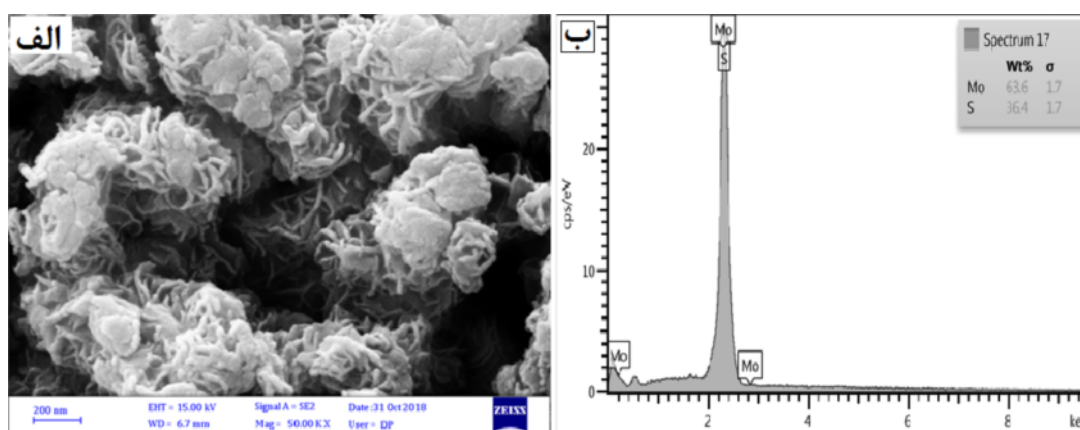
ریختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌های سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)



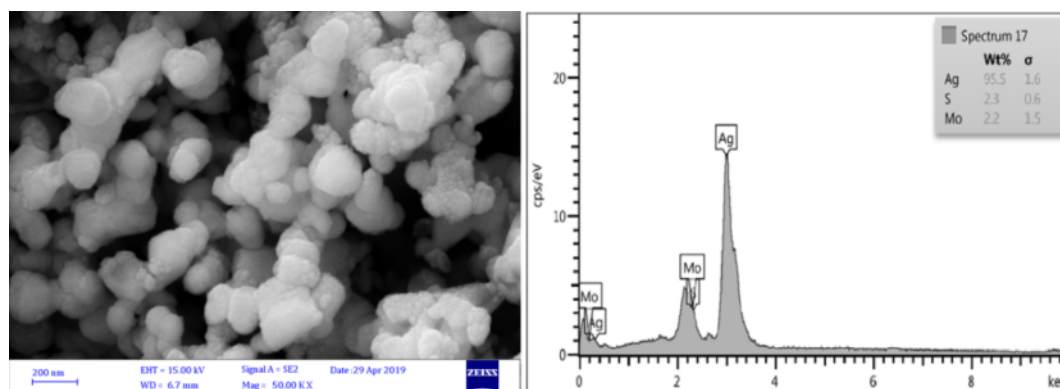
شکل ۳ طیف تبدیل فوریه فروسرخ نمونه MoO_3 .



شکل ۴ طیف تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌های (الف) MoS_2 و (ب) نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$.



شکل ۵ (الف) تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از نانوساختار MoS_2 و (ب) طیف EDS آن.



شکل ۶ (الف) تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ و (ب) طیف EDS آن.

تصاویر میکروسکپ الکترونی عبوری

به منظور شناسایی روشن‌تر شکل و توزیع ذرات از میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. شکل ۷ حالت لایه‌ای نانورقه‌های MoS_2 و چین‌خوردگی این صفحه‌ها را به خوبی نشان می‌دهد. در شکل ۸ می‌توان ساختار MoS_2 کامپوزیت شده با Ag_2S را به صورت چین‌خوردگی‌هایی با ذرات مشاهده کرد.

نتایج طیف‌سنجی جذبی UV-Vis

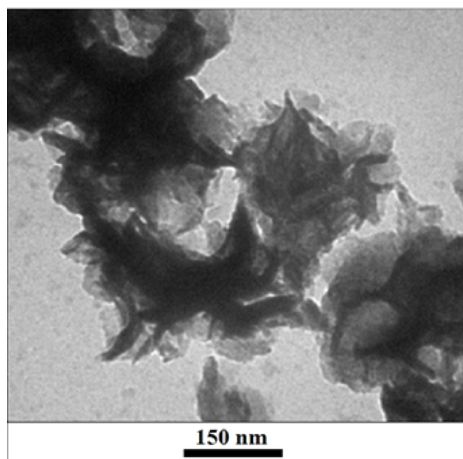
شکل ۹ طیف جذبی نانوذرات نقره به‌دست آمده با استفاده از گیاه سزبانیاز سزبان، نانورقه‌های MoS_2 و نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ را برحسب طول‌موج نشان می‌دهد. لبه جذب نمونه‌ها با کاهش میزان جذب در طول‌موج مشخص نمایان می‌شود که می‌تواند مطابق با گاف نواری نمونه‌ها برحسب الکترون‌ولت باشد [۲۳]. شکل ۹ الف طیف جذبی فرابنفش--مرئی نانوذرات به دست آمده از کاهش نقره با استفاده از عصاره گیاه سزبانیاز سزبان با قله جذبی در حدود ۴۵۰ نانومتر را نشان

می‌دهد. این قله ناشی از نوسان جمعی الکترون‌های آزاد رسانشی سطحی و قله مشخصه پلاسمون سطحی نانوذرات نقره است. با سنتز نانوذرات نقره، نسبت سطح به حجم افزایش یافته و بنابراین تشدید پلاسمون‌های سطحی رخ می‌دهد [۴۱].

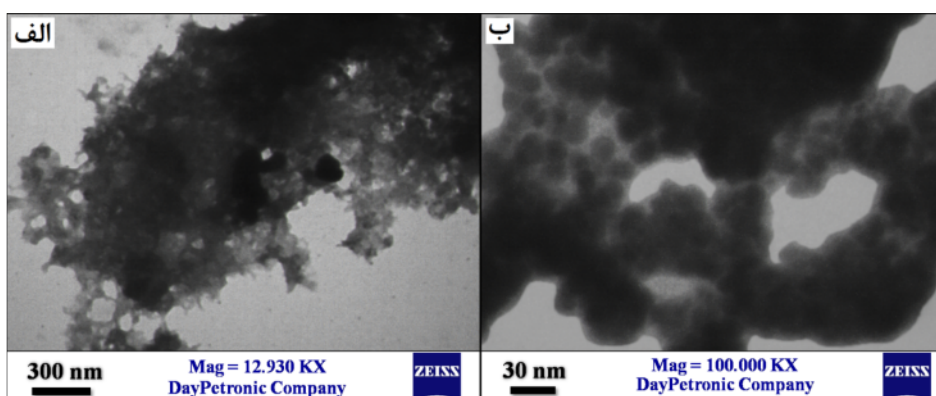
دی‌سولفید مولیبدن دارای ساختار لایه‌ای است که اتم‌های واقع در لایه S-Mo-S پیوند کووالانسی دارند و بین لایه‌ها پیوند واندروالسی برقرار است. در سنتز دی‌سولفید مولیبدن به صورت نانوساختاری یا لایه نازک، با کاهش تعداد لایه‌ها، امکان اندازه‌گیری گاف نواری ماده با استفاده از روش طیف‌سنج جذبی UV-Vis کم می‌شود. به عبارت دیگر، با کاهش تعداد لایه‌ها و افزایش فاصله میان لایه‌ها، شدت قله جذبی کاهش می‌یابد و امکان مشاهده لبه جذب بسیار کم و حتی گاهی ناممکن می‌شود [۲۳، ۴۲]. در طیف UV-Vis نمونه نانوساختاری دی‌سولفید مولیبدن، لبه جذبی در ۵۵۰-۵۰۰ نانومتر دیده می‌شود که در مقایسه با حالت کپه‌ای آن (گاف نواری ۱/۲ الکترون‌ولت [۲۳])، لبه جذب جابه‌جایی آبی داشته

است. با کوچک شدن اندازه دانه‌های نمونه دی‌سولفید مولیبدن در حد نانومتری، گاف نواری به دلیل اثر اندازه کوانتومی افزایش می‌یابد. البته، به علت ضخامت کم نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن، اندازه‌گیری دقیق گاف نواری اپتیکی با روش جذبی دشوار است.

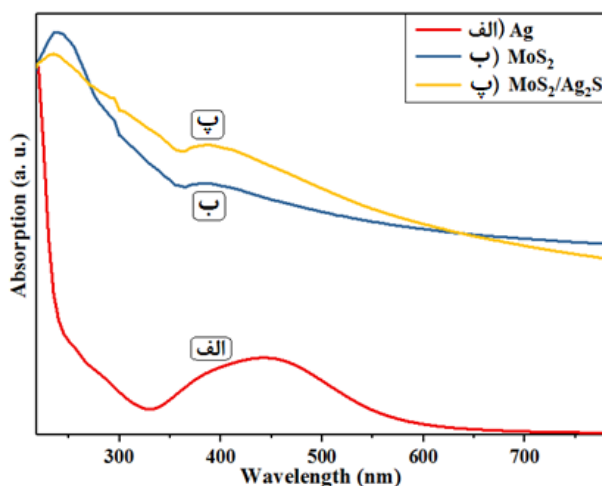
در طیف جذبی ساختار کامپوزیتی $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ (شکل ۹ پ)، شدت قله پلاسمون سطحی کاهش یافته است. این نوسان‌ها فقط به علت حضور ساختار لایه‌ای دی‌سولفید مولیبدن کاهش یافته‌اند.



شکل ۷ تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری از نانورقه‌های MoS_2 .



شکل ۸ تصاویر میکروسکپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$.



شکل ۹ طیف جذبی فرابنفش-مرئی (الف) نانوذرات Ag، (ب) MoS_2 و (پ) $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$.

بررسی‌های فوتوکاتالیزوری نمونه‌های MoS_2 خالص و کامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$

نتایج آزمایش تخریب رنگ متیل اورانژ

شکل‌های ۱۰ و ۱۱ طیف جذبی مربوط به تخریب رنگ متیل اورانژ (MO) توسط MoS_2 و نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ را نشان می‌دهد. قله مشخصه طیف جذبی MO در حدود ۵۰۰ نانومتر به‌عنوان پارامتری از فرآیند فوتوکاتالیزوری در بررسی تخریب آن استفاده می‌شود. پس از گذشت زمان‌های موردنظر، فوتوکاتالیزور (پودر نانوبلورها) با سانتریفیوژ جدا و با اندازه‌گیری میزان جذب محلول باقی‌مانده با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis، غلظت محلول باقی‌مانده MO به دست می‌آید. چنان که در شکل‌ها مشخص است، کاهش شدت قله جذبی رنگ MO توسط نانوساختارهای MoS_2 و $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ با تحریک نور فرابنفش رخ داده است. میزان تخریب نهایی پس از ۹۰ دقیقه توسط نمونه MoS_2 و نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ به ترتیب، ۸۷/۸۸ و ۹۳/۷۶ درصد بوده و تخریب رنگ توسط نانوکامپوزیت از نمونه دی‌سولفید مولیبدن بیشتر است. درصد تخریب نمونه‌ها با استفاده از غلظت اولیه (C_0) و نهایی (C) و بر اساس رابطه $((C_0 - C/C_0) \times 100)$ برآورد شد. هم‌چنین از مقایسه منحنی جذب رنگ و منحنی جذب زمان صفر (زمان شروع تابش فرابنفش) کاهشی در شدت تخریب رنگ اولیه دیده می‌شود که ناشی از جذب و واجذب سطحی فوتوکاتالیزور (MoS_2) و نانوکامپوزیت ($\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$) در تخریب رنگ MO است.

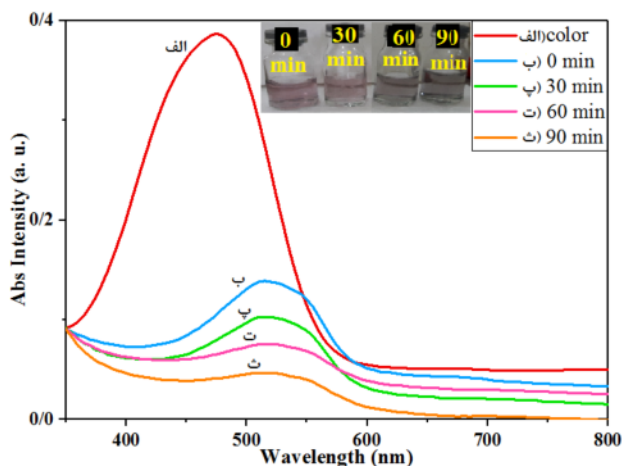
نتایج آزمایش تخریب رنگ متیلن‌بلو

شکل‌های ۱۲ و ۱۳ طیف جذب تخریب رنگ متیلن‌بلو (MB) توسط MoS_2 و نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ را نشان می‌دهد. قله مشخصه جذب رنگ MB در طول موج ۶۷۰ نانومتر با

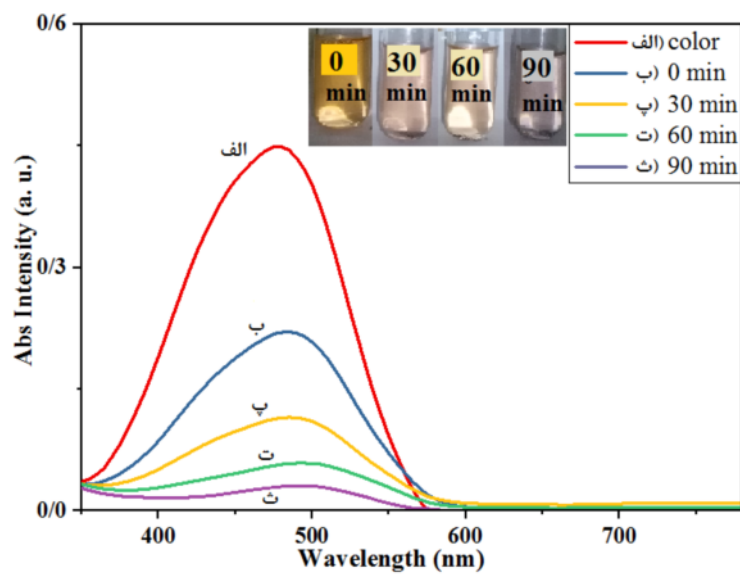
حضور نانوساختارهای MoS_2 و $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ و با تحریک نور فرابنفش کاهش یافته که اشاره به تخریب رنگ دارد. میزان تخریب نهایی پس از ۹۰ دقیقه توسط نمونه MoS_2 و نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ به ترتیب، ۷۷/۸۹ و ۸۵/۲۱ درصد بوده (شکل ۱۴) و تخریب رنگ توسط نانوکامپوزیت سنتز شده از نمونه دی‌سولفید مولیبدن بیشتر است. هم‌چنین در تخریب رنگ اثر جذب و واجذب‌های سطحی فوتوکاتالیزورها در نبود تابش نور فرابنفش دیده می‌شود.

با تابش نور به نیم‌رسانای $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ ، حفره‌های تولید شده در واکنش با آب رادیکال $\text{OH}^\bullet$ آزاد می‌کنند و پتانسیل برای احیای مولکول‌های اکسیژن به صورت $\text{O}_2^{\bullet-}$ کافی است. رادیکال‌های $\text{OH}^\bullet$ و $\text{O}_2^{\bullet-}$ نقش مخرب‌های رنگ‌های صنعتی را ایفا می‌کنند. از آنجا که این فوتوکاتالیزور ($\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$) کامپوزیتی از دو فاز با گاف‌های نواری متفاوت است، انتقال الکترون بین این فازهای بلوری منجر به کاهش بازده بازترکیب الکترون-حفره می‌شود. به عبارت دیگر، سرعت تولید الکترون-حفره در این دو فاز که سطوح انرژی متفاوتی دارند، یکسان نیست و تعداد حفره‌های قابل دسترس بیشتر می‌شود؛ از این‌رو، فرآیند فوتوکاتالیزوری در نانوکامپوزیت نسبت به MoS_2 افزایش می‌یابد. این نتایج در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

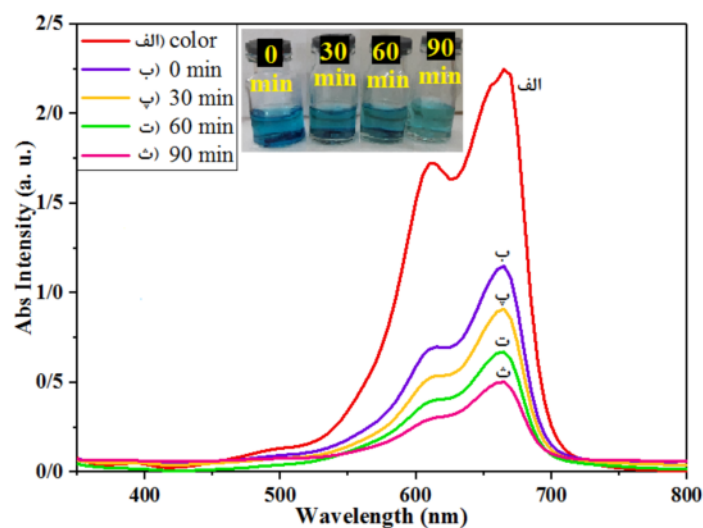
از آنجا که همه پارامترهای موثر در فرایند فوتوکاتالیزوری دو رنگ MO و MB از جمله pH (خنثی) و مقدار وزنی کاتالیزور ثابت در نظر گرفته شده‌اند، می‌توان تفاوت در میزان تخریب این دو رنگ را در طول پیوندهای آروماتیکی و تقارن-های فضایی این دو رنگ جستجو کرد. به علت تقارن بیشتر و طول پیوند بلندتر در رنگ MB، شکستن پیوندها و تخریب آن سخت‌تر و نیازمند انرژی بیشتری است.



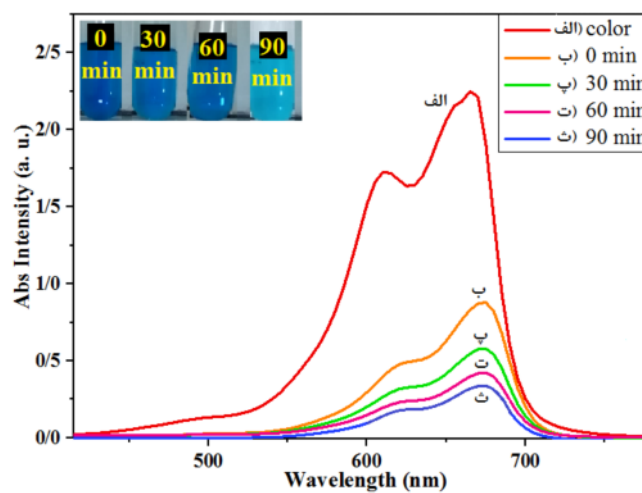
شکل ۱۰ طیف جذب تخریب رنگ متیل اورانژ توسط MoS_2 با تابش نور فرابنفش.



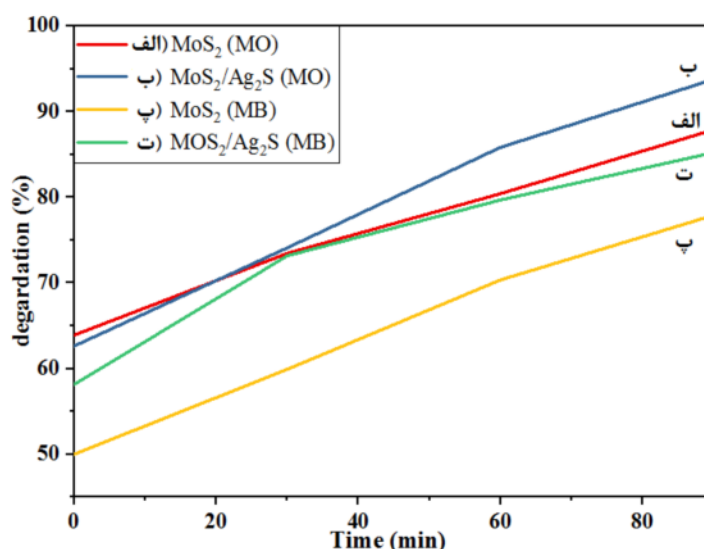
شکل ۱۱ طیف جذب تخریب رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ با تابش نور فرابنفش.



شکل ۱۲ طیف جذب تخریب رنگ متیلن‌بلو توسط MoS_2 با تابش نور فرابنفش.



شکل ۱۳ طیف جذب تخریب رنگ متیلن‌بلو توسط نانوکامپوزیت $\text{MoS}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ با تابش نور فرابنفش.



شکل ۱۴ منحنی درصد تخریب رنگ‌ها برحسب زمان برای همه نمونه‌ها با تابش نور فرابنفش.

برداشت

نور فرابنفش منجر به تخریب رنگ‌ها شد، در نتیجه می‌توان از آن به عنوان کاتالیزوری قدرتمند در شرایط معمول آزمایشگاهی حتی بدون تابش نور استفاده کرد. به عبارت دیگر، این نانوکامپوزیت یک فوتوکاتالیزور ایمن و سبز است که می‌تواند بدون آسیب‌های جسمی و محیطی، رنگ‌های صنعتی را در محیط آبی حذف کند و به راحتی قابل بازیافت است.

مراجع

- [1] Nasrallah T. B., Dlala H., Amlouka M., Belgacem S., Bernede J. C., "Some physical investigations on Ag₂S thin films prepared by sequential thermal evaporation", *Synthetic Metals* 151 (2005) 225-230.
- [2] Sadovnikov S. I., Gusev A. I., "Structure and properties of Ag₂S/Ag semiconductor/metal heteronanostructure", *Biointerface Research in Applied Chemistry* 6 (2016) 1797-1804.
- [3] Pourahmad A., "Ag₂S nanoparticle encapsulated in mesoporous material nanoparticles and its application for photocatalytic degradation of dye in aqueous solution", *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 276-287.
- [4] Nagasuna K., Akita T., Fujishima M. and Tada H., "Photodeposition of Ag₂S quantum dots and application to photoelectrochemical cells for hydrogen production under simulated sunlight", *Langmuir* 27 (2011) 7294-7300.
- [5] Jadhav U. M., Patel S. N., Patil R. S., "Synthesis of Silver Sulphide Nanoparticles by Modified Chemical Route For Solar Cell

در این پژوهش، نانوذرات نقره با روش سبز و همچنین، نانوساختارهای بلوری دی‌سولفید مولیبدن خالص و کامپوزیت شده با سولفید نقره با استفاده از روش گرمایی سنتز شدند. سنتز نمونه‌ها بدون استفاده از جو بی‌اثر و در شرایط استاندارد آزمایشگاهی انجام گردید. برای مشخصه‌یابی نانوساختارهای سنتز شده از پراش سنج پرتو ایکس، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ، میکروسکوپ‌های الکترون روبشی و عبوری و طیف-سنج فرابنفش-مرئی استفاده شد. تحلیل طرح‌های پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه دی‌سولفید مولیبدن دارای ساختار ششگوشی با گروه فضایی *P63/mmc* بوده و نانوکامپوزیت سنتز شده شامل فاز ششگوشی دی‌سولفید مولیبدن و فاز تک-میل سولفید نقره است. طیف تبدیل فوریه فروسرخ به خوبی تشکیل ساختار دی‌سولفید مولیبدن خالص و کامپوزیت شده را نشان داد. طیف EDS نمونه‌ها تأییدکننده حضور عناصر مورد نظر Mo، S و Ag در نانوکامپوزیت بود. تصاویر TEM ساختار نانورقه‌ای دی‌سولفید مولیبدن را نشان داد و همچنین تشکیل نانوکامپوزیت MoS₂/Ag₂S را تأیید کرد که بصورت بارگیری نانوذرات Ag₂S روی نانورقه‌های MoS₂ است. در طیف جذبی UV-Vis صفحات MoS₂ قله پلاسمون سطحی دیده شد. نانورقه MoS₂ و نانوکامپوزیت MoS₂/Ag₂S می‌توانند به عنوان مخرب‌های رنگ صنعتی متیل اورانژ و متیلین بلو به کار روند. نانوساختارهای سنتز شده در تخریب رنگ متیل اورانژ کارایی قابل توجهی داشتند. نانوکامپوزیت سنتز شده حتی بدون تابش

- [14] Zhang H., Wei B., Zhu L., Yu J., Sun W., and Xu L., "Cation exchange synthesis of ZnS-Ag₂S microspheric composites with enhanced photocatalytic activity", *Applied surface science* 270 (2013) 133-138.
- [15] Gao H., Wang F., Wang S., Wang X., Yi Z., Yang H., "Photocatalytic activity tuning in a novel Ag₂S/CQDs/CuBi₂O₄ composite: Synthesis and photocatalytic mechanism", *Materials Research Bulletin* 115 (2019) 140-149.
- [16] Tian J., Yan T., Qiao Z., Wang L., Li W., You J., Huang B., "Anion-exchange synthesis of Ag₂S/Ag₃PO₄ core/shell composites with enhanced visible and NIR light photocatalytic performance and the photocatalytic mechanisms", *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017) 566-578.
- [17] Yu C., Wei L., Zhou W., Dionysiou D. D., Zhu L., Shu Q., and Liu H., "A visible-light-driven core-shell like Ag₂S@Ag₂CO₃ composite photocatalyst with high performance in pollutants degradation", *Chemosphere* 157 (2016) 250-261.
- [18] Hu X., Li Y., Tian J., Yang H., and Cui H., "Highly efficient full solar spectrum (UV-vis-NIR) photocatalytic performance of Ag₂S quantum dot/TiO₂ nanobelt heterostructures", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 45 (2017) 189-196.
- [19] Mak K. F., Shan J., "Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides", *Nature Photonics* 10 (2016) 216-226.
- [20] Duan K., Du Y., Feng Q., Ye X., Xie H., Xue M., Wang C., "Synthesis of Platinum Nanoparticles by using Molybdenum Disulfide as a Template and its Application to Enzyme-like Catalysis", *ChemCatChem* 6 (2014) 1873-1876.
- [21] Pourabbas B., Jamshidi B., "Preparation of MoS₂ nanoparticles by a modified hydrothermal method and the photo-catalytic activity of MoS₂/TiO₂ hybrids in photo-oxidation of phenol", *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 55-62.
- [22] Wang S., An C., Yuan J., "Synthetic fabrication of nanoscale MoS₂-based transition metal sulfides", *Materials* 3 (2010) 401-433.
- [23] He Z., Que W., "Molybdenum disulfide nanomaterials: structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction", *Applied Materials Today* 3 (2016) 23-56.
- [24] Bai L., Cai X., Lu J., Li L., Zhong S., Wu L., Gong P., Chen J. and Bai S., "Surface and Applications", *Research Journal of Chemical Sciences* 3 (2013) 69-74.
- [6] Awwad A. M., Salem N. M., Aqarbeh M. M. Abdulaziz F. M., "Green synthesis, characterization of silver sulfide nanoparticles and antibacterial activity evaluation", *Chemistry international* 6 (2020) 42-48.
- [7] Di L., Yang H., Xian T., Liu X. and Chen X., "Photocatalytic and Photo-Fenton Catalytic Degradation Activities of Z-Scheme Ag₂S/BiFeO₃ Heterojunction Composites under Visible-Light Irradiation", *Nanomaterials* 9 (2019) 399.
- [8] Wei Z., Benlin D., Fengxia Z., Xinyue T., Jiming X., Lili Z., Shiyin L., Leung D. Y.C. and Cheng Sun, "A novel 3D plasmonic p-n heterojunction photocatalyst: Ag nanoparticles on flower-like p-Ag₂S/n-BiVO₄ and its excellent photocatalytic reduction and oxidation activities", *Applied Catalysis B: Environmental* 229 (2018) 171-180.
- [9] Khanchandani S., P. K. Srivastava, Kumar S., Ghosh S. and Ganguli A. K., "Band Gap Engineering of ZnO using Core/Shell Morphology with Environmentally Benign Ag₂S Sensitizer for Efficient Light Harvesting and Enhanced Visible-Light Photocatalysis", *Inorganic Chemistry* 53 (2014) 8902-8912.
- [10] Zhao X., Yang H., Li R., Cui Z., and Liu X., "Synthesis of heterojunction photocatalysts composed of Ag₂S quantum dots combined with Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets for the degradation of dyes", *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 5524-5538.
- [11] Liu Y., Geng P., Wang J., Yang Z., Lu H., Hai J., Lu Z., Fan D. and Li M., "In-situ ion-exchange synthesis Ag₂S modified SnS₂ nanosheets toward highly photocurrent response and photocatalytic activity", *Journal of colloid and interface science* 512 (2018) 784-791.
- [12] Qiu X. P., Yu J. S., Xu H. M., Chen W. X., Hu W., Bai H. Y., Chen G. L., "Interfacial effect of the nanostructured Ag₂S/Co₃O₄ and its catalytic mechanism for the dye photodegradation under visible light", *Applied Surface Science* 362 (2016) 498-505.
- [13] Xue B., Jiang H. Y., Sun T., Mao F., Ma C. C., and Wu J. K., "Microwave-assisted one-step rapid synthesis of ternary Ag/Ag₂S/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for improved visible-light induced photodegradation of organic pollutant", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 353 (2018) 557-563.

- [33] Peng Y., Meng Z., Zhong C., Lu J., Yu W., Yang Z. and Qian Y., "Hydrothermal synthesis of MoS_2 and its pressure-related crystallization", *Journal of Solid State Chemistry* 159 (2001) 170-173.
- [34] Solomon G., Mazzaro R., You S., Natile M. M., Morandi V., Concina I. and Vomiero A., " $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MoS}_2$ nanocomposites anchored on reduced graphene oxide: Fast interfacial charge transfer for hydrogen evolution reaction", *ACS applied materials and interfaces* 11 (2019) 22380-22389.
- [35] Wang M., Ju P., Li W., Zhao Y. and Han X., " Ag_2S nanoparticle-decorated MoS_2 for enhanced electrocatalytic and photoelectrocatalytic activity in water splitting", *Dalton Transactions* 46 (2017) 483-490.
- [36] Etman A. S., Abdelhamid H. N., Yuan Y., Wang L., Zou X., Sun J., "Facile water-based strategy for synthesizing MoO_{3-x} nanosheets: efficient visible light photocatalysts for dye degradation", *ACS omega* 3 (2018) 2193-2201.
- [37] Osim W., Stojanovic A., Akbarzadeh J., Peterlik H. and W. H. Binder, "Surface modification of MoS_2 nanoparticles with ionic liquid ligands: Towards highly dispersed nanoparticles", *Chemical Communications* 49 (2013) 9311-9313.
- [38] Jiang D., Chen L., Xie J. and Chen M., " $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gC}_3\text{N}_4$ composite photocatalysts for efficient Pt-free hydrogen production. The co-catalyst function of $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ formed by simultaneous photodeposition", *Dalton Transactions* 43 (2014) 4878-4885.
- [39] Zamiri R., Ahangar H., A. Zakaria, A. Zamiri, G. Shabani M., Singh B. and Ferreira J. M. F., "The structural and optical constants of Ag_2S semiconductor nanostructure in the Far-Infrared", *Chemistry Central Journal* 9 (2015) 1-6.
- [40] Osim W., Stojanovic A., Akbarzadeh J., Peterlik H., Wolfgang Binder H., "Surface modification of MoS_2 nanoparticles with ionic liquid-ligands: towards highly dispersed nanoparticles", *Chemical Communications* 49 (2013) 9311-9313.
- [41] Anandalakshmi K., Venugobal J., "Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Vitex negundo* (Karu Nochchi) leaf extract and its antibacterial activity", *Medicinal chemistry* 7 (2017) 218-225.
- [42] Eda G., Yamaguchi H., Voiry D., Fujita T., Chen M., Chhowalla M., "Photoluminescence from chemically exfoliated MoS_2 ", *Nano Letters* 11 (2011) 5111-5116.
- interface engineering in $\text{Ag}_2\text{S}@/\text{MoS}_2$ core-shell nanowire heterojunctions for enhanced visible photocatalytic hydrogen production", *ChemCatChem* 10 (2018) 2107-2114.
- [25] Huo P., Liu C., Wu D., Guan J., Li J., Wang H., Tang Q., Li X. Yan Y., Yuan S., "Fabricated $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{reduced graphene oxide}$ composite photocatalysts for enhancing visible light photocatalytic and antibacterial activity", *Journal of industrial and engineering chemistry* 57 (2018) 125-133.
- [26] Yu H., Liu W., Wang X., Wang F., "Promoting the interfacial H_2 -evolution reaction of metallic Ag by Ag_2S cocatalyst: a case study of $\text{TiO}_2/\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$ photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* 225 (2018) 415-423.
- [27] Di L., Xian T., Sun X., Li H., Zhou Y., Ma J., and Yang H., "Facile preparation of $\text{CNT}/\text{Ag}_2\text{S}$ nanocomposites with improved visible and NIR light photocatalytic degradation activity and their catalytic mechanism", *Micromachines* 10 (2019) 503.
- [28] Wang Y., Sun M., Fang Y., Sun S., and He J., " Ag_2S and MoS_2 as dual, co-catalysts for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutions over CdS ", *Journal of materials science* 51 (2016) 779-787.
- [29] Noori F., Gholizadeh A., "Structural, optical, magnetic properties and visible light photocatalytic activity of $\text{BiFeO}_3/\text{graphene oxide}$ nanocomposites", *Materials Research Express* 6 (2020) 1250g1.
- [30] Hu H., Deng C., Xu J., Zhang K. and Sun M., "Metastable $h\text{-MoO}_3$ and stable $\alpha\text{-MoO}_3$ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity", *Journal of Experimental Nanoscience* 10 (2015) 1336-1346.
- [31] Krishnan U., Kaur M., Singh K., Kaur G., Singh P., Kumar M. and Kumar A., " MoS_2/Ag nanocomposites for electrochemical sensing and photocatalytic degradation of textile pollutant", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 3711-3721.
- [32] Cheah A., Chiu W. S., Khiew P. S., Nakajima H., Saisopa T., Songsiririttigul P., Radiman S. and Hamid M. A. A., "Facile synthesis of a Ag/MoS_2 nanocomposite photocatalyst for enhanced visible-light driven hydrogen gas evolution", *Catalysis Science and Technology* 5 (2015) 4133-4143.