



سنتز، مشخصه‌یابی و فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 پوشش داده شده با نانوذرات Fe_3O_4

ندا خراسانی پور^۱، پروانه ایرانمنش^{۱*}، سمیرا سعیدنیا^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۵/۱۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۷/۲۰)

چکیده: در این پژوهش، نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 به روش گرمایی و نانوکامپوزیت $\text{ZnS}/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ به روش هم‌رسوبی سنتز شدند. نخست نانوذرات ZnS سنتز شده و سپس با نانوساختار MoS_2 بارگذاری شدند. در ادامه، ZnS/MoS_2 به دست آمده با نانوذرات مگنتایت Fe_3O_4 پوشش داده شدند و فرآورده پایانی به صورت نانوکامپوزیت $\text{ZnS}/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ تهیه گردید. برای شناسایی و مشخصه‌یابی نمونه‌ها از آنالیزهای پراش سنج پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنج‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و رامان، میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی (TEM)، آزمون جذب و واجذب نیتروژن (BET) استفاده شد. با استفاده از طیف‌سنجی نورتایی (PL) ویژگی‌های نورتایی هر دو نانوکامپوزیت بررسی گردید. طیف تبدیل فوریه فروسرخ به خوبی تشکیل پیوندهای Fe-O ، Zn-S و Mo-S را نشان داد. الگوی پراش پرتو ایکس حضور ساختار مکعبی ZnS و Fe_3O_4 و ساختار شش‌گوشی MoS_2 را به خوبی تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی به خوبی تشکیل نانوساختارها را نشان دادند. در طیف PL، شدت قله‌ی نورتایی کاهش یافته نانوکامپوزیت $\text{ZnS}/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ می‌تواند ناشی از کاهش بازده بازترکیب الکترون-حفره نمونه‌ی سه‌تایی در مقایسه با نمونه‌ی دوتایی باشد. فعالیت فوتوکاتالیزوری $\text{ZnS}/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ بر تخریب رنگ متیل نارنجی (MO) و اسید براون (AB) با استفاده از تابش نور فرابنفش بررسی شد. نمونه فعالیت فوتوکاتالیزوری خوبی از خود نشان داد و هم‌چنین به دلیل ویژگی مغناطیسی به راحتی قابل بازیافت است که می‌تواند به عنوان فوتوکاتالیزور در واکنش‌های دیگر به کار رود.

واژه‌های کلیدی: هم‌رسوبی؛ گرمایی؛ نانوکامپوزیت؛ فعالیت فوتوکاتالیزوری؛ $\text{ZnS}/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

مقدمه

پساب و فاضلاب تولید شده از مواد شیمیایی، نساجی، رنگ، دارویی و غیره وجود دارند. تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده‌ها در فاضلاب‌ها و پساب‌ها از مؤثرترین روش‌های فرآیندهای پیشرفته اکسایش است که در آن به دلیل تابش امواج الکترومغناطیسی به سطح محلول آبی، مجموعه‌ای از واکنش‌های کاهش - اکسایش روی می‌دهند که سرانجام منجر به تخریب آلاینده‌ها می‌شوند [۲]. ویژگی فوتوکاتالیزوری قابل ملاحظه نیم‌رساناها منجر به استفاده از آنها در تخریب مولکول‌های آلی زیر تابش نور فرابنفش در تخریب فوتوکاتالیزوری شده است. با قرارگیری

از شروع تمدن بشری، آلودگی محیط زیست با انسان همراه بوده و هم‌زمان با رشد جوامع شهری و تغییر در سبک زندگی، آلاینده‌ها و پساب‌ها ضمن تغییر افزایش یافته‌اند. امروزه آلودگی منابع آب و فاضلاب به دلیل آزاد شدن فلزهای سنگین، رنگ‌های آلی، نشت نفت و غیره موضوع داغی است. اگرچه صنایع موظف هستند که با روش‌های مختلف، پساب‌های خود را بی‌ضرر کنند، اما آلودگی آب به طور مداوم در حال افزایش است [۱]. روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه

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

نیمرسانا در معرض نور فرابنفش، الکترون‌ها و حفره‌ها ایجاد می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌ها که اجزای ضروری واکنش فتوکاتالیزوری هستند، تنها در صورتی ایجاد می‌شوند که انرژی تابشی از پهنای گاف نواری نیمرسانا فراتر برود [۳]. با کاهش اندازه ذرات پهنای گاف نواری نیمرسانا بیشتر شده و طول موج جذب آن‌ها را کاهش می‌دهد. افزایش پهنای گاف نواری نیمرسانا باعث می‌شود که نوار رسانش به انرژی بالاتر و نوار ظرفیت به انرژی پایین‌تری منتقل شود و در نتیجه حفره‌های نوار ظرفیت و الکترون‌های نوار رسانش با کاهش اندازه ذرات به وجود می‌آیند. از سوی دیگر با کاهش اندازه ذرات نیمرسانا، مساحت سطح ذرات در واحد حجم افزایش می‌یابد که این اثر قابل توجهی بر افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری دارد [۴].

در سال‌های اخیر، مواد کامپوزیتی کاربردهای در زمینه‌های مختلف چون الکترونیک، زیست‌پزشکی، نوری و شیمی تجزیه دارند. نانوذرات کامپوزیتی مواد با کیفیت بالا، عملکرد بالا و ویژگی‌های اصلاح شده هستند. در صورت ترکیب آنها با مواد دیگر، ویژگی‌های ماده‌ی میزبان چون واکنش‌پذیری یا پایداری گرمایی، می‌تواند بهبود یابد. به طور کلی مواد مختلفی که با هم ترکیب می‌شوند، ویژگی‌های متمایزی را نشان می‌دهند. هدف از ترکیب چند ماده‌ی کامپوزیتی اغلب افزایش عملکرد، افزایش پایداری، کاهش مصرف مواد گران‌بها و غیره است [۵]. نیمرساناهای مرکب دربردارنده عناصر مختلف دارای طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های فیزیکی هستند. در میان این ترکیب‌ها، نیمرساناهای گروه II-VI همواره از اهمیت زیادی داشته‌اند. در بیش از یک دهه گذشته، نیمرساناهای II-VI به دلیل امکان کاربرد در دستگاه‌های اپتوالکترونیک بررسی شده‌اند. با توجه به پهنای گاف نواری، این گروه از نیمرساناها گسیل مؤثر در ناحیه آبی نور مرئی دارند [۶، ۷]. هم‌چنین این ترکیب‌ها انتخاب خوبی برای جایگزینی با موادی چون GaN برای ساخت دیودهای لیزری نور گسیل هستند. با وجود ویژگی‌های مشابه، هر یک از ترکیب‌های نیمرسانای گروه II-VI ویژگی‌های فیزیکی ویژه خود را دارند. این ترکیب‌ها اغلب دارای ساختارهای بلوری مکعبی (زینک بلند) یا شش گوشه (ورتسایت) هستند. نوع گاف نواری می‌تواند اثر قابل‌توجهی بر ویژگی‌های ترکیب‌های نیمرسانا چون جذب نوری و رسانایی الکتریکی داشته باشد. ترکیب‌های گروه II-VI دارای یک گاف نواری پهن هستند که از آن‌ها می‌توان برای ساخت اجزایی

چون دیودهای نورگسیل، آشکارسازهای UV و لیزرهای نیمرسانا استفاده کرد [۸]. ZnS ویژگی‌های بسیار خوبی چون گاف نواری مستقیم پهن ۳/۷ الکترون ولت، واکنش‌پذیری بالا و ویژگی‌های ترابری عالی دارد [۹]. افزون بر این ویژگی‌ها، پایداری گرمایی خوب و انتقال بالا در ناحیه IR، آن را یک نامزد مناسب برای اپتوالکترونیک می‌سازد [۱۰]. MoS₂ یک ماده نیمرسانای دو بعدی با ساختار بی‌مانند و ویژگی‌هایی چون واکنش‌پذیری، رسانایی الکتریکی، سطح مقطع بالا و پایداری شیمیایی است [۱۱]. MoS₂ به دلیل حساسیت زیاد به نور مرئی و تابش فرابنفش، کاربردهای متنوعی در زمینه اپتوالکترونیک دارد و این را می‌توان به گاف نواری غیرمستقیم باریک حالت توده‌ای آن (بین ۱/۳ و ۱/۸ الکترون ولت) نسبت داد [۱۲]. با وجود ویژگی‌های قابل توجه MoS₂، اشکال‌هایی چون سرعت پایین انتقال الکترون و ترکیب سریع جفت الکترون-حفره دارد. هیبرید یا کامپوزیت MoS₂ با نیمرساناهای دیگر می‌تواند این ویژگی‌ها را بهبود بخشیده و گستره کاربردهای آن را گسترش دهد [۱۳]. ZnS یک نیمرسانای برپایه گوگرد با ثابت‌های شبکه نزدیک به MoS₂ است. رشد ZnS با MoS₂ بسیار مطلوب است. ویژگی‌های الکترونیکی و اپتوالکترونیک ساختار کامپوزیتی ZnS/MoS₂ نسبت به MoS₂ و ZnS خالص بهبود می‌یابد. ZnS/MoS₂ با رسانایی خوب، سرعت انتقال الکترون بالا و فعالیت الکتروشیمیایی بالا، با موفقیت برای تشخیص ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری استفاده می‌شود [۱۴]. نانوذرات مغناطیسی کاربردهای گسترده‌ای در صنعت، پزشکی، صنایع غذایی، محیط زیست و غیره دارند. یکی از این نانوذرات مغناطیسی مگنتایت (Fe₃O₄) با ساختار بلوری اسپینلی معکوس، و رنگ سیاه یا قهوه‌ای تیره است. این ماده زیست سازگار و غیر سمی است و در موارد متعددی چون کاربردهای مغناطیسی اشباع بالا برای انتقال ذرات با میدان مغناطیسی متناوب و کاربردهای پزشکی به کار می‌رود. هم‌چنین، این ماده در نانوذرات هسته-پوسته یا نانوکامپوزیت‌های دیگر استفاده می‌شود تا به صورت هدفمند ویژگی مغناطیسی را برای نانوذرات همراه، فراهم سازد [۱۵].

در این پژوهش، نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ با روش‌های ساده سنتز و به روش ترکیبی گرمایی و هم‌رسوبی تهیه شد و سپس فعالیت فوتوکاتالیزوری آن در فرآیند حذف

و برای ۲۱ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شد. پس از آن و سرد شدن اتوکلاو، مواد خارج شده قرار داده شد، شستشو و در دمای اتاق خشک گردید. فرآورده نهایی مشخصه‌یابی شد.

سنتز نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄

نخست ۰/۱ مول از نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂ در ۲۰ میلی لیتر آب دوبار یون‌زدایی شده در حمام فرا صوت قرار داده شد. پس از خروج از حمام فراصوت، محلول به درون ظرف پارافین منتقل شد. سپس به مقدار ۰/۱ مول از FeCl₃ و FeCl₂ حل شده در ۲۵ میلی‌لیتر آب دوبار یون‌زدایی شده به محلول پیشین اضافه گردید و کاملاً هم‌زده شد. سپس محلول از ظرف پارافین خارج و روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. pH محلول به ۹ رسانده شد. سرانجام رسوب به دست آمده چند بار با آب دوبار یون‌زدایی شده شستشو و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برای خشک‌سازی و انجام بررسی‌ها در کوره خشک شد.

تهیه نمونه‌ها برای بررسی ویژگی فوتوکاتالیزوری

نخست محلول رنگ با غلظت ۱۰۰ ppm از رنگ‌های متیل نارنجی و اسید قهوه‌ای به طور جداگانه تهیه گردید و سپس فوتوکاتالیزور ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ با مقدار ۱۰ mg به آنها افزوده شد محلول‌های دارای فوتوکاتالیزور با pH خنثای ۷ به مدت یک ساعت در تاریکی به طور پیوسته هم زده شدند. پس از طی شدن این زمان یعنی پس از تخریب رنگ‌ها به دلیل جذب و واجذب‌های سطحی نانوکامپوزیت‌ها، محلول‌ها زیر تابش لامپ فرابنفش (توان ۴۶۰ وات و ولتاژ ۲۳۰ ولت) قرار گرفتند و هر ۱۵ دقیقه، ۶ میلی‌لیتر از آنها برداشته شد. این فرآیند برای ۱۲۰ دقیقه ادامه یافت. سرانجام با استفاده از آهنربا همه فوتوکاتالیزور از رنگ جدا شده و محلول باقی‌مانده رنگ برای تهیه طیف جذب و بررسی درصد تخریب آماده شد.

مشخصه‌یابی

ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و در آخر فوتوکاتالیزوری نمونه‌های سنتز شده بررسی شد. مشخصه‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی آن‌ها با پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل X'pertpro از شرکت Panalytical، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مدل Nicoletis 10 از شرکت Thermoscientific، میکروسکوپ الکترونی تراگیسیلی (TEM) مدل EM10C-100 kV شرکت زایس، طیف‌سنج

شیمیایی دو رنگ صنعتی رایج و پرکاربرد متیل نارنجی و اسید قهوه‌ای موجود در محلول آبی زیر تابش نور فرابنفش بررسی گردید.

روش آزمایش و مشخصه‌یابی

مواد

مواد مورد استفاده برای سنتز نانوکامپوزیت‌های ZnS/MoS₂ و ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ عبارتند از استات روی ((Zn(O₂CCH₃))₂، دی سدیم سولفید (Na₂S. 9H₂O)، اسید اتیلن دی آمین تترااستیک (EDTA - C₁₀H₁₆N₂O₈)، محلول آمونیاک (NH₃OH)، مولیبدات آمونیوم ((NH₄)₆Mo₇O₂₄. 4H₂O)، تیوره (H₂NCSNH₂)، اسید نیتریک (HNO₃)، کلرید آهن دو ظرفیتی (FeCl₂. 2H₂O)، کلرید آهن سه ظرفیتی (FeCl₃)، آب مقطر، آب دو بار یون‌زدایی شده و اتانول برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نیز از رنگ‌های متیل نارنجی (MO) و اسید براون (AB) استفاده شد. گفتنی است که همه مواد یاد شده با درصد خلوص بالا از شرکت‌های معتبر تهیه شدند.

سنتز نانوذرات تری اکسید مولیبدن

به منظور تهیه دی‌سولفید مولیبدن نخست باید تری‌اکسید مولیبدن (MoO₃) سنتز شود. برای تشکیل ساختار تری‌اکسید مولیبدن، سنتز با روش گرمایی انجام شد. به این صورت که مقدار ۰/۱ مول هپتامولیبدات آمونیوم در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر با هم زدن هم‌گن‌سازی و حل شد، سپس با اسیدنیتریک، pH محلول در ۱ تنظیم شد. پس از آن، محلول به اتوکلاو منتقل شده و در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت گرمادهی شد. فرآورده سفیدرنگ برای ۳۰ دقیقه در دستگاه فرامرکزگریزی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و سپس با آب مقطر شستشو داده شده و سرانجام در دمای اتاق خشک گردید.

سنتز نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂

نخست ۰/۱ مول از پودر سولفید روی از پیش تهیه شده [۱۶] در ۱۵ میلی لیتر آب دوبار یون‌زدایی شده ریخته شد و در حمام فراصوت قرار داده شد. پس از خارج کردن محلول از حمام فراصوت، ۰/۱ مول‌تری‌اکسید مولیبدن حل شده در ۳۰ میلی لیر آب دوبار یون‌زدایی به آن اضافه گردید. سپس، ۰/۱ مول از محلول تیوره به این محلول اضافه شد تا محلول هم‌گن به دست آید. پس از گذشت مدتی، محلول نهایی به اتوکلاو منتقل

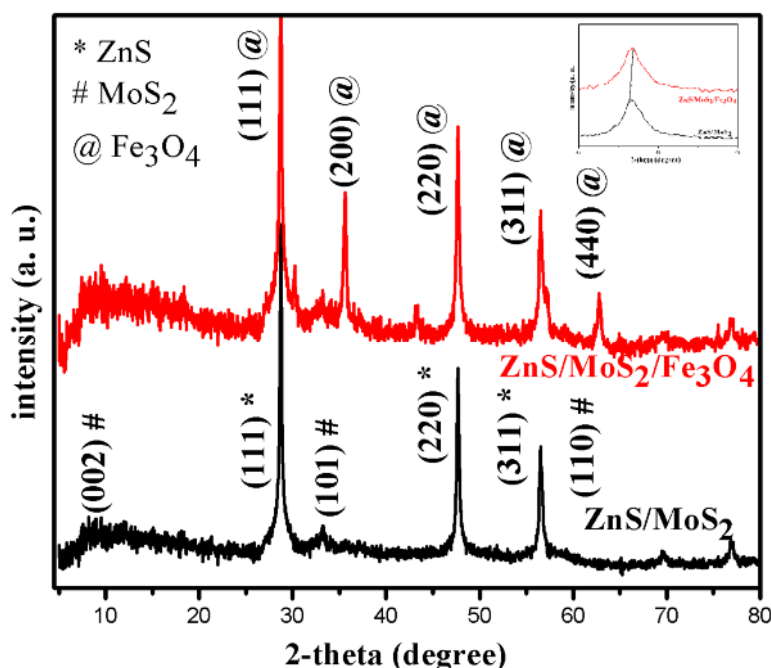
[۱۷]. سولفید مولیبدن ساختار لایه‌ای مانند دارد که با نانویی شدن ساختار، تعداد لایه‌های آن کاهش می‌یابد و با کاهش تعداد لایه‌ها، پهن‌شدگی قله‌ها و کاهش شدت قله (۰۰۲) بارزتر می‌شود [۱۸]؛ در ساختار بلوری سنتز شده این ویژگی دیده می‌شود. نمونه‌های کامپوزیت شده دارای قله‌های مربوط به MoS_2 و ZnS هستند که نشان‌دهنده فاز شش گوشه MoS_2 و فاز مکعبی بلندروی ZnS و تاییدی بر حضور آن‌ها در کامپوزیت است. وجود هر دو فاز MoS_2 و ZnS به صورت کامپوزیت اثری بر ساختار بلوری آن‌ها نداشته است. قله‌های مربوط به MoS_2 به دلیل نزدیک بودن ثابت شبکه آن با ZnS همپوشی دارند و شدت آن‌ها کم شده است. با بارگذاری Fe_3O_4 قله‌های جدید ظاهر شده در زوایای 30.19° ، 35.56° ، 43.22° ، 53.63° ، 57.17° و 62.78° به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار رخ مکعبی رخ مرکزدار (FCC) مگنتایت با گروه فضایی $\text{Fd}3\text{M}$ و همخوان با کارت استاندارد JCPDS 65-3107 هستند [۱۹]. قله‌های مربوط به نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 پس از بارگذاری مگنتایت کمی جابه‌جایی به سمت زوایای بزرگتر دارند که نشان‌دهنده تنش وارد شده ناشی از ساختار بارگذاری شده Fe_3O_4 است.

امان مدل XploRA Plus شرکت HORIBA و آزمون جذب و واجذب نیتروژن (BET) با دستگاه مدل BELSORP Mini شرکت Microtrac Bel Crop انجام شد. طیف‌سنجی نورتایی (PL) با دستگاه مدل CARY ECLIPSE شرکت Varian بررسی گردید.

نتایج و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس

شکل ۱ الگوی پراش پرتو X را برای دو نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 و $\text{ZnS}/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ نشان می‌دهد. قله‌های مشخص و ظاهر شده ساختار بلوری خوب نمونه‌ها را تأیید می‌کند و هیچ قله‌ای مربوط به ناخالصی‌ها دیده نشد که نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه‌های سنتز شده است. سه قله در زوایای 28.65° ، 47.66° و 56.56° به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) از ساختار مکعبی بلندروی سولفید روی با گروه فضایی F-43M و همخوان با کارت استاندارد JCPDS 5-0566 هستند [۱۶]. قله‌های ظاهر شده در زوایای 14.38° ، 32.68° ، 35.79° و 58.33° به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۱۰) ساختار شش گوشه MoS_2 با گروه فضایی P63/mmc و همخوان با کارت استاندارد JCPDS 37-1429 و نتایج دیگران هستند



شکل ۱ طرح پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های ZnS/MoS_2 و $\text{ZnS}/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ به همراه شاخص‌های میلر. تصویر کوچک درون شکل قله (۱۱۱) را نشان می‌دهد.

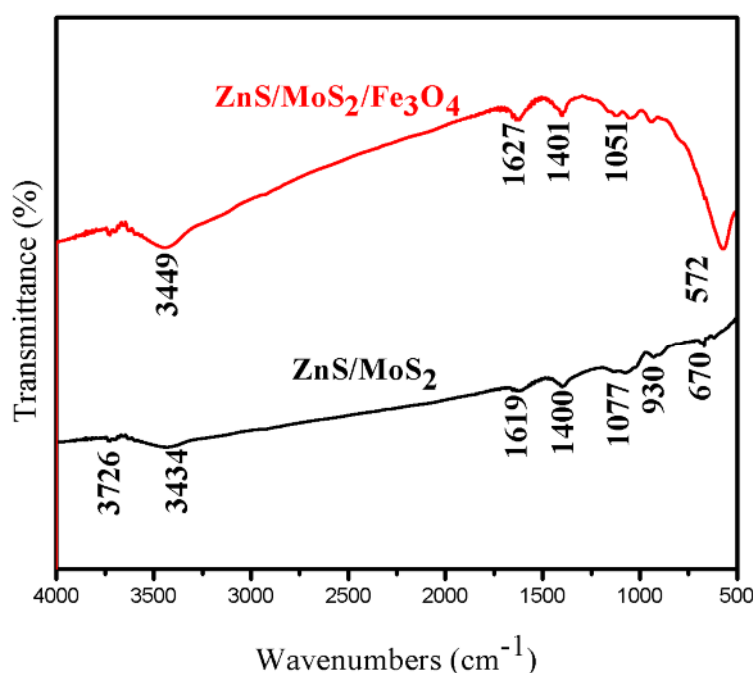
طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ

برای شناسایی کیفی و کمی ترکیب‌ها، تشخیص پیوندهای شیمیایی موجود در ترکیب شیمیایی نمونه‌ها و تعیین نوع گروه عاملی از طیف تبدیل فوریه فروسرخ استفاده شد. شکل ۲ طیف تبدیل فوریه فروسرخ را برای دو نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 و $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ نشان می‌دهد. در این طیف، قله‌های 3449 و 1627cm^{-1} به ترتیب مربوط به مدهای کششی و خمشی H-O-H آب جذب شده سطحی این ترکیب‌ها و تأییدی بر نسبت بالای سطح به حجم و جذب سطحی این نمونه‌ها هستند [۱۶]. قله‌های در گستره $670-930\text{cm}^{-1}$ مشخصه پیوندهای کووالانسی (درون صفحه‌ای) دی سولفید مولیبدن و قله‌های در گستره $1400-1619\text{cm}^{-1}$ مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای واندروالسی (برون صفحه‌ای) دی سولفید مولیبدن هستند که با نتایج دیگران همخوانی خوبی دارند [۲۰]. قله‌ی 1077cm^{-1} مربوط به مد ارتعاشی-خمشی Zn-S نانوذرات سولفید روی بوده [۲۱] که نشان‌دهنده تشکیل نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 است. با بارگذاری نانوذرات Fe_3O_4 و تشکیل ساختار جدید، قله‌ی جدیدی در 572cm^{-1} ظاهر شده که مربوط به مد ارتعاشی-خمشی Fe-O نانوذرات مگنتایت است [۱۹]. همچنین به دلیل هم‌پوشی، بعضی از قله-

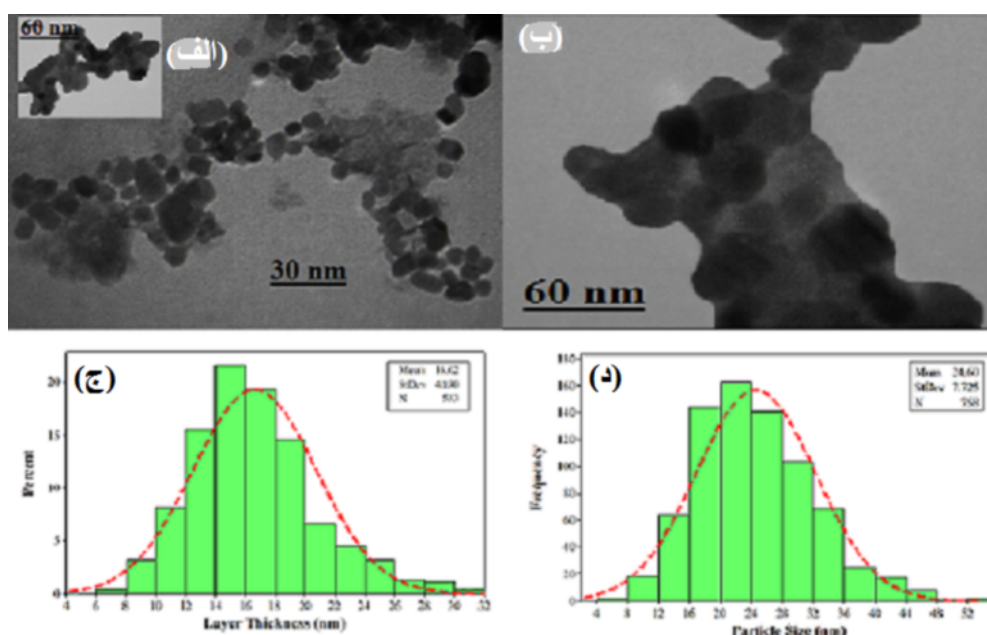
ها حذف شده‌اند که نشان‌دهنده‌ی تشکیل نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی

برای بررسی ساختار و ریختار همه نمونه‌ها و تعیین بهتر اندازه از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۳ آورده شده است، شکل ۳ الف نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 که شامل نانوساختار دی‌سولفید مولیبدن با ساختار لایه‌ای به همراه نانوذرات سولفید روی است را نشان می‌دهد و بخش‌های روشن تک‌لایه‌های MoS_2 هستند که این در همخوانی با نتایج دیگران است [۲۲]؛ نانوذرات سولفید روی کروی شکل و منظم بوده که به صورت کامپوزیتی به همراه سولفید مولیبدن هستند. با توجه به شکل ۳ ب، نانوذرات کروی Fe_3O_4 روی نمونه‌ی دوتایی قرار گرفته و آن را پوشش داده‌اند. اندازه دانه‌ها نسبت به نمونه‌ی دوتایی افزایش یافته است. نمودار توزیع اندازه ذرات به خوبی با یک تابع گاوسی برازش می‌شود که نشان می‌دهد که ذرات توزیع اندازه یکنواختی دارند. میانگین ضخامت لایه و اندازه ذرات برای نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 حدود ۱۶ نانومتر و برای $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ حدود ۲۴ نانومتر است.



شکل ۲ طیف تبدیل فوریه فروسرخ دو نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 و $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.



شکل ۳. تصاویر میکروسکپ الکترونی تراکسیلی (الف) نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 و (ب) نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ به همراه نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات آنها.

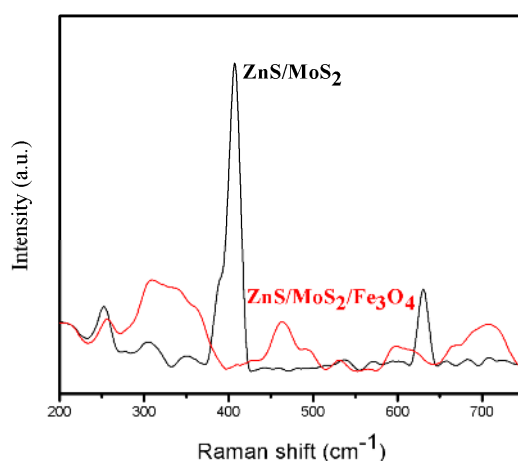
طیف‌های رامان

برای تعیین ویژگی‌های مواد، تشخیص مولکول‌های متقارن حتی در صورت نداشتن دوقطبی دائمی، غیرمخرب و عمومی بودن و برای اثبات یکنواختی نمونه‌ها طیف‌سنجی رامان انجام می‌گیرد. شکل ۴ طیف رامان دو نمونه نانوکامپوزیتی ZnS/MoS_2 و $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. در نمونه نانوکامپوزیتی دو قله ظاهر شده در حدود 389 و 408 cm^{-1} به ترتیب مربوط به حالت‌های ارتعاشی درون صفحه (E_{2g}^1) پیوندهای کووالانسی و بیرون از صفحه (A_{1g}) پیوند واندروالسی دی‌سولفید مولیبدن هستند [۲۳]. قله‌های 253 ، 350 و 630 cm^{-1} به ترتیب مربوط به حالت‌های $E_2(\text{TO})$ ، SO و 2LO سولفید روی هستند. پس از بارگذاری Fe_3O_4 قله‌های مشخصه دی‌سولفید مولیبدن و سولفید روی با جابه‌جایی کمی دیده شدند و قله‌ی ظاهر شده در 660 cm^{-1} مربوط به حالت ارتعاشی A_{1g} از Fe_3O_4 است؛ و شدت قله‌ها در نمونه سه‌تایی کاهش یافته است. قله‌های ظاهر شده دیگر مربوط به پیوندهای Mo-O ، Mo-O_2 و Mo-O_3 هستند [۲۴-۲۶]. نتایج رامان کامپوزیت شدن خوب و تشکیل ساختارهای نانوکامپوزیت‌ها را تأیید می‌کند.

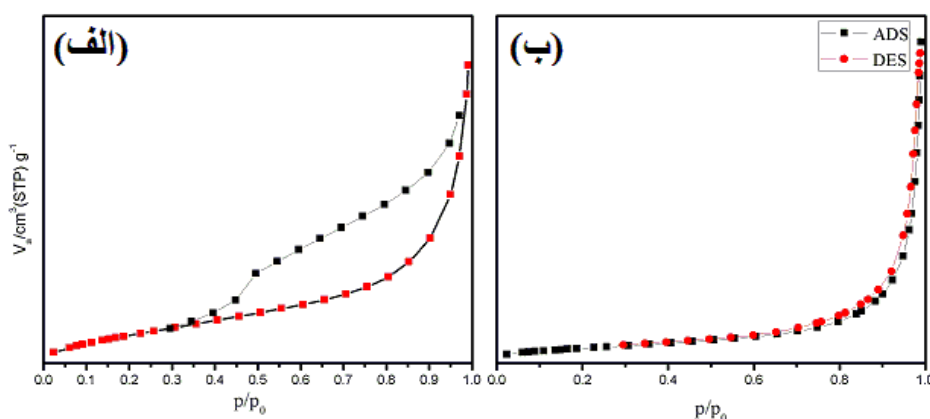
جذب و واجذب سطحی نیتروژن

برای توضیح رفتار مولکول‌های گاز در پدیده جذب سطحی بر

سطوح جامد و هم‌چنین برای محاسبه سطح ویژه، میزان تخلخل، حجم و اندازه، نوع و شکل حفره‌ها آزمون جذب-واجذب سطحی نیتروژن (BET) انجام شد. شکل ۵ نتایج آزمون BET را برای دو نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 و $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ نشان می‌دهد. براساس رده‌بندی اتحادیه بین‌المللی شیمی خالص و کاربردی (IUPAC)، همدمای جذب و واجذب نیتروژن برای نانوکامپوزیت‌های موردنظر از نوع IV است. وجود زانویی نشان‌دهنده‌ی مکان تقریبی تک‌لایه‌ها و بخش کم شیب در میانه همدمای نشانگر تشکیل نخستین چندلایه‌هاست. وجود حلقه پسماند نوع H_3 نشان‌دهنده تراکم مویینه در مزو و ماکروحفره‌هاست. بسته شدن حلقه پسماند در فشار نسبی حدود 0.4 بیانگر حضور مزو حفره‌های کوچک است. سطح ویژه BET، اندازه و حجم حفره‌ها برای نانوکامپوزیت‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. بر این اساس، مساحت تقریبی برای نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 برابر با $3/58$ مترمربع برگرم و برای نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ برابر با $22/56$ مترمربع برگرم بدست آمد که نشان می‌دهد که با بارگذاری مگنتایت، مساحت سطح ویژه افزایش یافته است. این خود می‌تواند در فرایندهای فوتوکاتالیزوری به بازده بالاتری منجر شود.



شکل ۴ طیف رامان نانوکامپوزیت‌های ZnS/MoS_2 و $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.



شکل ۵ آزمون BET نانوکامپوزیت‌های الف ZnS/MoS_2 و ب $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

جدول ۱ مساحت سطح ویژه، حجم و اندازه حفره‌ها برای دو نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 و $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

نمونه	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفره‌ها (cm^3/g)	توزیع اندازه حفره‌ها (nm)
ZnS/MoS_2	۳,۵۸۲	۰,۰۱۲۷	۱۴/۱۸۸
$\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	۲۲,۵۵۶	۰,۱۹۲۶	۳۴/۱۴۸

طیف‌های PL

با بررسی طیف نورتایی می‌توان به بعضی از ویژگی‌های ذاتی ماده چون ترازهای سطحی، گاف نواری و ناخالصی ساختار و همچنین سرعت بازترکیب الکترون حفره در نیمرساناها پی‌برد. به طور کلی، شدت کمتر PL، بازده کمتر بازترکیب الکترون-حفره را نشان می‌دهد که یک نیمرسانا با نرخ پایین بازترکیب الکترون-حفره فعالیت فوتوکاتالیزوری بالایی دارد [۲۷،۲۶]. طیف نورتایی نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۶ آورده شده است. طیف

نورتایی هر دو نانوکامپوزیت دارای دو قله مشخصه و متفاوت در حدود ۳۷۰ و ۵۶۰ نانومتر است که قله نخست در ناحیه فرابنفش پس از بارگذاری نانوذرات مگنتایت به شدت ضعیف شده است. کاهش شدت قله در ناحیه فرابنفش نشان می‌دهد که شدت نورتایی نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ در مقایسه با نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 کم‌تر بوده که ناشی از کاهش مؤثر بازترکیب جفت الکترون-حفره و در نتیجه افزایش نیمه عمر الکترون-حفره‌ها است که به نوبه خود منجر به

Vis، غلظت محلول باقی مانده MO در هر گستره زمانی به دست می آید. چنان که در شکل ۷ دیده می شود، کاهش شدت قله جذبی رنگ MO توسط نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄، با تحریک نور فرابنفش رخ داده است. درصد تخریب نهایی پس از ۹۰ دقیقه توسط نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ برابر با ۸۵/۶ درصد است.

تخریب رنگ اسید قهوه ای (AB)

شکل ۸ طیف جذب تخریب رنگ AB توسط نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ را نشان می دهد. شدت قله مشخصه جذب رنگ AB در طول موج ۴۹۰ نانومتر با حضور نانو-کامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ و با تحریک نور فرابنفش کاهش یافته که نشانی از تخریب رنگ است. پس از گذشت زمان های موردنظر، فوتوکاتالیزور (پودر نانوبلورها) مانند آزمایش تخریب رنگ MO با آهنربا جدا و با اندازه گیری میزان جذب محلول باقی مانده با طیف سنج UV-Vis، غلظت محلول باقی مانده AB در هر گستره زمانی به دست می آید. درصد تخریب نهایی پس از ۹۰ دقیقه توسط نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ برابر با ۸۰/۳۳ درصد است.

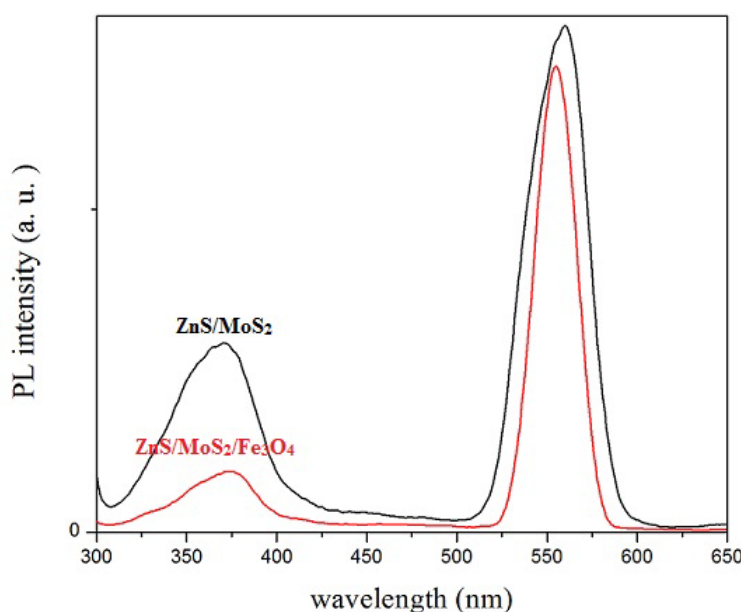
افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ می شود [۲۸].

ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄

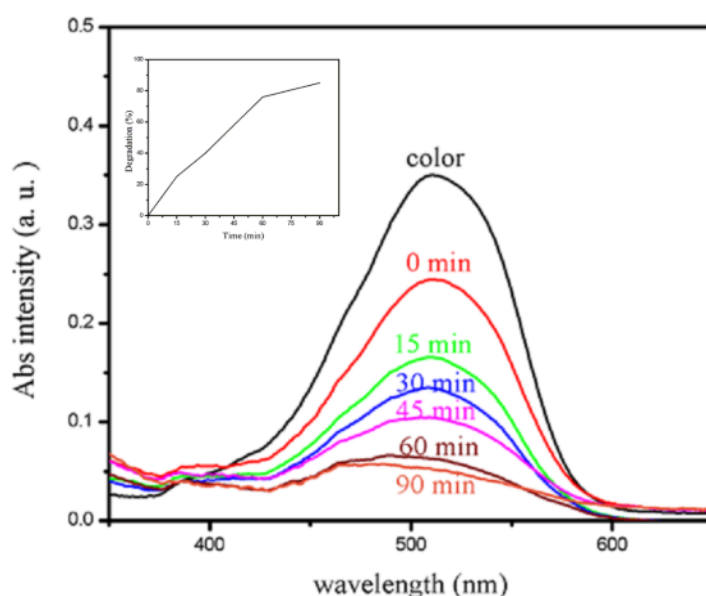
تخریب رنگ زیر تابش نور فرابنفش با ثبت طیف جذب UV-Vis بررسی شد. با افزایش زمان تابش، شدت قله جذب کاهش می یابد که باعث کاهش غلظت رنگ یا به بیانی تخریب رنگ می شود. برای تعیین درصد تخریب رنگ از رابطه $\frac{C_0-C_t}{C_0} \times 100$ استفاده شد که C₀ و C_t به ترتیب جذب اولیه در زمان شروع فعالیت فوتوکاتالیزوری و نهایی بر پایه شدت جذب از نمونه پس از گذشت مدت زمان t از شروع واکنش هستند [۳۰، ۲۹].

تخریب رنگ متیل نارنجی (MO)

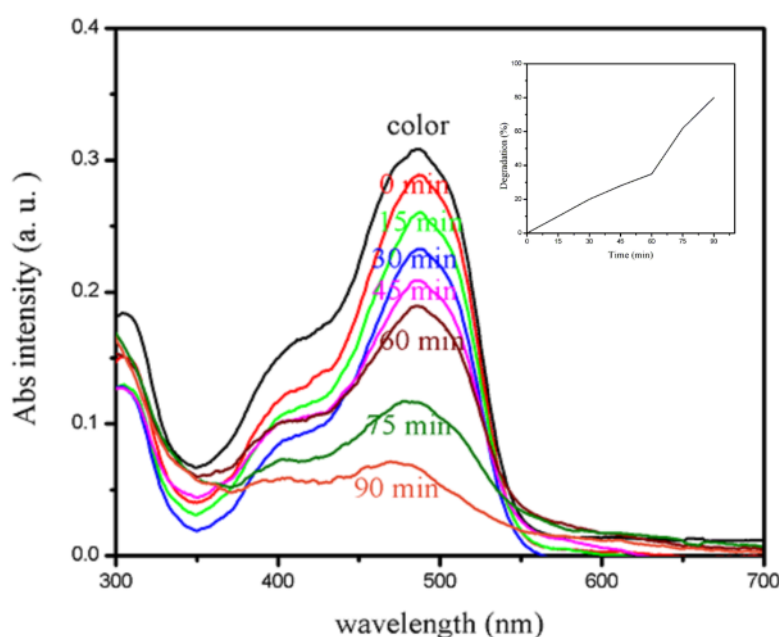
شکل ۷ طیف جذبی مربوط به تخریب رنگ MO توسط نانو-کامپوزیت ZnS/MoS₂/Fe₃O₄ را نشان می دهد. قله مشخصه طیف جذبی MO در حدود ۵۱۰ نانومتر در بررسی تخریب آن طی فرآیند فوتوکاتالیزوری استفاده می شود. پس از گذشت زمان های موردنظر، فوتوکاتالیزور (پودر نانوبلورها) آهنربا جدا و با اندازه گیری میزان جذب محلول باقی مانده با طیف سنج UV-



شکل ۶ طیف نورتابی نانوکامپوزیت های ZnS/MoS₂ و ZnS/MoS₂/Fe₃O₄.



شکل ۷. طیف جذبی تخریب رنگ متیل نارنجی توسط نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ با تابش نور فرابنفش تصویر کوچک درون شکل درصد تخریب رنگ را نشان می‌دهد.



شکل ۸. طیف جذب تخریب رنگ اسید براون توسط نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ با تابش نور فرابنفش تصویر کوچک درون شکل درصد تخریب رنگ را نشان می‌دهد.

نقش مخرب‌های رنگ‌های صنعتی را ایفا می‌کنند. از آنجا که این نانوفوتوکاتالیزور یک کامپوزیت است که از دو بخش نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت ZnS/MoS_2 با گاف‌های نواری متفاوت تشکیل شده است، به جای آن که پس تولید

نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ زیر تابش نور با تولید الکترون-حفره و واکنش این حامل‌های بار با آب، رادیکال $\text{OH}^\bullet$ آزاد می‌کند و پتانسیل به قدری است که مولکول‌های اکسیژن نیز به صورت $\text{O}_2^\bullet$ احیا شوند. رادیکال‌های $\text{OH}^\bullet$ و $\text{O}_2^\bullet$

زوج الکترون و حفره به سبب تابش نور فرایند بازترکیب رخ دهد، انتقال الکترون بین این دو بخش رخ داده و منجر به کاهش بازده بازترکیب الکترون-حفره در نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ می‌شود؛ که کاهش شدت نورتایی نانوکامپوزیت سه‌تایی قله نخست در (شکل ۶) تاییدی بر آن است. از سویی از آنجا که این دو بخش دارای سطوح انرژی متفاوتی هستند، سرعت تولید الکترون-حفره در آنها متفاوت است و امکان تعداد الکترون و حفره‌های قابل دسترس بیشتر می‌شود. افزون بر این، چنان که از نتایج BET مشخص است در نانوکامپوزیت سه تایی مساحت سطح ویژه تقریباً ۷ برابر نانوکامپوزیت دوتایی بوده (جدول ۱) که این خود عامل موثری در تخریب رنگ است. در نتیجه فرآیند فوتوکاتالیزوری و درصد تخریب نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ نسبت به ZnS/MoS_2 افزایش یافته که این نتایج در تصاویر کوچک درون شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است.

از آنجا که همه پارامترهای موثر در فرایند فوتوکاتالیزوری دو رنگ MO و AB از جمله pH (خنثی) و مقدار وزنی کاتالیزور ثابت در نظر گرفته شده‌اند، می‌توان تفاوت در میزان تخریب این دو رنگ را به طول پیوندهای آروماتیکی و تقارن-های فضایی این دو رنگ نسبت داد. با بالاتر بودن تقارن و طول پیوند (رنگ AB)، شکستن و تخریب آنها سخت‌تر و نیازمند انرژی بیشتر است.

برداشت

در این پژوهش، نخست به روش گرمایی نانوذرات ZnS توسط MoS_2 بارگذاری شدند و در ادامه به روش هم‌رسوبی شیمیایی، نانوذرات Fe_3O_4 روی ساختار ZnS/MoS_2 پوشش داده شدند و سرانجام نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ به دست آمد. الگوی پراش پرتو ایکس ساختار مکعبی را برای ZnS و Fe_3O_4 و ساختار شش‌گوشی را برای MoS_2 به خوبی نشان داد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ به خوبی ساختار این ترکیب‌ها را تأیید کرد. تصاویر TEM بارگذاری ZnS توسط MoS_2 و هم-چنین پوشش نانوذرات Fe_3O_4 بر نانوکامپوزیت‌ها را نشان داد. براساس آزمون آنالیز BET، مساحت سطح ویژه بالاتر نانوکامپوزیت $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ باعث می‌شود که واکنش-

دهنده‌های بیشتری میل به تخریب رنگ داشته باشند و واکنش فوتوکاتالیزوری سریع‌تر انجام شود. کاهش شدت طیف PL در ناحیه فرابنفش نمونه‌ی سه‌تایی در واقع نشانگر کاهش بازترکیب الکترون-حفره و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیزوری بهتر است. هم‌چنین نمونه‌ی سه تایی به دلیل ویژگی مغناطیسی به راحتی از محلول رنگ جدا شده و امکان استفاده دوباره فوتوکاتالیزور در تخریب رنگ فراهم می‌شود. با بازیافت مخلوط واکنش فوتوکاتالیزور می‌تواند دوباره استفاده شود. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌ها در تخریب رنگ‌های MO و AB بررسی شد. نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{ZnS/MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ در زمان صفر حتی بدون تابش نورفرابنفش منجر به تخریب رنگ شد در نتیجه این نانوکامپوزیت می‌تواند یک فوتوکاتالیزور ایمن و قابل بازیافت برای حذف رنگ‌های صنعتی در محیط آبی باشد.

قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان در انجام این پژوهش، تشکر و قدردانی نمایند.

مراجع

- [1] Ameta R., Punjabi P.B., Ameta S.C., "Photodegradation of Naphthol green B in the presence of semiconducting antimony trisulphide", J. Serb. Chem. Soc. 76 (7) (2011) 1049–1055.
- [2] Li H., Li F., Wang G., Sun H., "One-stepsynthesis of fluorescent carbon nanoparticles for degradation of naphthol green under visiblelight", J. Lumin. 156 (2014) 36-40.
- [3] Feng X., Guo H., Patel K., Zhou H., Lou X., "High performance, recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol", J. Chem. Eng. 244 (2014) 327-334.
- [4] Eskandarloo H., Badiei A., Tavakoli A.R., Behnajady M.A., Ziarani G.M., "Simple and safe educational experiments for demonstration of environmental application of heterogeneous photocatalysis process using the example of natural fruit juice dye degradation", J. Mater. Educ. 36 (2014) 111–116.

- [17] Li Z., Zhang Y., Zhang W., "Controlled synthesis of CNTs/MoS₂/Fe₃O₄ for high-performance Supercapacitors", J.Mater. Res. Express 4 (2017) 055018.
- [18] Panigrahi P.K., Pathak A., "Aqueous medium synthesis route for randomly stacked molybdenum disulfide", J. Nanopart. (2013) 671214-671224.
- [19] Rashidi Dafeh S., Iranmanesh P., salarizadeh P., "Fabrication, optimization, and characterization of ultra-small superparamagnetic Fe₃O₄ and biocompatible Fe₃O₄@ZnS core/shell magnetic nanoparticles: Ready for biomedicine application", J. Mater. Sci. Eng. C 98 (2019) 205-212.
- [20] Osim W., Stojanovic A., Akbarzadeh J., Peterlik H., Wolfgang Binder H., "Surface modification of MoS₂ nanoparticles with ionic liquid ligands: Towards highly dispersed nanoparticles", Chem.Commun 49(81) (2013) 9311-9313.
- [21] Liu L., Jiang W., Yao L., Yang X.W., Chen B.H., Wu S.X., Li F.S., "Fabrication of Fluorescent Magnetic Fe₃O₄@ZnS Nanocomposites", J. Nanosci. Nanotechnol. 14 (2014) 5047-5053.
- [22] Vattikuti V.P., Byon C., Jeon S., "Enhanced photocatalytic activity of ZnS nanoparticles loaded with MoS₂ nanoflakes by self-assembly approach", **Phy.** 502 (2016) 103-112
- [23] Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S., "Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy", Chem. rev. 99(10) (1999) 2957-2976.
- [24] Gomathi P.T., Sahatiya P., Badhulika S., "Solution processed ZnS-MoS₂ for optoelectronic applications", International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO) (2017) 355-357.
- [25] Cheng J., Han L., Wei Y., Chen Q., "Enhancement of photocatalytic property on ZnS/MoS₂ composite under visible light irradiation", In MATEC Web of Conferences 108 (2017) 01008.
- [26] Eda G., Yamaguchi H., Voiry D., Fujita T., Chen M., Chhowalla M., "Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂", Nano Lett. 11(12) (2011) 5111-5116.
- [5] Ghosh Chaudhuri R., Paria S., "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", Chem. Rev 112 (2012) 2373-2433.
- [6] Rumberg A., "ZnSe thin films grown by chemical vapour deposition for application as buffer layer in CIGSS solar cells", Thin Solid Films (2000) 361-362.
- [7] Yoo J.B., Fahrenbruch A.L., Bube R.H., "Effect of a thin intermediate zinc selenide layer on the properties of CuInSe₂ solar cells", Solar Cells. 31(2) (1991) 171-180.
- [8] Haslinda J., Hamid A., "Fabrication, Structural and Electrical Characteristics of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films by Direct Current Sputtering", Universiti Sains Malaysia (2009) 1- 4.
- [9] Prabhakar V., Byon C., Jeon S., "Enhanced photocatalytic activity of ZnS nanoparticles loaded with MoS₂ nanoflakes by self-assembly approach", **Phy.** 502 (2016) 103-112.
- [10] Fang X., Wu L., Hu L., "ZnS nanostructure arrays: a developing material star", **Adv. Mate.** 23 (2010) 585-598.
- [11] Li C., Li J., Wang Z., Zhang S., Wei G., Zhang J., Wang H., An C., "The synthesis of follow MoS₂ nanospheres assembled by ultrathin nanosheets for an enhanced energy storage", Performance 22 (2016) 4059-4063.
- [12] Qin S., Lei W., Liu D., Chen Y., "In-situ and tunable nitrogen-doping of MoS₂ nanosheets", **Sci. Rep.** 4 (2014) 7582.
- [13] Wang L., Jie, Shao Z., Zhang Q., Zhang X., Wang Y., Sun Z., Lee Sh., "MoS₂/Si Heterojunction with Vertically Standing Layered Structure for Ultrafast, High Detectivity, SelfDriven Visible Near Infrared Photodetectors", Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 2910-2919.
- [14] Shahid H., Liu T., Sufyan M., Aslam N., Zeng W., "Highly reactive 0D ZnS nanospheres and nanoparticles for formaldehyde gas-sensing properties", Sens. Actuators, B 239 (2016) 1243-1250.
- [15] COEY J. M. D., "Magnetism and magnetic materials", Cambridge University Press 1(2010).
- [16] Khorasanipoor N., Iranmanesh P., TabatabaiYazdi Sh., Saeednia S., "Synthesis and characterization of EDTA-assisted ZnS:Hg nanoparticles", J. Lumin. 219 (2020) 116948.

- [29] Hosseiny Davarani S.S., Moazami H.R., Yousefi T., Abrari M., "The flexible route for the electrosynthesis of visible light active $Cd_xZn_{1-x}O$ nanostructures by sequential anodic dissolution of metallic electrodes", J. Water Environ. Nanotechnol. 3 (2018) 235–242.
- [30] Amdeha E., R.A. El-Salamony R.A., Al-Sabagh A.M., "Enhancing the photocatalytic activity of Ga_2O_3 - TiO_2 nanocomposites using sonication amplitudes for the degradation of Rhodamine B dye", Appl. Organomet. Chem. 34 (2020) 1–11.
- [27] Vijayalakshmi S., Elaiyappillai E., Johnson P.M., Lydia I.S., "Multifunctional magnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles for the photocatalytic discoloration of aqueous methyl violet dye and energy storage applications", J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (13) (2020) 10738–10749.
- [28] Shahi S., Saeednia S., Iranmanesh P., Hatefi Ardakani M., "Influence of synthesis parameters on the optical and photocatalytic properties of solvo/hydrothermal CuS and ZnS nanoparticles", Luminescence 36 (1) (2021) 180–191.