

## بررسی تأثیر پیش‌ماده‌های مس سولفید و تأثیر نسبت مس سولفید به آهن اکسید در فعالیت فوتوکاتالیستی چندسازه‌های مغناطیسی $\text{CuS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ برای حذف آنیلین زیر تابش نور مرئی

پروانه نخستین پناهی<sup>۱\*</sup>، فائزه پیروی<sup>۲</sup> و محمدحسین رسولی فرد<sup>۳</sup>

۱. دانشیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲. دانشجوی کارشناس ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۳. استاد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۱ بازنگری: تیر ۱۴۰۱ پذیرش: مرداد ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1955251.2026



20.1001.1.17359937.1401.16.2.8.2

### چکیده

آنیلین یکی از ساده‌ترین ترکیب‌های آروماتیکی آمینی است که به‌شدت سمی و استنشاق این ماده موجب التهاب ریه‌ها می‌شود و در غلظت‌های بالا خوردن یا استنشاق بخار آن کشنده است. هدف از پژوهش حاضر، حذف آنیلین با فرایند فوتوکاتالیستی با مس سولفید زیر تابش نور مرئی است. در ابتدا تأثیر نوع پیش‌ماده‌های مس و گوگرد در تهیه مس سولفید بررسی شد، سپس، برای ایجاد ویژگی مغناطیسی در فوتوکاتالیست و جداسازی آسان آن از تعلیق با آهنربا، چندسازه‌هایی با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مغناطیسی تهیه شد. برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های تهیه‌شده از پراش پرتو ایکس، میکروسکوب الکترونی روبشی و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری فرابنفش-مرئی استفاده شد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نشان داد که مس سولفید تهیه‌شده با مس استات و تیواستامید، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نسبت به مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های دیگر از خود نشان می‌دهد. همچنین، با افزودن  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به مس سولفید افزون‌بر ایجاد ویژگی مغناطیسی، عملکرد فوتوکاتالیستی و در نتیجه درصد حذف آنیلین نیز افزایش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** فوتوکاتالیست، آنیلین، مس سولفید،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### مقدمه

دارویی و پادتب‌ها (صنعت داروسازی)، رنگ (صنعت نساجی)، مواد شیمیایی مورد استفاده در عکاسی، به‌عنوان حلال برای بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و به‌عنوان واسطه در بسیاری از سنتزهای ترکیب‌های شیمیایی استفاده می‌شود [۱].

آمین‌های آروماتیک به‌طور گسترده‌ای در ساخت سم‌های دفع آفات (صنعت کشاورزی)، ساخت مواد پاداکسیدان (صنعت لاستیک)، شیرین‌کننده‌های مصنوعی

تخریب آن‌ها می‌شوند. در نهایت طی فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور از یک منبع نور و در حضور فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند [۶]. فوتوکاتالیست‌های تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید به دلیل داشتن کاف انرژی زیاد فقط در ناحیه فرابنفش که تنها ۴٪ از نور خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال هستند. بنابراین، لازم است از فوتوکاتالیست‌هایی که در گستره نور مرئی فعال هستند، استفاده کرد. سولفیدهای فلزی از مهم‌ترین نیم‌رساناها هستند که به دلیل کاف انرژی کوچک و رسانایی بالا، فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی را در طیف نور مرئی و نور خورشید از خود نشان می‌دهند. آیودها و همکارانش نانوذره-های مس سولفید را با روش حلال گرمایی تهیه و فعالیت فوتوکاتالیستی آن را برای حذف رودامین B، متیلن آبی و کنگورد زیر تابش نور خورشید، نور مرئی و نور فرابنفش بررسی کردند. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، نانوذره‌های مس سولفید توانست رودامین B، متیلن آبی و کنگورد را به ترتیب تا ۶۹/۲۳ و ۹۰/۲۹ و ۶۰/۳۵٪ زیر تابش نور مرئی حذف کند [۷]. نزار و همکارانش در سال ۲۰۱۹ به بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی ذره‌های مس سولفید، برای کاهش  $\text{Cr(VI)}$  زیر تابش نور مرئی پرداختند. نتیجه‌ها نشان داد که مس سولفید قادر به کاهش  $\text{Cr(VI)}$  در مدت ۶۰ دقیقه است. همچنین، عملکرد فوتوکاتالیستی مس سولفید طی چهار چرخه استفاده متوالی، به‌طور محسوسی کاهش پیدا نمی‌کند [۸]. بورا و همکارانش در سال ۲۰۲۲ نانوذره‌های مس سولفید را با یک روش آسان و سبز (استخراج آبی جلبک سبز) تهیه کردند. نانوذره‌های تهیه‌شده فعالیت فوتوکاتالیستی عالی را برای تخریب متیلن بلو تحت نور خورشید از خود نشان دادند. فوتوکاتالیست به‌آسانی قابل بازیافت بود و پایداری خیلی خوبی پس از ۴ چرخه از خود نشان داد [۹]. فوتوکاتالیست  $\text{CuS/S-C}_3\text{N}_4$  با روش آب‌گرمایی تک مرحله‌ای توسط وانگ و همکارانش در سال ۲۰۲۲ تهیه شد. برپایه نتیجه آزمون‌های فوتوکاتالیستی،  $2 \text{ wt\% CuS/S-C}_3\text{N}_4$  بیشترین

آمین‌های آروماتیک به دلیل حلالیت به نسبت زیاد در آب، می‌توانند به راحتی در خاک نفوذ کرده و آب‌های زیرزمینی را آلوده سازند. این مواد توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالت متحده در لیست آلاینده‌هایی که باید به شدت کنترل شوند، قرار داده شده است [۲]. آنیلین یکی از ساده‌ترین ترکیب‌های آروماتیکی آمینی است که مانند سایر آمین‌های نوع اول به شدت سمی است و در مقادیر غلظت بالا می‌تواند به سرعت جذب پوست‌شده و تاثیرهای منفی بر سلامتی بر جای گذارد. این ماده به شدت برای غشاهای مخاطی تحریک‌کننده است و چشم‌ها و دستگاه تنفسی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. استنشاق این ماده موجب التهاب ریه‌ها شده و در غلظت‌های بالا، خوردن یا استنشاق بخار آن کشنده است [۳ و ۴]. به علت سمی بودن، پایداری و تجمع آن در محیط‌زیست و کاربرد وسیع مواد شیمیایی حاوی آنیلین، این ماده یک تهدید جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان بشمار می‌رود و در نتیجه فاضلاب حاوی آنیلین به دلیل پتانسیل بالای سمیت آن، نیاز است تا پیش از تخلیه به محیط‌زیست تصفیه شود [۵].

فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی در سال‌های اخیر به‌منظور حذف انواع آلاینده‌ها بیشتر مطالعه و پیشنهاد شده است. در این فرایند از یک منبع نوری مناسب و یک نیم‌رسانا به‌عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب آلاینده‌ها استفاده می‌شود. به این‌صورت که در اثر انرژی به‌دست‌آمده از منبع نور، الکترون موجود در نوار ظرفیت فوتوکاتالیست برانگیخته و به نوار رسانایی منتقل و موجب ایجاد یک حفره در نوار ظرفیت و یک الکترون در نوار رسانایی می‌شود که در نتیجه یک جفت الکترون-حفره تولید می‌شود. تعدادی از این جفت الکترون-حفره‌ها در عرض چند ثانیه با هم ترکیب و انرژی به‌دست‌آمده از این ترکیب به‌صورت گرما آزاد می‌شود و تعدادی از این جفت الکترون-حفره‌ها نیز در حضور آب و اکسیژن تشکیل رادیکال هیدروکسیل و ابراکسید را می‌دهند. این رادیکال‌ها با توجه به داشتن قدرت اکسیدکنندگی بالا، با حمله به آلاینده‌ها موجب

سولفید، تیواوره و آنیلین استفاده شد که همه آن‌ها ساخت شرکت مرک بودند. برای بررسی ساختار، ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌ها نمونه‌های تهیه شده از پراش پرتو ایکس (D500 Ziemence/USA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA\TESCAN-XMU) استفاده شد. ویژگی نوری و کاف انرژی نمونه‌ها نیز با طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری فرابنفش-مرئی (Scinco, S4100-00-0701001U, Korea) تعیین شدند.

#### تهیه مس سولفید

برای تهیه مس سولفید، مقدار معینی از پیش‌ماده فلز مس (مس کلرید، مس نیترات یا مس استات) در آب مقطر حل و سپس مقدار استوکیومتری از پیش‌ماده گوگرد (سدیم سولفید، تیواوره یا تیواستامید) به آن افزوده شد. مخلوط به‌دست آمده پس از یک ساعت هم‌زدن در دمای محیط، به اتوکلاو منتقل و دم-فشار در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت در آون قرار داده شد. بعد از سرد شدن دم‌فشار، رسوب به‌دست‌آمده با گریزانه جدا و پس از شستشو با آب مقطر، مس سولفید تهیه‌شده در آون در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک شد [۱۳].

#### تهیه $\text{Fe}_3\text{O}_4$ مغناطیسی

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  مغناطیسی با روش هم‌رسوبی تهیه شد. در این روش ابتدا مقدار مورد نیاز از آهن (II) کلرید و آهن (III) کلرید در آب مقطر حل و چند دقیقه در دمای محیط هم‌زده شدند. سپس در حین هم‌زدن شدید، محلول سدیم هیدروکسید به‌صورت قطره قطره در جو نیتروژن به محلول به‌دست‌آمده، افزوده شد تا pH آن به ۱۲ برسد. در مرحله پایانی، رسوب‌های به‌دست‌آمده با آهن‌با جدا و چندین بار با آب مقطر شسته شدند تا pH زیر قیف صافی به ۷ برسد. در پایان،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به‌دست‌آمده در آون در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک شد [۱۴].

سرعت فوتوتخریب تتراسیکلین را از خود نشان داد و توانست ۹۵٪ از تتراسیکلین را تحت نور Vis + NIR حذف کند [۱۰]. زیپانیک و همکارانش در سال ۲۰۱۶ تخریب فوتوکاتالیستی آنیلین را با نانولوله هالوسیت<sup>۱</sup> زیر تابش نور فرابنفش بررسی کردند [۱۱]. در سال ۲۰۲۱ نانوفوتوکاتالیست ZnO/CuO/GO توسط عاشوری و همکارانش تهیه شد و برای فوتوتخریب آنیلین زیر تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. در این کار پژوهشی با بهینه‌کردن شرایط عملیاتی، ۹۷٪ از آنیلین در نور فرابنفش حذف شد [۱۲].

در مطالعه‌های انجام گرفته، استفاده از مس سولفید برای حذف فوتوکاتالیستی آنیلین از آب‌های آلوده تاکنون گزارش نشده است و همچنین، در بیشتر کارهای پژوهشی برای تخریب آنیلین به‌دلیل ساختار پایدارش از نور فرابنفش استفاده شده است. بنابراین، در پژوهش حاضر ابتدا مس سولفید با پیش‌ماده‌های متفاوت مس و گوگرد تهیه و سپس برای تهیه فوتوکاتالیست با خاصیت مغناطیسی، چندسازه-هایی با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مغناطیسی تهیه شدند. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه‌شده برای حذف آنیلین زیر تابش نور مرئی بررسی شد و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها نیز با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS<sup>۲</sup>) تعیین شدند.

#### بخش تجربی

##### مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش از آهن (II) کلرید، آهن (III) کلرید، مس استات، مس کلرید، مس نیترات، تیواستامید، سدیم

1. Holloysisite

2. Ultraviolet-Visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)

جذب اندازه‌گیری شده و معادله ۱، درصد حذف آلاینده آنیلین محاسبه شد.

$$(1) \quad \text{درصد حذف} = ((A_0 - A_t) / A_0) \times 100$$

که در آن،  $A_0$  جذب محلول آنیلین در لحظه  $t = 0$  و  $A_t$  جذب محلول آنیلین در لحظه نمونه‌برداری است.

### نتیجه‌ها و بحث

شناسایی مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت مس (مس نیترات، مس کلرید و مس استات) و پیش‌ماده‌های متفاوت گوگرد (تیواوره، سدیم سولفید و تیواستامید)، از پراش پرتو ایکس، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری استفاده شد.

#### پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت مس (مس کلرید، مس نیترات و مس استات) و تیواستامید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد، در شکل ۱ نشان داده می‌شود.

الگوهای پراش همه مس سولفیدهای تهیه‌شده، به‌طورکامل با الگوی پراش مس سولفید (CuS) استاندارد (JCPDS) با شماره ۰۶-۰۴۶۴ (شکل ۱) همخوانی دارد و این نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن تهیه مس سولفید با پیش‌ماده‌های متفاوت مس است. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود که نوع پیش‌ماده فلز مس، تأثیری بر ساختار بلورین مس سولفید به‌دست آمده، ندارد.

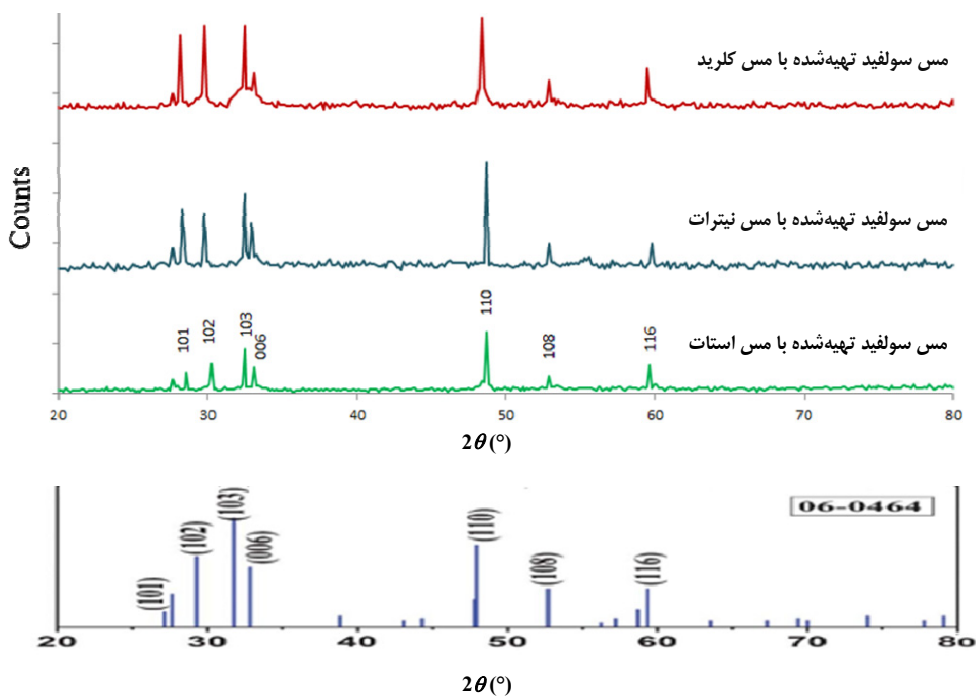
الگوهای پراش پرتو ایکس مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید) و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس، در شکل ۲ نشان داده شده است.

#### تهیه چندسازه $Fe_3O_4/CuS$ مغناطیسی

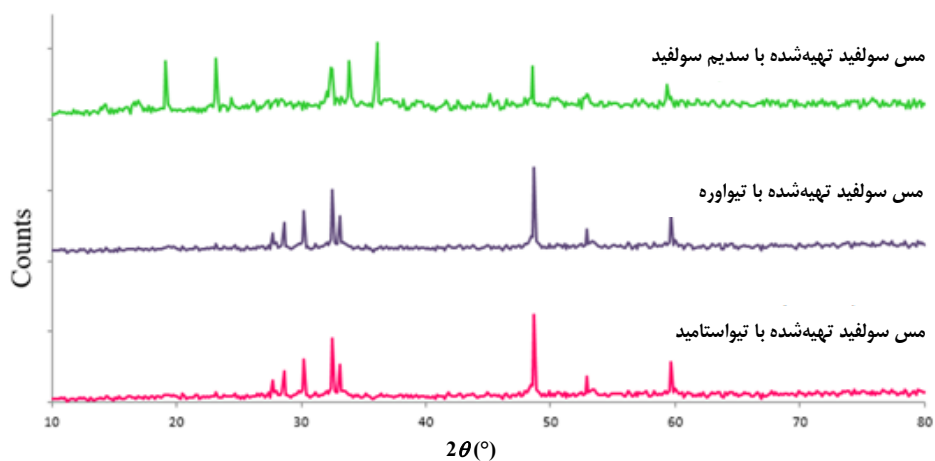
برای تهیه فوتوکاتالیست با ویژگی مغناطیسی (برای جداسازی راحت فوتوکاتالیست از تعلیق با آهنربا)، چندسازه‌هایی با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید (تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های مس استات و تیواستامید) و  $Fe_3O_4$  مغناطیسی تهیه شد. برای تهیه چندسازه، مقدار معینی از  $Fe_3O_4$  به آب مقطر افزوده شد و تعلیق به‌دست‌آمده برای پخش یکنواخت به مدت ۱ ساعت در دستگاه فراصوت قرار گرفت. سپس، مقدار معینی از مس سولفید به تعلیق افزوده شد و دوباره تعلیق به مدت ۱ ساعت دیگر در دستگاه فراصوت قرار گرفت. در پایان، رسوب به‌دست‌آمده با گریزان جدا و در آن در دمای  $80^\circ C$  خشک شد. در چندسازه به‌دست‌آمده نسبت CuS به  $Fe_3O_4$  با اعداد داخل پرانتز مشخص شد. برای مثال، چندسازه  $Fe_3O_4(1)/CuS(4)$  نشان‌دهنده نسبت CuS به  $Fe_3O_4$  برابر با ۴ به ۱ است [۱۵].

#### آزمون فعالیت فوتوکاتالیستی

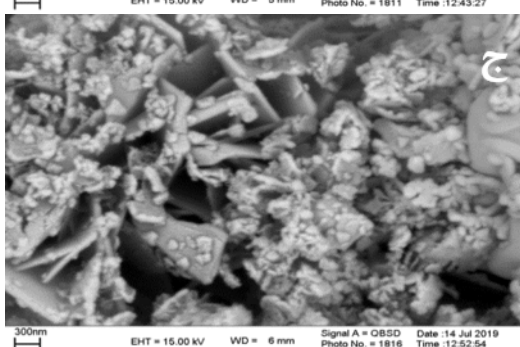
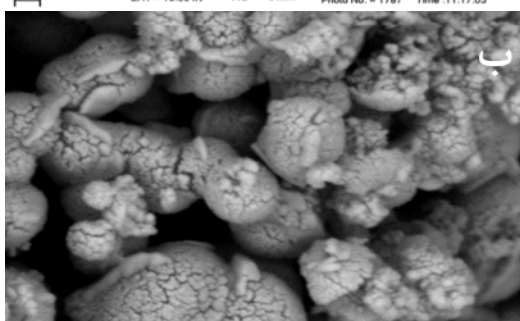
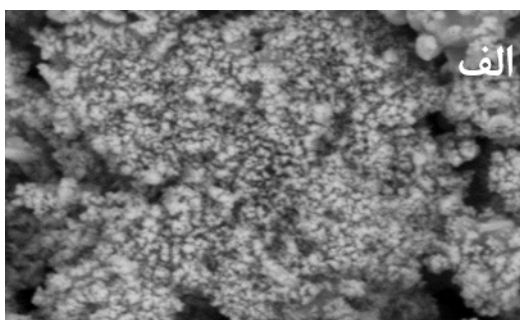
فعالیت فوتوکاتالیستی مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت و همچنین، چندسازه‌های  $Fe_3O_4/CuS$ ، در فرایند حذف آلاینده آنیلین از محلول آبی زیر تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. برای آزمون‌های فوتوکاتالیستی، ابتدا مقدار مورد نیاز از فوتوکاتالیست (۵۰۰ ppm) به ظرف واکنش حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آنیلین (۳۰ ppm) منتقل شد و در حالی که لامپ خاموش بود به مدت ۰/۵ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا تعادل جذب- و جذب بین فوتوکاتالیست و آلاینده به‌دست آمد. سپس، لامپ نور مرئی روشن شد تا تعلیق تحت تابش نور مرئی قرار گیرد و فرایند فوتوکاتالیستی شروع شود. در ادامه در زمان‌های متفاوت از ظرف واکنش نمونه برداری شد و پس از جداکردن ذره‌های جامد با گریزان، مقدار جذب محلول با دستگاه طیف‌نورسنج در طول موج مشخص اندازه‌گیری شد. در نهایت با استفاده از مقدار



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس مس سولفیدهای تهیه شده با مس کلرید، مس نیترات و مس استات به عنوان پیش ماده مس و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس مس سولفیدهای تهیه شده با سدیم سولفید، تیواوره و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد و مس استات به عنوان پیش ماده مس



شکل ۳ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مس سولفیدهای تهیه شده با مس استات (الف)، مس نیترات (ب) و مس کلرید (ج) به عنوان پیش ماده مس و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، الگوی های پراش مس سولفید تهیه شده با تیواوره و تیواستامید با الگوی پراش مس سولفید استاندارد همخوانی دارد، ولی الگوی پراش مس سولفید تهیه شده با سدیم سولفید با الگوی پراش مس سولفید استاندارد همخوانی ندارد و این نشان می دهد که استفاده از سدیم سولفید به عنوان پیش ماده گوگرد، منجر به تهیه مس سولفید بلوری با فرمول  $CuS$  نمی شود.

#### تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۳ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به مس سولفیدهای تهیه شده با پیش ماده های متفاوت مس (مس کلرید، مس نیترات و مس استات) و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد را نشان می دهد.

با توجه به تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، ذره های مس سولفید تهیه شده با مس نیترات، به هم دیگر چسبیده و خیلی متراکم هستند. در مس سولفید تهیه شده با مس کلرید نیز تراکم ذره ها زیاد است. همچنین، ذره ها یکنواخت نیستند. اما در مس سولفید تهیه شده با مس استات، ذره ها ریزتر، یکنواخت و همچنین تراکم نیز خیلی کمتر است. تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مس سولفیدهای

تهیه شده با پیش ماده های متفاوت گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید) و مس استات به عنوان پیش ماده مس، در شکل ۴ مشاهده می شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می دهند که در مس سولفید تهیه شده با تیواوره ذره ها به هم دیگر چسبیده اند و در مس سولفید تهیه شده با سدیم سولفید نیز ریخت یکسان و توزیع یکنواختی از ذره ها وجود ندارد.

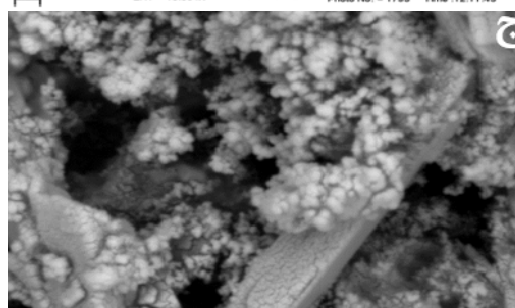
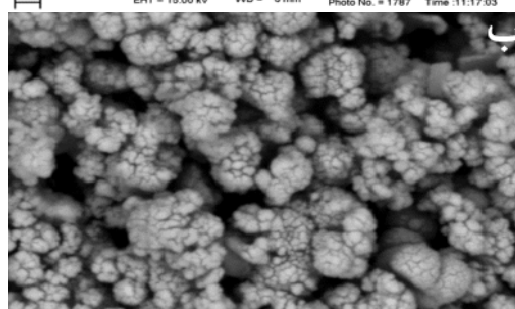
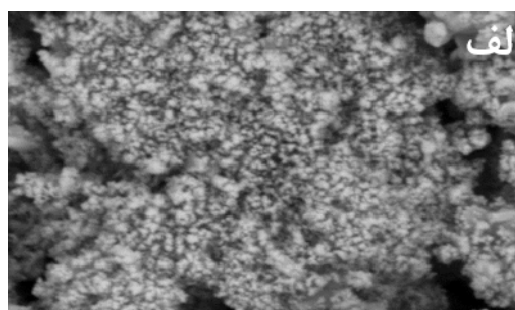
طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری فرابنفش- مرئی

شکل ۵ طیف‌های بازتابشی انتشاری مربوط به مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت مس (مس کلرید، مس نیترات و مس استات) و تیواستامید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد را نشان می‌دهد.

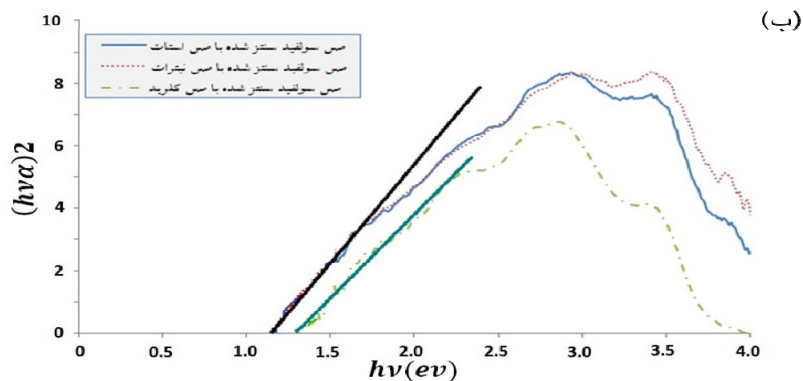
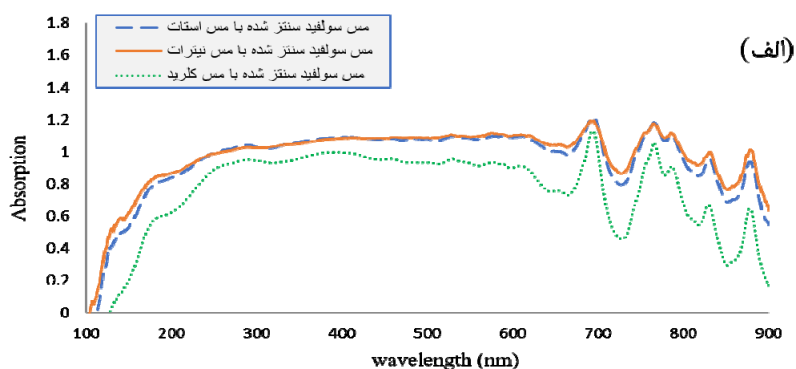
برپایه شکل ۵، مس سولفید تهیه‌شده با مس کلرید نسبت به مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس استات و مس نیترات، جذب کمتری در ناحیه مرئی دارد. بنابراین، انتظار می‌رود که مس سولفید تهیه‌شده با مس کلرید، فعالیت فوتوکاتالیستی کمتری در نور مرئی از خود نشان دهد. کاف انرژی مس سولفیدها برپایه شکل ۵-ب و معادله ۲ تعیین شد.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{bg})^2 \quad (2)$$

در معادله ۲،  $\alpha$  ضریب جذب،  $h$  ثابت پلانک،  $\nu$  بسامد نور و  $E_{bg}$  کاف انرژی است. با رسم نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  در برابر  $h\nu$  و برون‌یابی بخش خطی  $(\alpha h\nu)^2$  تا صفر، کاف انرژی به‌دست می‌آید [۱۶]. برپایه شکل ۵-ب، کاف انرژی مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس استات و مس نیترات  $1.35 \text{ eV}$  و مس سولفید تهیه‌شده با مس کلرید  $1.35 \text{ eV}$  به‌دست آمد.



شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مس سولفیدهای تهیه‌شده با تیواستامید (الف)، تیواوره (ب) و سدیم سولفید (ج) به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس

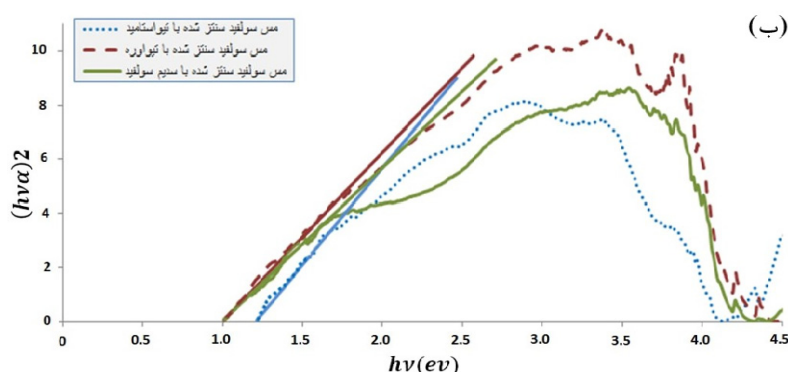
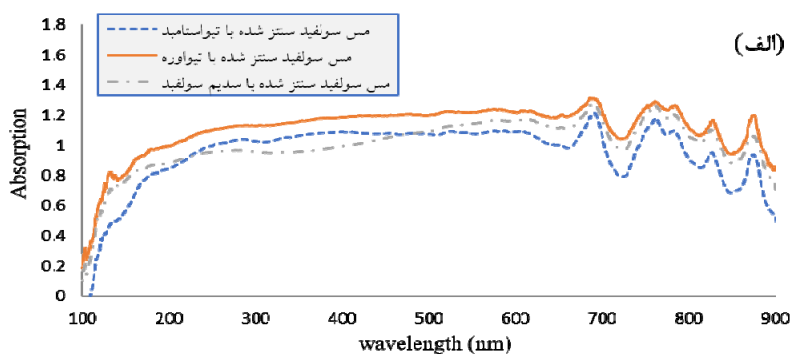


شکل ۵ طیف‌های بازتابشی انتشاری مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس استات، مس نیترات و مس کلرید (الف) به‌عنوان پیش‌ماده مس و تیواستامید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد و تعیین کاف انرژی (ب)

مس سولفید تهیه‌شده با تیواستامید ۱٫۲ eV و مس سولفیدهای تهیه‌شده با تیواوره و سدیم سولفید ۱ eV به‌دست آمد.

شکل ۶ طیف‌های بازتابشی انتشاری مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید) و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶-ب، کاف انرژی



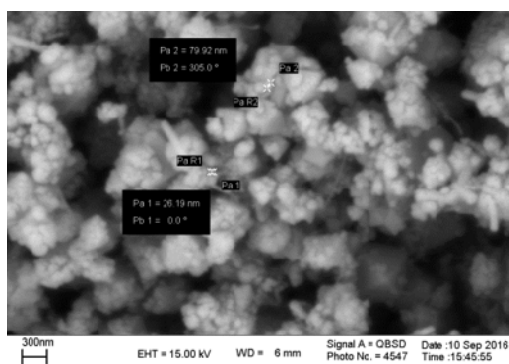


شکل ۶ طیف‌های بازتابشی انتشاری مس سولفیدهای تهیه‌شده با تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)

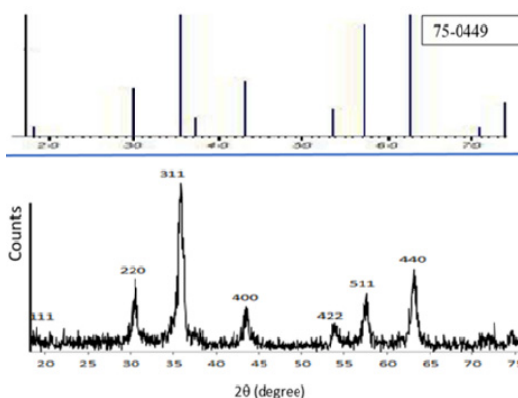
به‌طور کامل با الگوی پراش استاندارد  $Fe_3O_4$  (JCPDS) به شماره ۷۵-۰۴۴۹ همخوانی دارد و این نشان‌دهنده تهیه موفقیت‌آمیز  $Fe_3O_4$  بلوری است. تصویر میکروسکوپ الکترونی  $Fe_3O_4$  مغناطیسی (شکل ۷-ب) نشان می‌دهد که در  $Fe_3O_4$  تهیه‌شده، ذره‌ها کروی شکل هستند و اندازه آن‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. توزیع ذره‌ها نیز یکنواخت است.

#### شناسایی $Fe_3O_4$

برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی  $Fe_3O_4$  مغناطیسی از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس  $Fe_3O_4$  در شکل ۷-الف نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس  $Fe_3O_4$  تهیه‌شده،



(ب)



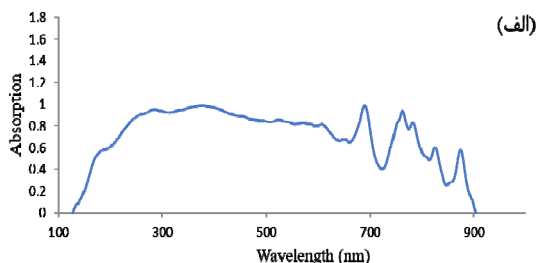
(الف)

شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس (الف) و تصویر میکروسکوپ الکترونی  $Fe_3O_4$  مغناطیسی (ب)

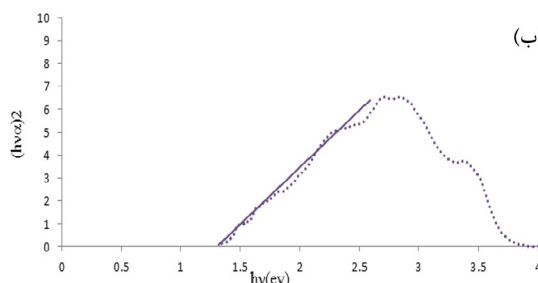
میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری بررسی شد. شکل ۹-الف الگوی پراش پرتو ایکس چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ ، هم پیک‌های مربوط به مس سولفید و هم پیک‌های مربوط به  $Fe_3O_4$  به‌طور روشن دیده می‌شود. از این رو، نتیجه گرفته می‌شود که با بارگذاری مس سولفید بر  $Fe_3O_4$ ، تغییری در ساختار بلوری هیچ کدام ایجاد نشده است. برپایه، تصویر میکروسکوپ الکترونی چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  (شکل ۹-ب) ذره-های مس سولفید و  $Fe_3O_4$  به‌طور کامل در یکدیگر توزیع شده و اثری از کلوخه یا متراکم‌شدن ذره‌ها در تصویر دیده نمی‌شود.

طیف بازتابشی انتشاری چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  همراه با طیف‌های بازتابشی انتشاری مس سولفید و  $Fe_3O_4$  در شکل ۱۰ نشان داده شده است. کاف انرژی چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  برپایه شکل ۱۰-ب،  $1.2 \text{ eV}$  به‌دست آمد. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود که با افزودن  $Fe_3O_4$  کاف انرژی مس سولفید تغییر نمی‌کند.

شکل ۸ طیف بازتابشی انتشاری و کاف انرژی  $Fe_3O_4$  مغناطیسی را نشان می‌دهند. برپایه شکل ۸-ب، کاف انرژی  $Fe_3O_4$  مغناطیسی  $1.3 \text{ eV}$  به‌دست آمد.



(الف)



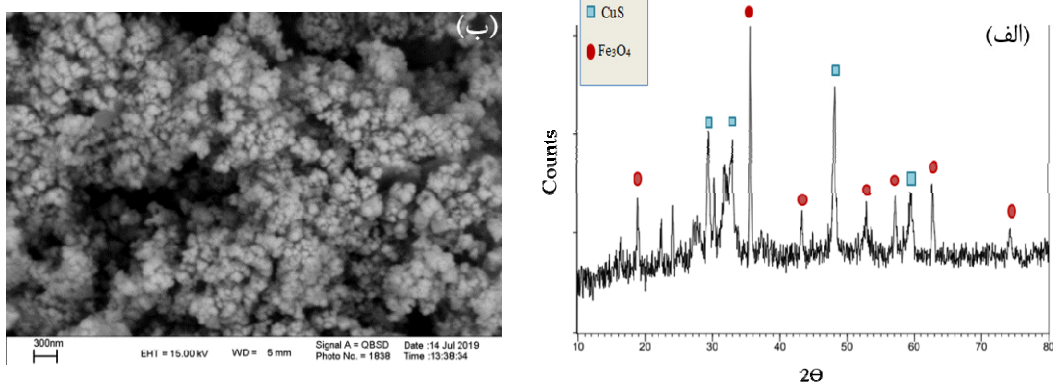
(ب)

شکل ۸ طیف بازتابشی انتشاری  $Fe_3O_4$  مغناطیسی (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)

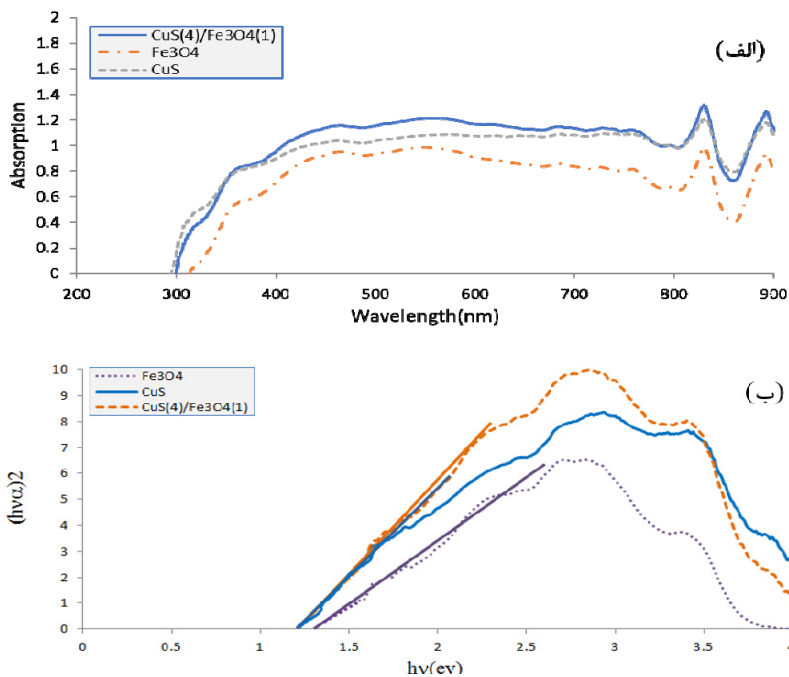
شناسایی چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  مغناطیسی با پراش پرتو ایکس،

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۹ الگوی پراش پرتو ایکس (الف) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی  $\text{CuS}(4)/\text{Fe}_3\text{O}_4(1)$  (ب)



شکل ۱۰ طیف‌های بازتابشی چندسازه  $\text{CuS}$ ،  $\text{CuS}(4)/\text{Fe}_3\text{O}_4(1)$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مغناطیسی (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)

نشان داده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۱-الف مشاهده می‌شود مس سولفید تهیه‌شده با مس استات، نسبت به مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس کلرید و مس نیترات، فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری را در حذف آنبیلین از خود نشان داده

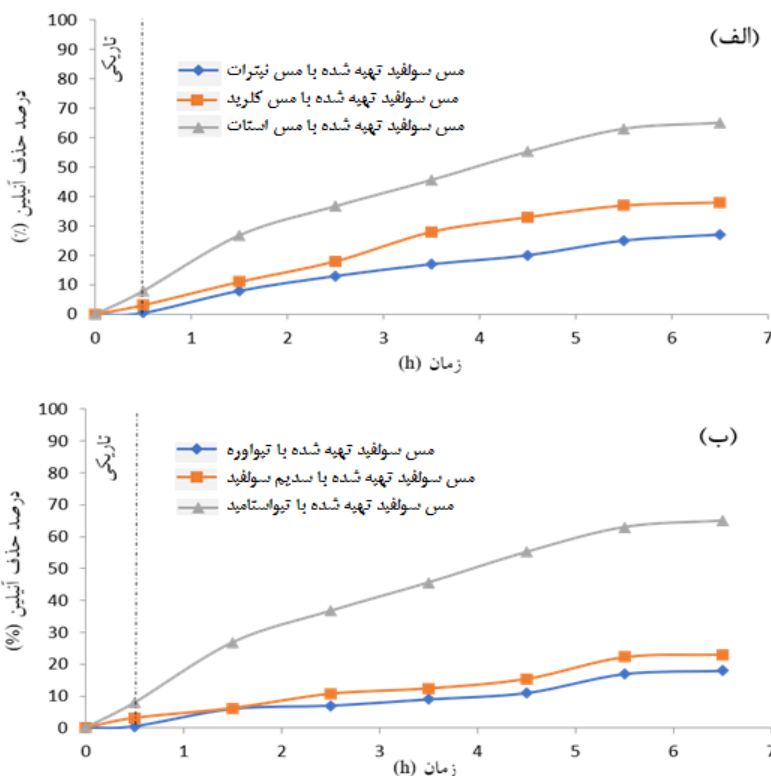
#### آزمون‌های فعالیت فوتوکاتالیستی

مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش ماده‌های متفاوت

تأثیر پیش ماده‌های مورد استفاده در تهیه مس سولفید بر فعالیت فوتوکاتالیستی آن برای حذف آنبیلین در شکل ۱۱

پراش پرتو ایکس (شکل ۲) نشان دادند که مس سولفید تهیه شده با تیواستامید، منجر به تشکیل مس سولفید (CuS) بلوری می شود. بنابراین، برپایه نتیجه های آزمون فوتوکاتالیستی می توان نتیجه گرفت که تشکیل مس سولفید بلوری، نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی در نور مرئی است. همچنین، برپایه شکل ۶، کاف انرژی خیلی باریک مس سولفیدهای تهیه شده با تیواوره و سدیم سولفید (۱ eV) ممکن است موجب ترکیب دوباره جفت های الکترون-حفره شود و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش یابد [۱۸].

است. برپایه تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (شکل ۳) در مس سولفید تهیه شده با مس استات، اندازه ذره ها کوچکتر، تراکم ذره ها کمتر و همچنین، توزیع ذره ها نیز یکنواخت است. ریزبودن و تراکم کمتر ذره ها، موجب تماس بیشتر کاتالیست با آلاینده شده و در نتیجه عملکرد کاتالیست افزایش یافته است [۱۷]. برپایه شکل ۱۱-ب نیز مس سولفید تهیه شده با تیواستامید، نسبت به مس سولفیدهای تهیه شده با سدیم سولفید و تیواوره، فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری را در حذف آنیلین از خود نشان داده است. الگوهای



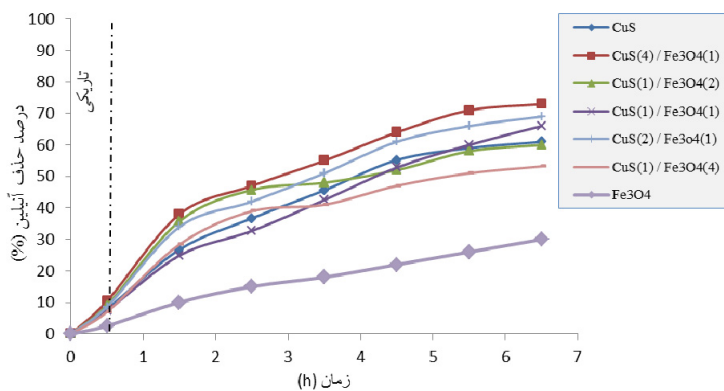
شکل ۱۱ حذف فوتوکاتالیستی آنیلین با مس سولفیدهای تهیه شده با مس استات، مس نیترات و مس کلرید به عنوان پیش ماده مس و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد (الف) و تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید به عنوان پیش ماده گوگرد و مس استات به عنوان پیش ماده مس (ب) زیر تابش نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

مغناطیسی توانست ۳۰ درصد از آلاینده آنیلین را زیر تابش نور مرئی حذف کند. با افزودن  $Fe_3O_4$  به مس سولفید، فوتوکاتالیست ویژگی مغناطیسی پیدا کرد و در نتیجه به راحتی با آهن‌زا از تعلیقه جدا می‌شد. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  (نسبت ۴ به ۱ از مس سولفید به  $Fe_3O_4$ ) فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری را نسبت به سایر چندسازه‌ها و همچنین، مس سولفید از خود نشان داد (۷۳٪ حذف آنیلین). برپایه طیف‌های بازتابشی انتشاری (شکل ۱۰) چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  نسبت به مس سولفید، جذب بیشتری در ناحیه مرئی دارد و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  در نور مرئی، بیشتر از مس سولفید است.

برپایه نتیجه‌های آزمون تاریکی، مس سولفید تهیه شده با پیش ماده‌های مس استات و تیواستامید مقدار خیلی کمی از آنیلین (۱۲٪) را در مدت زمان ۶/۵ ساعت در تاریکی حذف کرد که نشان می‌دهد مس سولفید تهیه شده، ویژگی جذب سطحی پایینی دارد و در نتیجه حذف آنیلین در اثر ویژگی فوتوکاتالیستی است. در نهایت مس سولفید تهیه شده با پیش ماده‌های مس استات و تیواستامید، به عنوان مس سولفید بهینه انتخاب شد.

#### $Fe_3O_4$ و چندسازه‌های $CuS/Fe_3O_4$ مغناطیسی

فعالیت فوتوکاتالیستی مس سولفید و  $Fe_3O_4$  همراه با چندسازه‌ها با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید (مس سولفید تهیه شده با مس استات و تیواستامید) و  $Fe_3O_4$  برای حذف آنیلین زیر تابش نور مرئی در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود،  $Fe_3O_4$



شکل ۱۲ حذف فوتوکاتالیستی آنیلین با مس سولفید و  $Fe_3O_4$  و چندسازه‌ها با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید و  $Fe_3O_4$  زیر تابش نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

فوتوکاتالیست پلاسمونیک  $Ag/AgBr/Bi_4O_5Br_2$  را تهیه و عملکرد فوتوکاتالیستی آن را برای تخریب آنیلین بررسی کردند. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، فوتوکاتالیست  $Ag/AgBr/Bi_4O_5Br_2$  توانست ۶۵٪ از آنیلین با غلظت

برپایه نتیجه‌های آزمون تاریکی، چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ ، ۱۵٪ از آنیلین را در مدت زمان ۶/۵ ساعت در تاریکی حذف کرد و این نشان دهنده پایین بودن ویژگی جذب چندسازه است. دینگ و همکارانش

فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری (۶۰٪ حذف آنیلین) را نسبت به مس سولفیدهای تهیه شده با پیش ماده های دیگر از خود نشان داد. الگوهای پراش پرتو ایکس نشان دادند که استفاده از مس استات و تیواستامید به عنوان پیش ماده، منجر به تهیه مس سولفید (CuS) بلوری می شود. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نیز نشان دادند که در مس سولفید تهیه شده با مس استات و تیواستامید، اندازه ذره ها کوچکتر و تراکم ذره ها نیز کمتر است. برپایه آزمون های فوتوکاتالیستی انجام شده در حضور چندسازه های مغناطیسی تهیه شده با نسبت های متفاوت از مس سولفید و  $Fe_3O_4$ ، چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و درصد حذف آنیلین (۷۳٪) را نسبت به سایر چندسازه ها و همچنین، مس سولفید از خود نشان داد.

۱۶ mg/l را در نور مرئی حذف کند [۱۹]. مقایسه بین عملکرد فوتوکاتالیستی چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  و فوتوکاتالیست هایی که در منابع برای حذف آنیلین در نور مرئی استفاده شده اند، نشان می دهد که چندسازه  $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$  برای تخریب آنیلین در نور مرئی موثرتر عمل می کند.

### نتیجه گیری

به طور خلاصه در این مقاله مس سولفید با پیش ماده های متفاوت مس (مس کلرید، مس نیترات و مس استات) و پیش ماده های متفاوت گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید) تهیه شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن ها برای حذف آنیلین از محلول آبی زیر تابش نور مرئی بررسی شد. مطابق با نتیجه ها، مس سولفید تهیه شده با مس استات و تیواستامید

### مراجع

- [1] Downing, R.S.; Kunkeler, P.J.; Van Bekkum, H.; Catalysis Today 37, 121-36, 1997.
- [2] Delnavaz, M.; Ayati, B.; Ganjidoust, H.; Iranian Journal of Health and Environment 2, 76-87, 2009.
- [3] Wang, G.C.; Wang, P.C.; Sci. Technol. Rev. 32, 72-8, 2014.
- [4] Urata, M; Uchida, E; Nojiri, H; Omori, T; Obo, R; Miyaura, N; Ouchiyama, N.; Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry 68, 2457-65, 2004.
- [5] Firoze, M.K.; Kaphalia, B.S.; Boor, P.J.; Ansari, G.A.; Archives of Environmental Contamination and Toxicology 24, 368-74, 1993.
- [6] Tang, W.Z.; An, H.; Chemosphere 31, 4157-70, 1995.
- [7] Ayodhya, D.; Veerabhadram, G.; Materials Today Energy 9, 83-113, 2018.
- [8] Nezar, S.; Cherifi, Y.; Barras, A.; Addad, A.; Dogheche, E.; Saoula, N.; Laoufi, N.A.; Roussel, P.; Szunerits, S.; Boukherroub, R.; Arabian Journal of Chemistry 12, 215-224, 2019.
- [9] Borah, D.; Saikia, P.; Sarmah, P.; Gogoi, D.; Rout, J.; Nath Ghosh, N.; Bhattacharjee, C.R.; Inorganic Chemistry Communications 142, 109608, 2022.
- [10] Wang, Y; Liu, Q.; Wong, N.H; Sunarso, J.; Huang, J.; Dai, G.; Hou, X.; Li, X.; Ceramics International 48(2), 2459-2469, 2022.
- [11] Szczepanik, B.; Słomkiewicz, P.; Applied Clay Science 124, 31-38, 2016.
- [12] Ashouri, R.; Rasekh, B.; Kasaeian, A.; Sheikhpour, M.; Yazdian, F.; Dehghani Mobarakeh, M.; Journal of Molecular Modeling 27(3), 1-14, 2021.
- [13] Gao, L.; Wang, E.; Lian, S.; Kang, Z.; Lan, Y.; Wu, D.; Solid State Communications 130, 309-12, 2004.
- [14] Loekitowati Hariani, P.; Faizal, M.; Ridwan, R.; Marsi, M.; Setiabudidaya, D.; International Journal of Environmental Science and Development 4, 336-40, 2013.

- [15] Wu, Z.C.; Li, W.P.; Luo, C.H.; Su, C.H.; Yeh, C.S.; *Advanced Functional Materials* 25, 6527-37, 2015.
- [16] Mihaylov, B.V.; Hendrix, J.L.; Nelson, J.H.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 72, 173-7, 1993.
- [17] Cheng, H.; Huang, B.; Lu, J.; Wang, Z.; Xu, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, 15468-75, 2010.
- [18] Zhang, Y.; Tang, Z.R.; Fu, X.; Xu, Y.J.; *Applied Catalysis B: Environmental* 106, 445-52, 2011.
- [19] Ding, S.; Han, M.; Dai, Y.; Yang, S.; Mao, D.; He, H.; Sun, C.; *ChemCatChem* 11(15), 3490-3504, 2019.

## Investigating the effect of copper sulfide precursors and the effect of the ratio of copper sulfide to iron oxide on the photocatalytic activity of CuS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composites for the removal of aniline under visible light irradiation

P. Nakhostin Ppanahi<sup>1,\*</sup>, F. Peyrovi<sup>2</sup>, M.H. Rasuli Fard<sup>3</sup>

1. Associate Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

2. M.Sc. Student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

3. Professor of Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

**Abstract:** Aniline is one of the simplest aromatic amine compounds, which is highly toxic. The aniline inhalation causes inflammation of the lungs and in high concentrations, eating or inhaling its vapor is fatal. The aim of the present study is to remove aniline by photocatalytic process with copper sulfide under visible light radiation. First, the effect of the type of copper and sulfur precursors in the synthesis of copper sulfide was investigated. Next, in order to create magnetic property in the photocatalyst and to easily separate it from the suspension by magnet, composites with different ratios of copper sulfide and magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were prepared. The X-ray diffraction, scanning electron microscope and ultraviolet-visible emission reflection spectroscopy were used to survey the physical and chemical properties of the synthesized samples. The results revealed that copper sulfide synthesized with copper acetate and thioacetamide shows the highest photocatalytic activity compared to copper sulfides synthesized with other precursors. Also, by adding Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to copper sulfide, in addition to creating magnetic property, the performance of photocatalysis and the percentage of aniline removal also increases.

**Keywords:** Photocatalyst, aniline, CuS, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>