

«مقاله پژوهشی»

بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی نانوساختار دی سولفید مولیبدن آلاییده شده با مس

فاطمه شرفی^{۱*}، پروانه ایرانمنش^۲

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشگاه ولی عصر، رفسنجان

۲. دانشیار، گروه فیزیک، دانشگاه ولی عصر، رفسنجان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۳۰

Investigation of the Photocatalytic Property of Doped Molybdenum Disulfide Nanostructure with Copper

F. Sharafi^{*1}, P. Iranmanesh²

1. MS.c. Student, Department of Physics, Vali-e-Asr University, Rafsanjn
2. Associate Professor, Department of Physics, Vali-e-Asr University, Rafsanjn

Received: 2020/07/15 Accepted: 2020/08/20

چکیده

Abstract

In this study, hydrothermal method was used to synthesize Pure molybdenum disulfide and doped molybdenum disulfide with copper. XRD, FTIR, UV-VIS, TEM analysis was used to identify the structural and morphological properties of the samples. The Fourier transform infrared spectrum well showed the formation of MoS₂ bonds as well as doped MoS₂. The results of X-ray diffraction patterns confirmed the crystalline structure and the single phase of synthesized samples, and also the broadening of the XRD peaks and TEM images indicated the formation of nano layered structure of MoS₂ and doped MoS₂. It can be concluded that by placing copper in the crystal structure (Which is located in the interstitial site), the location of the peaks has been moved only to a small extent. The photocatalytic activity of nanostructures in methylene blue color degradation by stimulating ultraviolet light was investigated, which is about 95 percent by doped sample with copper.

در این پژوهش از روش شیمیایی هیدروترمال برای سنتز نانوذرات دی سولفید مولیبدن خالص و آلاییده شده با مس استفاده شد. برای شناسایی نانوذرات از طیف سنج تبدیل فوریه فرسوخ، پراش سنج پرتو ایکس، طیفسنج جذبی UV-Vis و آنالیز TEM استفاده شد. طیف تبدیل فوریه فرسوخ به خوبی تشکیل پیوند MoS₂ خالص و آلاییده شده را نشان می‌دهد. نتایج طرح‌های پراش پرتو X، تشکیل ساختار بلوری و تک فاز بودن نمونه‌های سنتز شده را تایید کردند و همچنین از پهن‌شدگی قله‌های XRD و تصاویر TEM، نانوساختار و نانورقه‌های دی سولفید مولیبدن تایید شد. می‌توان نتیجه گرفت که با نشان دادن مس در ساختار بلوری (که در جایگاه بین شبکه‌ای قرار گرفته است) مکان قله‌ها فقط تا حدود جزئی جابه جا شده است. تخریب رنگ متیلن بلو به وسیله نانوذرات با تحریک نور فرابنفش به خوبی صورت گرفت که این تخریب به وسیله نمونه آلاییده شده با مس تا حدود ۹۵ درصد است.

واژگان کلیدی

Keywords

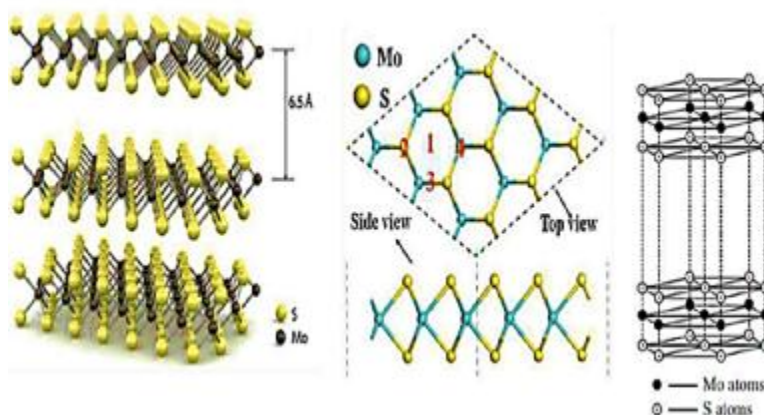
Doped Mos₂, Nano Structure, Hydrothermal, Photocatalytic Activity.

دی سولفید مولیبدن آلاییده شده، نانوساختار، هیدروترمال، اثر فوتوکاتالیستی.

مقدمه

روش‌های متفاوتی طراحی شده‌اند [۷]. اثر فلزهای واسط روی دی سولفید مولیبدن می‌تواند ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی و همچنین ویژگی نورتایی این ماده را تغییر دهد. دسته بزرگی از نیم‌رساناهای نورتاب با فلزهای واسط و یا یون‌های فلزهای نادر آلاینده می‌شوند. آلاینده نیم‌رساناها نقش مهمی در صنعت تولید ابزارهای نوری-الکترونی مانند دیودهای نورگسیل و لیزرها از قبیل لیزرهای نقاط کوانتومی دارد [۸]. نسبت به نیم‌رساناهای خالص، عناصر آلاینش ویژگی نوری و مغناطیسی الکترونی مختلفی را در نیم رساناهای آلاینده شده میزبان به وجود می‌آورد؛ بنابراین با استفاده از پارامترهای قابل کنترل از

امروزه نانومواد دوبعدی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. زیرا ویژگی و کاربردهای بالقوه‌ای دارد. یکی از این نانومواد، دی سولفید مولیبدن است که ساختار لایه‌ای شبیه گرافیت دارد و از لایه‌های S-Mo-S شامل یک صفحه اتمی Mo ساندویچ شده بین دو صفحه اتم S، تشکیل شده است (شکل ۱). دی سولفید مولیبدن یک نیم‌رسانا با گاف نواری غیرمستقیم است. MoS_2 دارای ویژگی‌های فیزیکی، اپتیکی و الکتریکی منحصر به فرد، از جمله ویژگی نورتایی و فوتوکاتالیستی است و در



شکل ۱. ساختار دی سولفید مولیبدن [۱۹]

قبیل شکل، اندازه و سطح در نانوذرات و افزودن آنها به عنوان ناخالصی به نیم‌رسانا و تغییر ویژگی نوری و طیف‌سنجی این مواد، کاربردهای جدیدی از نیم‌رساناها به دست آمده است [۹]. اصول ویژگی‌های نوری و طیف‌سنجی نانومواد به تعداد موقعیت‌های یون ناخالص شده بستگی دارد. برای یک نانوذره با صد اتم، تغییر دادن تعداد ناخالصی از یک یون به دو یون تغییرات زیادی را در ویژگی‌های نانوذرات ایجاد می‌کند. از طرفی وجود بیش از یک ناخالصی در نیم‌رسانا باعث تجمع ناخالصی‌ها می‌شود و موقعیت مکانی متفاوت ناخالصی بر روی سطوح انرژی و طیف اثر می‌گذارد. کنترل محل‌های قرارگیری ناخالصی و تعداد ناخالص شونده‌ها در نانوذرات شرایط و قواعد خاصی دارد [۱۰].

فوتوترانزیستورها نیز کاربرد دارد [۴-۵]. ویژگی الکترونی این ماده مثل مکان نوار ظرفیت و نوار رسانش به اندازه وابسته است و به دلیل اثر اندازه کوانتومی پس از کاهش ذرات از حالت توده به اندازه نانومقیاس، با یک جابه جایی آبی در لبه جذب مواجه است. MoS_2 یک ماده امیدبخش به عنوان کاتالیزور است. دی سولفید مولیبدن جزء اجزای الکتروود برای ابرخازن‌ها و ذخیره کننده‌های هیدروژنی است و به عنوان روان کننده نیز استفاده می‌شود [۴-۵-۶]. دی سولفید مولیبدن ساختار لایه‌ای دی کالکوزن‌های فلزهای واسط را دارد و از آن جایی که سولفید فلزهای واسط از جمله مواد علمی و تکنولوژیکی مهم هستند، در زمینه الکتروشیمیایی کاربرد و طرفداران زیادی دارد. در این مورد در سال‌های اخیر سولفیدهایی با اندازه نانومتری برای سازه‌های مهندسی و ساخت و سازه‌های نانومقیاس با

مواد و مراحل سنتز

تمام مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش همگی با درصد خلوص بالا و بدون نیاز به خالص‌سازی، از شرکت مرک^۳ آلمان تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. همه مراحل تهیه نمونه‌ها در دمای محیط و بدون استفاده از جو بی اثر در شرایط استاندارد آزمایشگاهی انجام گردید. برای سنتز نمونه دی سولفید مولیبدن نیاز به پیش ماده گوگرد و مولیبدن است. به همین دلیل ابتدا اکسید مولیبدن سنتز شد تا به عنوان منبع پیش ماده مولیبدن و از تیوره^۴ به عنوان منبع پیش ماده گوگرد استفاده گردید. برای تهیه نانوذرات دی سولفید مولیبدن خالص و آلاییده شده با مس، ابتدا تری اکسید مولیبدن (MoO_3) را به روش هیدروترمال سنتز کرده، به این ترتیب که مقدار ۰/۶ گرم از آمونیوم مولیبدات^۵ در ۴۰ میلی لیتر آب تقطیر و به وسیله همزن مغناطیسی همگن و حل گردید و برای تنظیم pH محلول از اسیدنیتریک^۶ استفاده شد تا pH به یک برسد؛ سپس محلول درون اتوکلاو گذاشته شد و به مدت ۲۴ ساعت با دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد درون اون قرار داده شد. رسوب سفیدرنگ، پس از سانتریفیوژ با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه و شست‌وشو با آب مقطر در معرض هوای اتاق خشک شده و محصول حاصل تری‌اکسید مولیبدن است که به وسیله طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ و پراش پرتو X مورد تأیید قرار گرفت. برای سنتز نانوذرات دی سولفید مولیبدن خالص مقدار ۰/۲ گرم پیش ماده مولیبدن (MoO_3) در ۶۰ میلی لیتر آب تقطیر، همراه با هم خوردن در مدت زمان ۱۵ دقیقه حل شد، سپس مقدار وزنی ۰/۲۱۱۴ گرم از پیش ماده گوگرد (تیوره) استفاده شد که پس از ۳۰ دقیقه پیش ماده‌ها در حلال کاملاً حل شدند؛ سپس حلال به ظرف تفلون و اتوکلاو منتقل گردید و به مدت ۲۴ ساعت اتوکلاو تحت دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. پس از زمان لازم محصول حاصل که رسوبی سیاه رنگ است، به وسیله دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه، جمع‌آوری و چندین

کاتالیزور نوری^۱ به گروهی از کاتالیزورها گفته می‌شود که وقتی در معرض تابش نور قرار می‌گیرند، فعال می‌شوند. یعنی در اثر تابش نور از طریق کاهش انرژی فعال‌سازی^۲ واکنش، منجر به بروز یا سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی می‌شوند؛ در حالی که خود بدون تغییر باقی می‌مانند. در کاتالیزورهای نوری پس از جذب نور (معمولاً پرتو فرابنفش)، الکترون‌های آنها برانگیخته شده و از مدار خود جدا می‌شوند و در نتیجه حفره‌ای برجا می‌ماند که ویژگی اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارد؛ در عین حال الکترون نیز ویژگی احیاکنندگی قوی دارد. جفت‌های الکترون - حفره ایجاد شده با مولکول‌های موجود در سطح ذرات واکنش می‌دهند و نتایج مورد نظر حاصل می‌شود. کاتالیزورهای نوری به منظور حذف آلاینده‌هایی که به‌وسیله فرایندهای زیستی حذف نمی‌شوند، سال‌هاست که در کشورهای صنعتی به کار می‌روند. این کاتالیزورها به‌طور عمده اکسیدهای جامد نیم‌رسانا هستند که تحت تابش نور، با انرژی کافی فعال می‌شوند [۱]. یک کاتالیزور نوری ایده‌آل برای اکسایش در فرایند کاتالیزوری نوری باید دارای ویژگی‌هایی از جمله خنثی بودن فیزیولوژیکی و شیمیایی، پایداری نوری، در دسترس و ارزان قیمت بودن، توانایی جذب سطحی واکنش‌گرها تحت فعال‌سازی فوتونی مؤثر، غیر سمی بودن، دارا بودن انرژی گاف نواری مناسب و تجزیه نشدن بعد از تشکیل حفره باشد [۱۲-۱۱]. هزینه کمتر، واکنش‌های سریع‌تر و شرایط واکنش ملایم‌تر از جمله مهم‌ترین مزایای استفاده از کاتالیزورهای نوری نسبت به سایر کاتالیزورهاست. همچنین با استفاده از آنها، طیف وسیعی از آلودگی‌های محیط زیستی آلی، به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌شود [۱۳]. از میان مواد فوتوکاتالیستی که برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و معدنی استفاده می‌شود، می‌توان به WO_3 ، Fe_2O_3 ، ZnO ، TiO_2 ، MoS_2 و CdS اشاره کرد. نسبت سطح به حجم بالا و اثرات کوانتومی موجب شده تا اهمیت و نقش فوتوکاتالیستی این ترکیبات در حوزه‌هایی نظیر محیط‌زیست، کنترل بو، استریل کردن و انرژی‌های تجدیدپذیر افزایش یابد [۲].

3. Merck

4. Thiourea

5. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$

6. HNO_3

1. Photocatalyst

2. Activation Energy

مرحله با آب مقطر شست و شو داده و رسوب به طور طبیعی در دمای اتاق خشک شد. در مرحله سوم برای سنتز نانوساختارهای آلاییده شده با ناخالصی، مقدار مشخص (0.105 و 0.101 گرم) از عنصر مس را که به صورت استات^۱ است، وزن شد و در 10 میلی لیتر آب مقطر، روی همزن مغناطیسی حل گردید. پس از آن به رسوب سیاه رنگ که در مرحله قبل، بعد از 24 ساعت از آون خارج شده بود، اضافه شد و به مدت 10 دقیقه تمام مواد با هم ترکیب شدند؛ سپس ترکیب به ظرف تفلون و اتوکلاو منتقل گردید و به مدت 24 ساعت دیگر اتوکلاو در دمای 180 درجه سانتی گراد قرار گرفت. پس از زمان لازم محصول حاصل که رسوبی سیاه رنگ است، به وسیله دستگاه سانتریفیوژ با سرعت 2500 دور بر دقیقه به مدت 30 دقیقه جمع‌آوری و چندین مرحله با آب مقطر شست و شو داده شد و رسوب به طور طبیعی در دمای اتاق خشک گردید و به منظور بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی، تخریب رنگ متیلن بلو در مجاورت نور فرابنفش مطالعه شد.

یافته‌ها

تحلیل طیف تبدیل فوریه فروسرخ

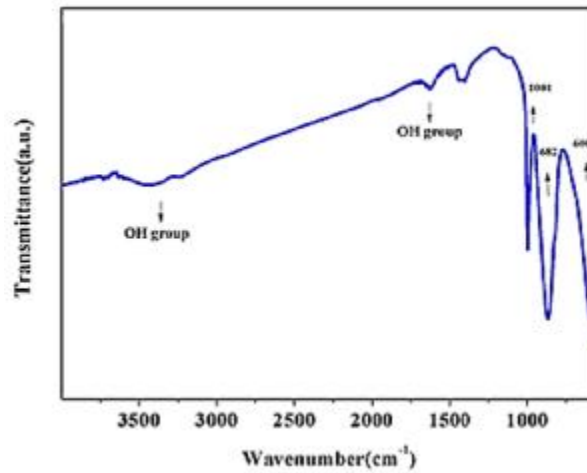
به منظور بررسی پیوندهای شیمیایی ساختار نمونه‌های سنتز شده دی سولفید مولیبدن خالص و آلاییده شده، از این نمونه‌ها طیف تبدیل فوریه فروسرخ گرفته شد. شکل (۲) طیف FT-IR ترکیب تری اکسید مولیبدن است. قله جذبی مشاهده شده در ناحیه پایین‌تر از 1000 cm^{-1} حاکی از تشکیل ساختار تری‌اکسید مولیبدن بوده و این طیف دارای دو ناحیه ارتعاشی $1000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ و $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ است. قله جذبی مشاهده شده در فرکانس $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش Mo_2O_2 ، قله جذبی مشاهده شده در ناحیه 955 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{Mo}=\text{O}$ و قله جذبی در ناحیه 860 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Mo-O-Mo است [۳]. قله جذبی پهن در گستره $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ و حدود 1600 cm^{-1} مطابق با گروه‌های عاملی OH است که از پایه مرتبط با جذب سطحی آب به وسیله سطوح ارتعاشی نانوساختاری تری اکسید مولیبدن است که دارای نسبت سطح به حجم بالا و جذب سطحی بالا است. شکل (۳) تا (c) به ترتیب طیف تبدیل فوریه فروسرخ مربوط به دی سولفید مولیبدن خالص و نمونه‌های آلاییده شده با ناخالصی مس را نشان می‌دهد که دارای سه ناحیه ارتعاشی $1366 - 666 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به قله‌های مشخصه پیوندهای درون صفحه‌ای (کووالانسی) دی سولفید مولیبدن، ناحیه‌های $1366 - 1666 \text{ cm}^{-1}$ و 1866 cm^{-1} - 1666 cm^{-1} مربوط به قله‌های ارتعاشی پیوندهای برون صفحه‌ای دی سولفید مولیبدن (واندرالسی) است [۱۴]. از آنجایی که میان طیف FT-IR نمونه خالص MoS_2 و نمونه جانمایی شده با مس تفاوتی وجود ندارد، می‌توان

تهیه نمونه‌ها برای بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی برای تهیه محلول رنگ، ابتدا مقدار 0.101 گرم از رنگ متیلن بلو در 50 میلی لیتر آب مقطر حل شد؛ سپس مقدار 0.101 گرم از نمونه‌های MoS_2 خالص و آلاییده شده به طور جداگانه به محلول رنگ اضافه و محلول نهایی به مدت یک ساعت تحت تاریکی و به وسیله همزن مغناطیسی همگن گردید. پس از گذشت این زمان، محلول تحت تابش لامپ فرابنفش (توان 460 وات و ولتاژ 230 ولت) و بر روی همزن قرار داده و هر 15 دقیقه 4 میلی لیتر از محلول برداشته شد. این فرآیند تا زمان 90 دقیقه ادامه یافت. در نهایت نمونه‌ها با سرعت 2500 دور بر دقیقه به مدت یک دقیقه سانتریفیوژ شدند تا تمامی نانوبلورها (فوتوکاتالیزور) از رنگ جدا و محلول باقی مانده رنگ برای طیف جذب و بررسی درصد تخریب آماده شود.

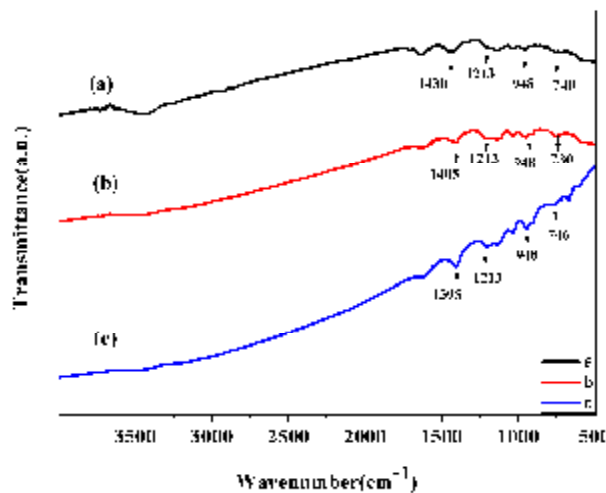
روش‌های مشخصه‌یابی

به منظور شناسایی ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی نانوساختارهای سنتز شده، از دستگاه پراش سنج پرتو X مدل

1. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$



شکل ۲. طیف تبدیل فوریه فروسرخ نمونه تری اکسید مولیبدن



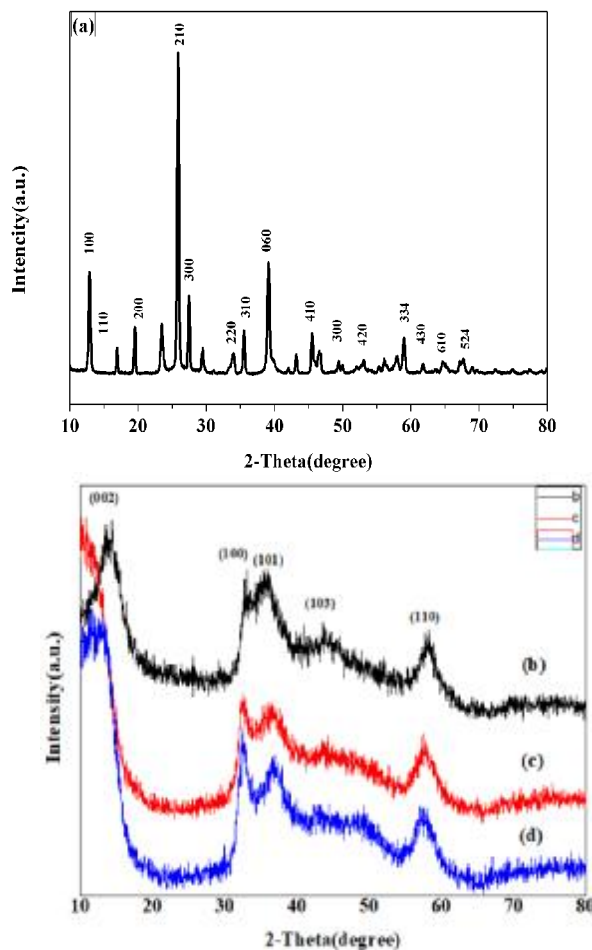
شکل ۳. طیف تبدیل فوریه فروسرخ نمونه (a) دی سولفید مولیبدن خالص، (b) دی سولفید مولیبدن آلائیده شده با مقدار ۰/۰۰۵ گرم مس و (c) دی سولفید مولیبدن آلائیده شده با مقدار ۰/۰۱ گرم مس

تری اکسید مولیبدن مطابق با ساختار شش گوشه و مطابق با کارت JCPDSNO.21-0569 است [۱۵].
آنالیز طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌های دی سولفید مولیبدن خالص و آلائیده شده با مس نشان داد که پنج صفحه (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۳) و (۱۱۰) مطابق با زوایای ۱۴/۳۸، ۳۲/۶۸، ۳۵/۷۹، ۴۳/۶۴، ۵۸/۳۳ منطبق بر ساختار شش گوشه با گروه فضایی $P6_3/mmc$ ، MoS_2

نتیجه گرفت که با نشاندن مس در ساختار بلوری (که در جایگاه بین شبکه‌ای قرار گرفته است)، مکان قله‌ها فقط تا حدود جزئی جابه جا شده است.

تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس

طرح پراش پرتو ایکس شکل (۴) نشان داد که نمونه‌ها همگی تک فاز و خالص هستند. قله‌های اصلی ترکیب



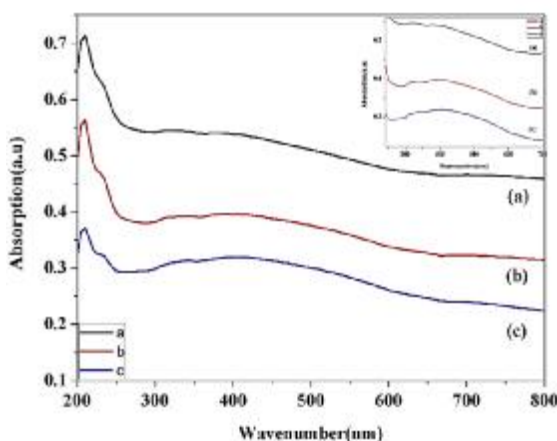
شکل ۴. طرح پراش پرتو x (a) تری اکسید مولیبدن، (b) دی سولفید مولیبدن خالص، (c) دی سولفید مولیبدن آلاینده شده با مقدار ۰/۰۵ گرم مس (d) دی سولفید مولیبدن آلاینده شده با مقدار ۰/۰۱ گرم مس

نتایج میکروسکپ الکترونی تراگسیلی

به منظور شناسایی بهتر مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکپ الکترونی تراگسیلی استفاده شد. تصاویر TEM مشاهده شده مربوط به نمونه دی سولفید مولیبدن آلاینده شده با مقدار ۰/۰۱ گرم ناخالصی مس است. همان طور که از تصاویر مشخص است نمونه ساختار لایه‌ای دارد و ضخامت این نانولگ‌های ورقه مانند، می‌تواند در محدوده ۵-۷ نانومتر باشد که با نتایج دیگران نیز در توافق است [۱۹-۲۰]. قسمت‌های روشن تک لایه‌ها را نشان می‌دهد و قسمت‌های تیره‌تر تصویری است که از سطح مقطع لایه‌ها گرفته شده است.

است که نتایج مطابق با شماره کارت -JCPDSNO.37 است [۱۶-۱۸]. پهن‌شدگی شدید قله‌ها دلالت بر نانویی شدن بلورک‌های دی سولفید مولیبدن خالص و آلاینده شده با عنصر مس است. همچنین از آنجا که ساختار دی سولفید مولیبدن، دارای ساختار لایه‌ای است که با کم شدن ابعاد، تعداد لایه‌های آن کاهش می‌یابد و با کاهش تعداد لایه‌ها، پهن‌شدگی قله‌ها و کم شدن شدت قله (۰۰۲) ظهور بارزتری خواهد یافت [۱۸]. با آلاینده دی سولفید مولیبدن تغییری در طرح پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود، فقط مکان قله‌ها تا حدود جزئی جابه‌جا شده است.

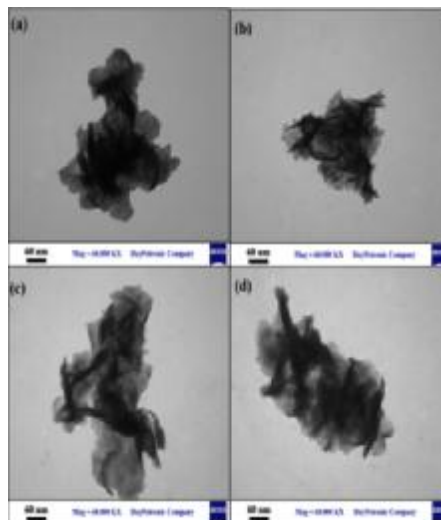
حدود (۲/۱-۱/۹ الکترون ولت) است که در مقایسه با نتایج تجربی گزارش شده برای حالت کپهای و حالت تک لایه (۱/۸ eV) افزایش یافته است [۲۲]. تفاوت در این دو مقدار می‌تواند مربوط به اثر اندازه کوانتومی باشد که با نانویی شدن اندازه نمونه‌های دی سولفید مولیبدن، گاف نواری افزایش می‌یابد. با آلاینیدن نانوساختار دی سولفید مولیبدن اندازه گاف نواری تغییر چندانی نمی‌کند چون درصد آلاینش کم است و فقط می‌تواند تعداد کمی ترازهای تله‌ای در عمق گاف ایجاد کند.



شکل ۶. طیف جذبی فرابنفش-مرئی (a) دی سولفید مولیبدن خالص، (b) دی سولفید مولیبدن، آلاینده شده با مقدار ۰/۰۰۵ گرم مس و (c) دی سولفید مولیبدن آلاینده شده با مقدار ۰/۰۱ گرم مس

بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی نانوساختارها در تخریب رنگ متیلن بلو

شکل (a تا c) طیف جذب رنگ MB^۱ به وسیله MoS₂ خالص و MoS₂ آلاینده شده با مس را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است، کاهش شدت قله جذب ۶۵۰ نانومتر رنگ MB به وسیله نانوذرات اتفاق افتاده است، به عبارت دیگر تخریب رنگ به وسیله نانوذرات MoS₂ خالص و MoS₂ آلاینده شده با مس با تحریک نور فرابنفش رخ می‌دهد. درصد تخریب نهایی پس از ۹۰ دقیقه به وسیله نمونه دی سولفید مولیبدن خالص (شکل a) و نمونه‌های دی سولفید مولیبدن آلاینده شده با مقدارهای ۰/۰۰۵ گرم و ۰/۰۱ گرم مس (شکل b و c) به ترتیب



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی تراگیلی دی سولفید مولیبدن آلاینده شده با مقدار ۰/۰۱ گرم مس

نتایج تحلیل طیف جذبی UV-Vis

شکل (۶) طیف جذبی فرابنفش-مرئی نمونه‌های دی سولفید مولیبدن خالص و آلاینده شده با مس را برحسب طول موج نمایش می‌دهد. لبه جذب نمونه‌ها در طول موج‌های مشخص، با کاهش میزان جذب مشاهده می‌شود که می‌تواند مطابق با گاف نواری نمونه‌ها بر حسب الکترون ولت باشد. لبه جذب نمونه‌های دی سولفید مولیبدن خالص و آلاینده شده در ناحیه مرئی واقع است [۱۹]. چون دی سولفید مولیبدن دارای ساختار لایه‌ای است و لایه‌ها دارای پیوند کووالانسی S-Mo-S هستند و این لایه‌ها به طور متوالی با هم پیوند واندروالسی دارند. زمانی که ساختار دی سولفید مولیبدن به صورت ساختارهای کم بعد (نانوساختار یا لایه نازک) تهیه می‌شود با کاهش تعداد لایه‌ها، اندازه‌گیری تجربی گاف نواری ماده با استفاده از روش طیفسنجی جذب UV-Vis تا حدود زیادی امکان‌پذیر نخواهد بود. به عبارت دیگر با کاهش تعداد لایه‌ها یا افزایش فاصله میان لایه‌ها شدت قله جذبی کاهش می‌یابد و مشاهده لبه جذب شاید امکان‌پذیر نباشد [۱۹ و ۲۱]؛ بنابراین در بررسی نتایج طیف جذبی فرابنفش-مرئی نمونه‌های نانوساختاری دی سولفید مولیبدن خالص و آلاینده شده با مس، تا حدودی لبه جذب را نشان دادند که در حدود ۶۰۰-۶۵۰ نانومتر است و به طور تقریبی می‌توان گفت مطابق با گاف نواری

1. C₁₆H₁₈ClN₃S (Methylene Blue)

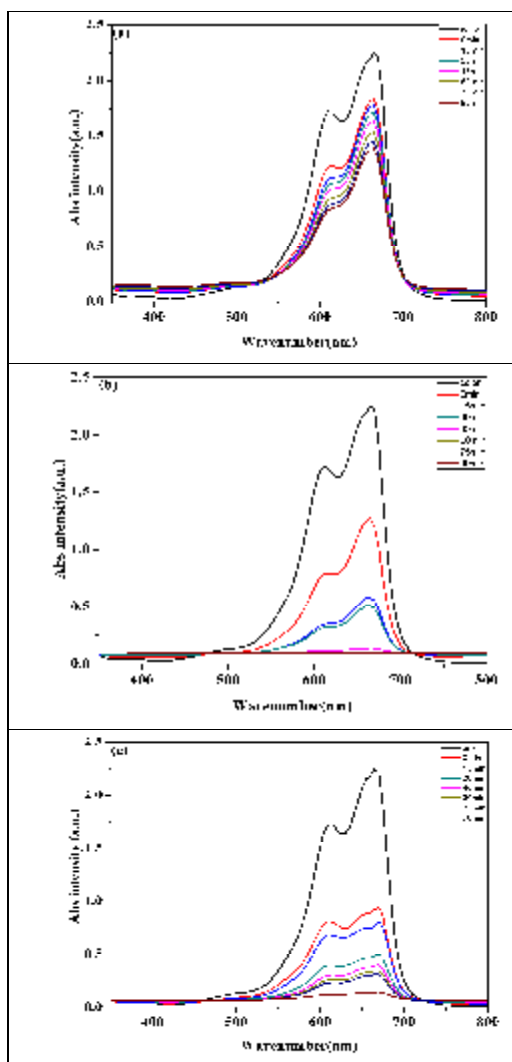
قله ۶۵۰ نانومتر قله مشخصه رنگ متیلن بلو است که به منظور شناسایی تخریب آن به وسیله فوتوکاتالیزور (نانوساختارهای دی سولفید مولیبدن خالص و آلاینده شده) استفاده می‌شود. پس از گذشت زمان‌های مورد نظر، فوتوکاتالیزور (نانوساختار) با سانتریفیوژ جدا می‌شود و با اندازه‌گیری جذب محلول باقی مانده از طیف‌سنجی UV-Vis، غلظت محلول باقی‌مانده MB به دست می‌آید. همچنین از منحنی جذب رنگ و منحنی جذب زمان صفر (که زمان شروع تابش نور فرابنفش است) کاهشی در منحنی شدت جذب مشاهده می‌شود که این ناشی از جذب و واجذب‌های سطحی فوتوکاتالیزور (MoS₂) خالص و آلاینده شده در تخریب رنگ MB است که در زمان صفر منحنی‌های شکل ۷ مشاهده می‌شود. نیم‌رسانای MoS₂ خالص و آلاینده شده در حضور تابش نور، حفره‌هایی را تولید می‌کنند که پس از واکنش با آب رادیکال OH⁻ تولید می‌کنند و پتانسیل به اندازه‌ای است که مولکول‌های اکسیژن به صورت O₂⁻ احیا می‌شوند. با توجه به شرایط فراهم آمدن رادیکال‌های OH⁰ و O₂⁻، تخریب رنگ صنعتی MB به وسیله این رادیکال‌ها انجام می‌شود. در فوتوکاتالیست MoS₂ آلاینده شده با مس، حضور مس بازده بازترکیب الکترون - حفره به علت ترازهای تله‌ای ناشی از آرایش را کاهش می‌دهد؛ در نتیجه تعداد حفره‌های در دسترس بیشتر می‌شود و فرآیند فوتوکاتالیستی نسبت به حالت MoS₂ خالص افزایش می‌یابد.

بحث و نتیجه‌گیری

برای تهیه نانوذرات دی سولفید مولیبدن خالص و آلاینده شده با مس، از روش هیدروترمال بدون هیچ گونه عامل پوششی استفاده شد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ به خوبی تشکیل ساختار دی سولفید مولیبدن خالص و آلاینده شده را نشان داد که دارای سه ناحیه ارتعاشی است. نتایج طرح‌های پراش پرتو ایکس نشان داد که ترکیب دی سولفید مولیبدن دارای ساختار شش گوشه با گروه فضایی P6₃/mmc است و نمونه‌های آلاینده شده تک فاز و ساختار شش گوشه را دارند و مس در ساختار بلوری در جایگاه بین شبکه‌ای قرار گرفته است. پهن‌شدگی شدید قله‌ها دلالت بر ساختار لایه‌ای و نانویی شدن بلورک‌های

جذب تخریب رنگ به وسیله نمونه‌های آلاینده شده با مس بیشتر از نانوذرات دی سولفیدمولیبدن است و نمونه حاوی مقدار ۰/۰۰۵ گرم مس تخریب بیشتری نسبت به مقدار ۰/۰۱ گرم مس داشته است. درصد تخریب هر نمونه با استفاده از غلظت اولیه (C₀) و غلظت نهایی (C) تخمین زده شد.

$$((C_0 - C / C_0) \times 100) \quad (1)$$



شکل ۷. جذب تخریب رنگ متیلن بلو به وسیله نمونه‌های (a) دی سولفید مولیبدن خالص، (b) دی سولفید مولیبدن آلاینده شده با مقدار ۰/۰۰۵ گرم مس و (c) دی سولفید مولیبدن آلاینده شده با مقدار ۰/۰۱ گرم مس

یعنی در نبود تابش پرتو فرابنفش منجر به تخریب رنگ متیلن بلو شدند؛ در نتیجه این نمونه‌ها می‌توانند در شرایط معمولی آزمایشگاه به عنوان یک فوتوکاتالیست مناسب منجر به تخریب رنگ متیلن بلو شوند. از طرفی با جانشانی عناصر واسط در ساختار دی سولفید مولیبدن، کاتالیزور مغناطیسی را ایجاد می‌کند که جداسازی آن از مخلوط واکنش آسان است؛ بنابراین بازیافت و استفاده مجدد از آن آسان و کارآمد است.

[۳] ن. عبادی نژاد، س. سعیدنیا، م. هاتفی اردکانی، پ. ایرانمنش، تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن در ابعاد نانو، استفاده از آن در تهیه نانوذرات اکسید مولیبدن و بررسی خواص کاتالیستی آن در اکسایش الکل‌ها، صفحه ۵۳، (۱۳۹۴).

- [4] K. Duan, Y. Du, Q. Feng, X. Ye, H. Xie, M. Xue, Ch. Wang, "Synthesis of Platinum Nanoparticles by using Molybdenum Disulfide as a Template and its Application to Enzyme-like Catalysis," *Chem. Cat. Chem* 6(7), 1873-1876 (2014).
- [5] B. Pourabbas, B. Jamshidi, "Preparation of MoS₂ nanoparticles by a modified hydrothermal method and the photo-catalytic activity of MoS₂/TiO₂ hybrids in photo-oxidation of phenol," *J. Chem. Eng* 138, 55-62 (2008).
- [6] X. Zeng, W. Qin, "Synthesis of MoS₂ Nanoparticles Using MoO₃ Nanobelts as Precursor via a PVP-Assisted Hydrothermal Method," *Mater Lett* 182, 347-350 (2016).
- [7] Sh. Wang, Ch. An, J. Yuan, Synthesis Fabrication of Nanoscale MoS₂-Based Transition Metal Sulfides, *Materials*, 3(1) (2010) 401- 433.
- [8] S. Shinoya, W.M. Yen, "Phosphor Handbook," *CRC Press, New York*, pp190 (1999).
- [9] W. Chen, A. G. Joly, J.Z. Zhang, "Up-conversion luminescence of Mn²⁺ in ZnS: Mn²⁺ nanoparticles," *Phys. Rev. B* 64(4), 041202-041212 (2001).

سولفید مولیبدن خالص و آلیایده شده با مس دارد. تصویر TEM ساختار نانوقره‌ای سولفید مولیبدن را تایید کرد. تخریب رنگ متیلن بلو به وسیله نانوذرات MoS₂ خالص و MoS₂ آلیایده شده با مس، با تحریک نور فرابنفش رخ داد و تخریب رنگ به وسیله نمونه‌های آلیایده شده با مس بیشتر از MoS₂ خالص است. نانو ساختارهای سنتز شده در تخریب رنگ متیلن بلو کارایی قابل توجهی داشتند. بیشترین تخریب به وسیله نمونه دی سولفید مولیبدن آلیایده شده با ۰/۰۰۵ گرم مس بوده که در حدود ۹۵ درصد است. همچنین این نمونه‌ها در لحظه زمان صفر

منابع

- [۱] م. طایی، ا. لندران اصفهانی، «کاتالیزورهای نوری» ستاد آموزش فناوری نانو.
- [۲] د. قرایلو، «نانو کاتالیست‌های پیشرفته» ماهنامه فناوری نانو، سال سیزدهم، شماره ۸، پیاپی ۲۰۵، (۱۳۹۳).
- [10] C. Jin, J. Yu, L. Sun, K. Dou, S. Hou, J. Zhao, S. Huang, "Luminescence of Mn²⁺doped ZnS nanocrystallites," *J. Lumin* 66, 315-318 (1995).
- [11] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide," *Prog. Solid State Chem* 32(1-2), 33-177 (2004).
- [12] R. M. Mohamed, D. L. McKinney, W. M. Sigmund, "Enhanced Nanocatalysts," *Mater. Sci. Eng. R* 73, 1-13 (2012).
- [13] M. Stamate, G. Lazar, "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials," *Romanian Technical Sciences Academy MOCM* 13(3), (2007).
- [14] W. Osim, Anja Stojanovic, J. Akbarzadeh, H. Peterlik and H. Wolfgang Binder, "Surface modification of MoS₂ nanoparticles with ionic liquid ligands: Towards highly dispersed nanoparticles," *Chem. Commun* 49(81), 9311-9313 (2013).
- [15] H. Hu, C. Deng, J. Xu, K. Zhang, M. Sun, "Metastable h-MoO₃ and stable α MoO₃ microstructures controllable," *J. Exp. Nanosci.* 10(17), 1336-1346 (2015).

- [16] Z. He, W. Qu "Molybdenum disulfide nanomaterials: structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction," *Appl. Mater. Today* 3, 23-56 (2016).
- [17] P. K. Panigrahi, A. Pathak, "Aqueous medium synthesis route for randomly stacked molybdenum disulfide," *J. Nanopart* 2013, 671214-671224 (2013).
- [18] Y. Peng, Zh. Meng, Ch. Zhong, J. Lu, W. Yu, Zh. Yang, Y. Qi, "Hydrothermal Synthesis of MoS₂ and Its Pressure-Related Crystallization," *J. Solid. State. Chem* 159, 170-173 (2001).
- [19] Z. He, W. Qu "Molybdenum disulfide nanomaterials: structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction," *Appl. Mater. Today* 3, 23-56 (2016).
- [20] P. A. Parilla, A.C. Dillon, K. M. Jones, G. Riker, D. L. Schulz, D. S. Ginley, M. J. Heben, "The first true inorganic fullerenes?," *Nature* 397(6715), 114 (1999).
- [21] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, "Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂," *Nano Lett* 11(12), 5111-5116 (2011).
- [22] V. Kaushik, S. Wu, H. Jang, J. Kang, K. Kim, J. Suk, "Scalable Exfoliation of Bulk MoS₂ to Single and Few-Layers Using Toroidal Taylor Vortices," *Nanomater* 8(8), 587-598 (2018).

COPYRIGHTS



© 2022 by the authors. Licensee PNU, Tehran, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY4.0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)