

## بررسی اثر ترکیب فاز فعال در ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و عملکرد نانوفتوکاتالیست CuS-CdS/TiO<sub>2</sub> حساس به نور مرئی برای استفاده در حذف اسید اورنژ ۷

مهین ملکی<sup>۱</sup> و محمد حقیقی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران  
۲- دانشیار مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

دریافت: اسفند ۱۳۹۵، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۶، پذیرش: خرداد ۱۳۹۶

**چکیده:** طی سال‌های اخیر، فرایند فتوکاتالیستی نیم‌رساناها برای حذف ترکیبات آلی از آب، توجه زیادی را به دلیل پتانسیل این فرایند به‌عنوان یک فناوری تصفیه کم‌هزینه و دوست‌دار محیط‌زیست به خود جلب کرده است. در این پژوهش با هدف به‌دست آوردن مقدار بهینه محتوای CuS و CdS در نانوفتوکاتالیست‌های CuS-CdS/TiO<sub>2</sub>، چهار نمونه با مقادیر متفاوت CuS و CdS با روش آب گرمایی سنتز شدند. نمونه‌های سنتز شده با روش‌های BET، EDX، FESEM، XRD و FT-IR مشخصه‌یابی شدند. نتیجه‌های آنالیز XRD تشکیل فازهای CuS و CdS را بر روی سطح TiO<sub>2</sub> تأیید کرد. بر مبنای نتیجه‌های مشخصه‌یابی دیگر، نمونه با نسبت وزنی ۵:۵:۹۰ از CuS:CdS:TiO<sub>2</sub> به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، بلورینگی نسبی بالاتر و ریخت یکنواخت‌تر می‌تواند به‌عنوان نسبت بهینه برای بارگذاری فاز فعال در این فتوکاتالیست در نظر گرفته شود. فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده بر مبنای رنگ بری از اسید اورانژ ۷ (AO7) به‌عنوان آلاینده مدل در محیط آبی تحت تابش نور مرئی بررسی شد. کارایی حذف برای نمونه‌های TiO<sub>2</sub>، CuS(3)CdS(7)/TiO<sub>2</sub>، CuS(5)CdS(5)/TiO<sub>2</sub> و CuS(7)CdS(3)/TiO<sub>2</sub> به ترتیب برابر با ۸۵،۲، ۱۰۰، ۱۰۰ و ۹۷،۵٪ در مدت ۱۰۰ دقیقه به‌دست آمد. بر مبنای آزمون‌های عملکردی، نمونه با نسبت وزنی ۵:۵:۹۰ از CuS:CdS:TiO<sub>2</sub> در زمان کمتر از سایر نمونه‌ها (۴۰ دقیقه) به رنگ بری کامل دست پیدا کرد که از نتایج مشخصه‌یابی نیز همین نتیجه انتظار می‌رفت. اثر غلظت اولیه AO7 و مقدار نانوفتوکاتالیست نیز بر روی عملکرد نمونه بهینه بررسی شد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوفتوکاتالیست CuS-CdS/TiO<sub>2</sub>، نور مرئی، اسید اورنژ ۷، تصفیه آب

### مقدمه

آبی بسیار پایدار هستند [۱]. در سال‌های اخیر فرایندهای اکسایش پیشرفته به‌طور گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌های آلی و به‌ویژه رنگ‌های آزو به کار رفته‌اند [۲ تا ۴]. فتوکاتالیست یکی از فرایندهای اکسایش پیشرفته‌ای است که توجه زیادی را به دلیل پتانسیل آن در استفاده از نور خورشید به‌عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر و همچنین

وجود آلاینده‌های آلی در آب می‌تواند موجب مشکلات زیست‌محیطی و اثرات مخرب بر روی زندگی موجودات زنده شود. در میان انواع آلاینده‌های آلی متفاوت، رنگ‌های آزو به‌طور گسترده‌ای در صنایع غذایی و نساجی کاربرد داشته و همچنین در محیط‌های

اسید اورانژ ۷ (AO7) از آب تحت تابش نور مرئی، نمونه‌هایی با ترکیب درصد‌های متفاوت با روش فراصوت-آب گرمایی سنتز شدند. همچنین، یک نمونه  $\text{TiO}_2$  خالص نیز به منظور مقایسه نتایج انتخاب شد. ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های سنتز شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) و تعیین سطح ویژه با روش BET بررسی شدند. در نهایت عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده در حذف رنگ AO7 تحت تابش نور مرئی بررسی و تأثیر غلظت اولیه AO7 و مقدار نانوفتوکاتالیست استفاده شده نیز مطالعه شدند.

### بخش تجربی

#### مواد مورد استفاده

به منظور سنتز نانوفتوکاتالیست‌ها از مواد نیترا ت مس سه آبه، نیترا ت کادمیم چهار آبه و تیواوره به ترتیب به عنوان پیش ماده‌های مس، کادمیم و سولفور استفاده شد. مواد ذکر شده همگی تولید شرکت مرک آلمان بوده و بدون هیچ فرآوری خاصی استفاده شدند. همچنین، به منظور تأمین نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید از نانوذرات تولید شده در شرکت تکنان ایتالیا استفاده شد. در تمام مراحل سنتز، از آب یون‌زدایی شده به عنوان حلال استفاده شد.

#### روش سنتز نانوفتوکاتالیست‌ها

شکل ۱ مراحل سنتز نانوفتوکاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. روش سنتز استفاده شده روش آب گرمایی است. که در آن به منظور پخش بهتر یون‌های مس و کادمیم و سولفور بر سطح ذرات تیتانیم دی‌اکسید از امواج فراصوت استفاده شده است. با توجه به شکل ۱ ابتدا به منظور تهیه پیش سازهای نانوفتوکاتالیست‌ها با ترکیب درصد‌های متفاوت فاز فعال در مرحله اول مقدارهای مناسب از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به مدت یک ساعت در آب مخلوط شده، سپس پیش ماده‌های مس، کادمیم و سولفور با مقدارهای مناسب به منظور دستیابی به ترکیب درصد‌های مورد نظر به مخلوط افزوده

عدم نیاز این فرایند به مواد شیمیایی دیگر در طی آن، به خود جلب کرده است و پژوهش‌های گسترده‌ای روی این موضوع در حال انجام است [۵ تا ۷]. با وجود پژوهش‌های انجام شده، این فرایند هنوز با چالش‌هایی در جهت کاربردهای صنعتی مواجه است. یکی از این چالش‌ها، دستیابی به فتوکاتالیست‌های فعال در ناحیه نور مرئی با کارایی بالا برای استفاده از نور خورشید است [۸ تا ۱۰]. تا به حال مواد نیم‌رسانای متفاوتی به منظور بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیستی آن‌ها بررسی شده‌اند که در این بین اکسیدهای فلزی و سولفیدهای فلزی مانند  $\text{CuS}$ ،  $\text{CdS}$ ،  $\text{WO}_3$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnS}$  دو دسته پرکاربرد از نیم‌رساناها در فرایندهای فتوکاتالیستی هستند [۱۱ تا ۱۵]. در میان اکسیدهای فلزی نیز  $\text{TiO}_2$  (Eg برابر با ۳٫۲ تا ۳٫۰ eV) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد شیمیایی و فیزیکی از جمله پایداری نوری، در دسترس بودن و عدم آسیب به محیط‌زیست و غیره، هنوز هم بیشتر توجهات به این کاتالیست است [۱۶]. یکی از چالش‌های اصلی استفاده از این ماده، عدم کارایی بالای آن در ناحیه مرئی است که به این منظور روش‌های متفاوتی برای بهبود و اصلاح این ماده استفاده شده است. یکی از این روش‌ها، پیوند ناهمگون نیم‌رساناهای متفاوت است [۱۷]. در این روش که نیاز کمتری به سازگاری بین اجزا نسبت به سایر روش‌ها دارد، می‌توان با انتخاب عامل‌های مناسب پیوندها، هم باعث بهبود جدایش حامل‌های بار شده و هم بر روی گاف انرژی نیم‌رسانا تغییر ایجاد کرد [۱۸]. ترکیب‌های چندتایی متفاوتی مانند  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  تاکنون بررسی شده است [۱۹ تا ۲۱]. ترکیب  $\text{CuS}-\text{CdS}/\text{TiO}_2$  به دلیل اینکه در آن از  $\text{CuS}$  به عنوان یک نیم‌رسانای با گاف انرژی پایین و  $\text{CdS}$  به عنوان یک نیم‌رسانای فعال در ناحیه مرئی با داشتن گاف انرژی برابر ۲٫۳ eV استفاده شده است، می‌تواند یک فتوکاتالیست فعال در ناحیه نور مرئی باشد [۲۲]. در مورد این اثر ترکیب درصد‌های متفاوت این ترکیب سه‌تایی تاکنون بررسی نشده است.

در این پژوهش، به منظور بررسی اثر ترکیب درصد‌های متفاوت اجزای ترکیب سه‌تایی  $\text{CuS}-\text{CdS}/\text{TiO}_2$  بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و عملکرد فتوکاتالیستی آن در حذف رنگ

تعیین شدند. برای محاسبه سطح ویژه نمونه‌های سنتز شده با روش BET از دستگاه Quantachrome ChemBET-3000 استفاده شد. ریخت و اندازه ذرات نانوفتوکاتالیست‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشاهده و مشخص شد. تصویرهای FESEM با استفاده از میکروسکوپ Mira 3-XMU به‌دست آمدند. به‌منظور بهبود رسانایی الکتریکی، نمونه‌های مورد مطالعه پیش از بررسی با FESEM با یک فیلم نازک از طلا پوشانده شدند. برای تجزیه عنصری نمونه‌های سنتز شده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) با استفاده از دستگاه Mira 3-XMU استفاده شد. شناسایی گروه‌های عاملی در نمونه‌ها از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ (FT-IR) در گستره عدد موج ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از دستگاه UNICAM 4600 انجام گرفت.

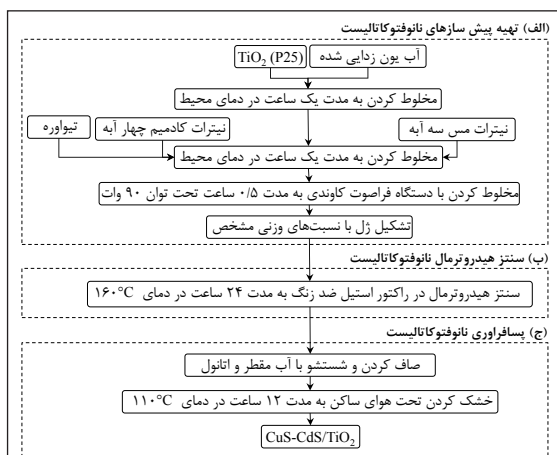
#### روش ارزیابی عملکرد نانوفتوکاتالیست در حذف اسید اورتر ۷

عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده بر مبنای رنگ بری از محلول آبی اسید اورانژ ۷ (AO7) با پیک شاکس در گستره  $485\text{ nm}$  تحت تابش نور مرئی انجام شد. در آزمایش‌ها مقدار  $0.1\text{ g/l}$  از نانوفتوکاتالیست‌ها با  $100\text{ ml}$  از محلول آبی حاوی  $5\text{ mg/l}$  از رنگ AO7 مخلوط، سپس مخلوط به‌دست آمده در یک واکنشگاه پیرکس به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی قرار داده می‌شد این زمان برای رسیدن به تعادل جذب و دفع رنگ روی نمونه‌ها کافی است. تابش نور پس از ۲۰ دقیقه شروع شده و نمونه‌گیری از مخلوط با فاصله‌های زمانی مشخص تا پایان ۱۰۰ دقیقه انجام شد. منبع نوری استفاده شده لامپ هالوژن ۴۰۰ وات ساخت شرکت اسرام آلمان بوده است. باقی‌مانده رنگ در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis در بیشینه طول موج  $485\text{ nm}$  نانومتر اندازه‌گیری می‌شد. از رابطه ۱ برای محاسبه کارایی حذف برحسب درصد استفاده شده است.

$$\text{Degradation Efficiency (\%)} = \left[1 - \left(\frac{C}{C_0}\right)\right] \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت‌های ابتدایی و پایانی رنگ در محلول هستند.

شد تا در داخل مخلوط به یون‌های مربوط تجزیه شوند. مخلوط به‌دست آمده به‌منظور توزیع بهتر یون‌ها بر روی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به مدت نیم ساعت و با توان ۹۰ وات تحت تابش امواج فراصوت کائودی قرار گرفت. ژل‌های تشکیل شده با نسبت‌های وزنی مشخص به راکتور آب گرمایی از جنس فولاد ضدزنگ که دارای جداره داخلی تفلونی هستند انتقال داده شد و تحت دمای  $160^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. در نهایت نانوکاتالیست‌های سنتز شده صاف، با آب و اتانول شسته و در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. نانوکاتالیست‌های سنتز شده با عنوان‌های  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{CuS(3)CdS(7)/TiO}_2$ ،  $\text{CuS(5)CdS(5)/TiO}_2$  و  $\text{CuS(7)CdS(3)/TiO}_2$  مشخص شدند که عددهای داخل پرانتز به درصد‌های وزنی ترکیبات اشاره دارد.



شکل ۱ مراحل سنتز نانوفتوکاتالیست  $\text{CuS-CdS/TiO}_2$  حساس به نور مرئی به روش آب گرمایی

#### روش‌های شناسایی نانوفتوکاتالیست

الگوهای پراش پرتو ایکس در دستگاه Bruker D8 با تابش  $\text{Cu K}\alpha$  ( $40\text{ kV}$ ,  $30\text{ mA}$ ,  $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$ ) در گستره  $2\theta$  بین  $10^\circ$  تا  $90^\circ$  برای شناسایی ساختار بلوری نمونه‌های سنتز شده، به‌دست آمدند. شناسایی فاز با مقایسه الگوهای پراش نمونه‌های سنتز شده با الگوهای پراش استاندارد نمونه‌های پودری (JCPDS) انجام شد. بلورینگی نسبی نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار XPERT

## نتیجه‌ها و بحث

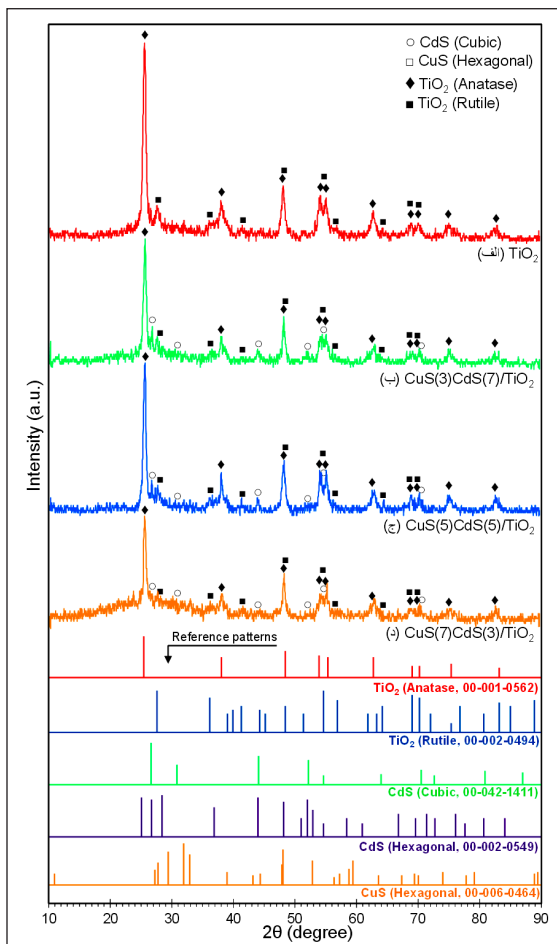
تعیین ویژگی‌های نانوفتوکاتالیست سنتزی

بررسی الگوهای XRD

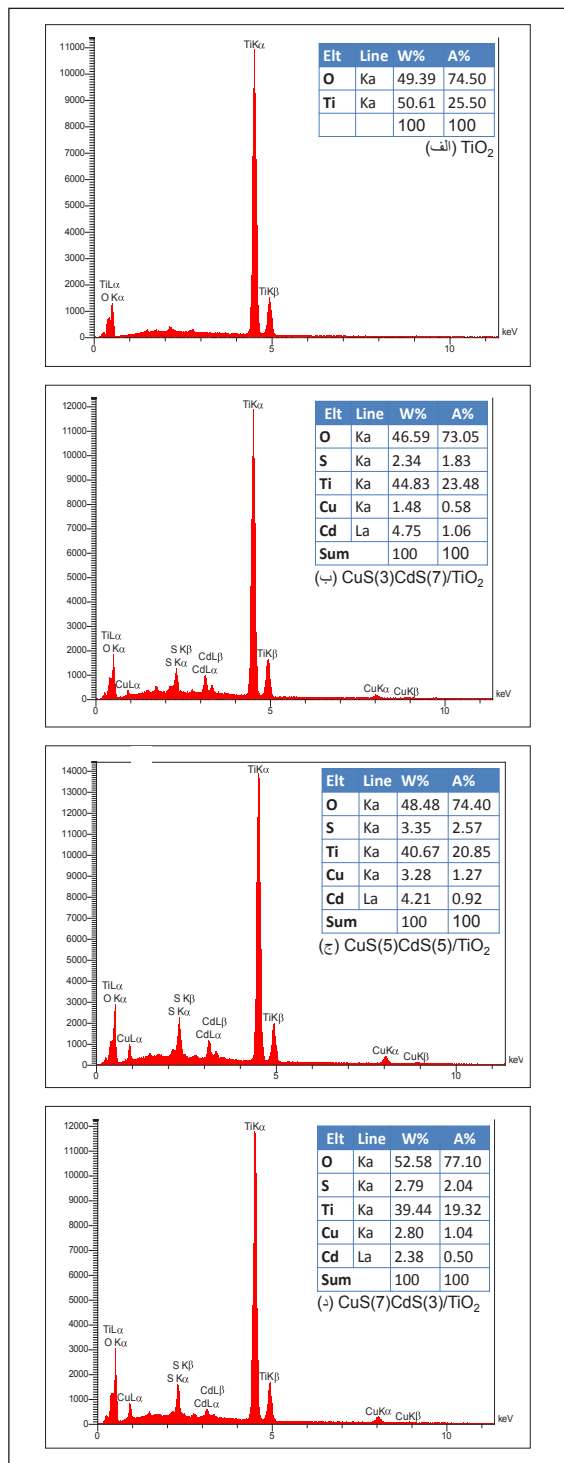
الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است در همه نمونه‌ها پیک‌های شاخص فازهای آناتاز (JCPDS = ۰۰-۰۰۱-۰۵۶۲) و روتایل (JCPDS = ۰۰-۰۰۲-۰۴۹۴) ترکیب  $TiO_2$  به ترتیب در  $2\theta$  برابر با  $35.1^\circ, 37.9^\circ, 39.0^\circ, 48.2^\circ, 53.9^\circ, 58.4^\circ, 62.7^\circ, 69.0^\circ, 70.2^\circ, 75.4^\circ, 83.2^\circ$  و  $35.1^\circ, 37.9^\circ, 39.0^\circ, 48.2^\circ, 53.9^\circ, 58.4^\circ, 62.7^\circ, 69.0^\circ, 70.2^\circ, 75.4^\circ, 83.2^\circ$  مشاهده شده است. پیک‌های شاخص موجود در  $2\theta$  برابر با  $36.1^\circ, 41.2^\circ, 48.4^\circ, 54.6^\circ, 56.8^\circ, 64.2^\circ, 69.0^\circ, 70.5^\circ$  متعلق به شبکه‌های بلوری مکعبی (JCPDS = ۰۰-۰۴۲-۱۴۱۱) فاز CdS است. همچنین، پیک‌های شاخص موجود در  $2\theta$  برابر با  $47.9^\circ, 52.7^\circ, 58.7^\circ, 59.3^\circ, 31.8^\circ, 32.9^\circ, 39.3^\circ, 27.7^\circ$  متعلق به شبکه بلوری شش‌گوشه می‌شود، پیک‌های مربوط به CuS در همه نمونه‌ها بسیار ضعیف است که می‌تواند مربوط به مقدار کم بارگذاری آن‌ها در نمونه‌ها، توزیع بالای آن و یا تشکیل حالت بی‌شکل آن در نمونه‌های سنتز شده باشد. همچنین، هیچ پیکی که نشان از وجود ناخالصی در نمونه‌های سنتز شده داشته باشد، مشاهده نشد. بلورینگی یکی از عامل‌هایی است که عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده را می‌تواند تحت تأثیر قرار دهد. ساختارهای با بلورینگی بالا در فرایندهای فتوکاتالیستی عملکرد بهتری دارند. مقایسه الگوهای XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که بلورینگی نسبی با افزودن CuS و CdS بر سطح  $TiO_2$  کاهش می‌یابد. هرچند که این کاهش بلورینگی در همه نمونه‌ها یکسان نیست و تغییر درصدهای CuS و CdS اثر متفاوتی بر روی مقدار کاهش بلورینگی دارد. نمونه دارای ترکیب درصد ۵:۵ از CuS و CdS، کمترین کاهش بلورینگی را دارد و به نظر می‌رسد اگر این ترکیب درصد از نظر سایر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نیز شرایط مناسبی داشته باشد بتواند عملکرد خوبی در فرایند فتوکاتالیستی از خود نشان دهد.

## بررسی تصویرهای FESEM نمونه‌ها

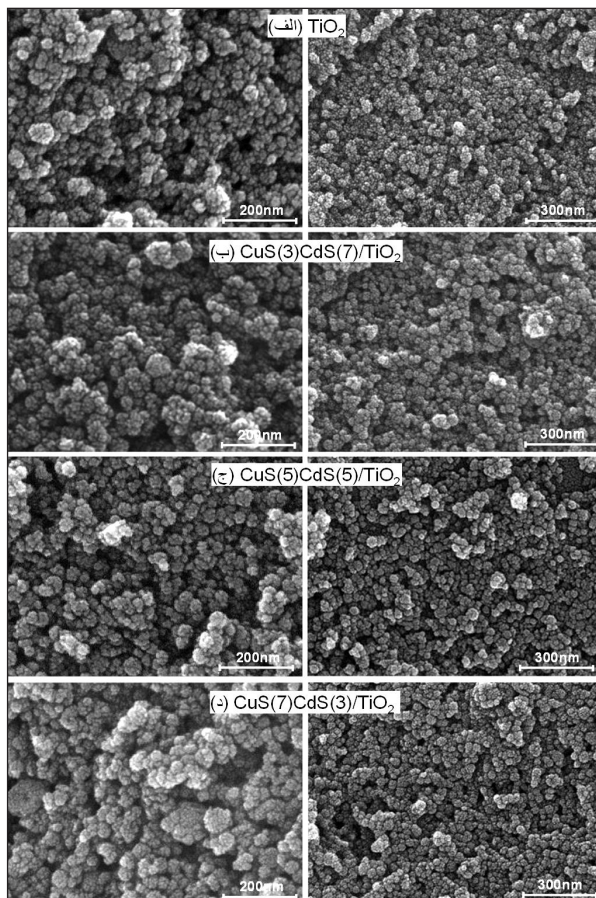
تصویرهای FESEM نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر مشخص است در همه نمونه‌ها نانوذراتی کروی به دست آمده است. همچنین، در تمام نمونه‌ها اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر هستند. با تشکیل CuS و CdS بر سطح  $TiO_2$  تغییر زیادی در اندازه ذرات نسبت به  $TiO_2$  خالص مشاهده نمی‌شود و ذرات بسیار ریزی در همه نمونه‌ها تولید شده است که حاکی از توانایی روش سنتز استفاده شده در تولید نانوپودرهاست. با این حال از مقایسه نمونه‌های با درصدهای متفاوت CuS و CdS مشاهده می‌شود که نمونه  $CuS(7)CdS(3)/TiO_2$  ریختی ناهمگن‌تر نسبت به سایر نمونه‌ها دارد که ناشی از کلوخه شدن نانوذرات است. انتظار می‌رود این نمونه نسبت به دیگر نمونه‌ها سطح ویژه کمتری داشته باشد.



شکل ۲ الگوهای XRD نانوفتوکاتالیست‌های  $CuS-CdS/TiO_2$  حساس به نور مرئی (سنتز شده با روش آب گرمایی)



شکل ۴ طیف‌های EDX نانوفتوکاتالیست‌های  $\text{CuS-CdS/TiO}_2$  حساس به نور مرئی (سنتز شده با روش آب گرمایی)



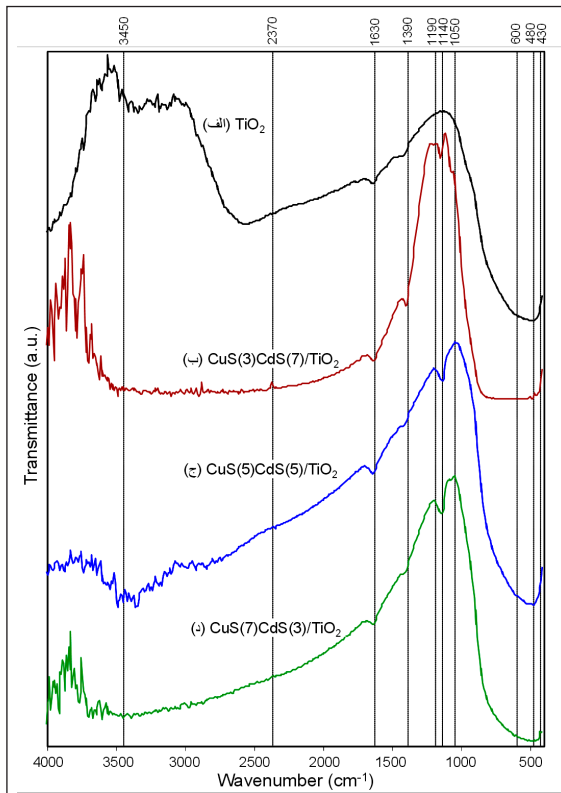
شکل ۳ تصویرهای FESEM نانوفتوکاتالیست‌های  $\text{CuS-CdS/TiO}_2$  حساس به نور مرئی (سنتز شده با روش آب گرمایی)

### تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش EDX

ترکیب درصد عنصری در سطح نمونه‌های سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی انرژی پراش پرتو ایکس مشخص شده و نتیجه‌های در شکل ۴ نشان داده شده است. بررسی کیفی نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های پودری که با طلا پوشانده شده بودند پیک‌های مستقل گونه‌های تیتانیوم، اکسیژن، کادمیم، مس و سولفور را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده وجود  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{CuS}$  و  $\text{CdS}$  در نمونه‌هاست. همچنین، بررسی کمی نتیجه‌های مطابق آنچه که در جدول‌های موجود در این شکل آمده است، نشان از دست‌یابی به ترکیب درصد‌های موردنظر برای نمونه‌های سنتز شده دارد. برای مثال، برای نمونه  $\text{CuS(5)CdS(5)/TiO}_2$  (ج)

### طیف‌های FT-IR

شکل ۶ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. این بررسی در گستره  $4000$  تا  $400$   $\text{cm}^{-1}$  انجام شده است. پیک‌های اصلی به ترتیب در عددهای موج  $480$ ،  $1140$ ،  $1390$ ،  $1630$  و  $3450$   $\text{cm}^{-1}$  شناسایی شده‌اند. پیوندهای موجود در گستره زیر  $1000$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوندهای اکسیدها و سولفیدهای فلزی ( $\text{TiO}_2$ ،  $\text{CuS}$  و  $\text{CdS}$ ) هستند [۲۳]. پیک موجود در گستره  $1100$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{M-O-H}$  است [۲۴ و ۲۵] که  $\text{M}$  نمایانگر فلز بوده و از آن جایی که این پیک در نمونه  $\text{TiO}_2$  خالص مشاهده نشده است. بنابراین، می‌تواند مربوط به  $\text{Cu-O-H}$  و یا  $\text{Cd-O-H}$  باشد. پیک‌های موجود در گستره  $1410$  و  $1650$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به کشش متقارن ارتعاشات  $\text{H-O-H}$  است که نشانگر آب جذب شده به صورت فیزیکی است [۲۶ تا ۲۸]. پیک موجود در  $3450$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های  $\text{OH}$  ساختاری و یا آب جذب شده به صورت شیمیایی است [۲۳، ۲۹ و ۳۰].

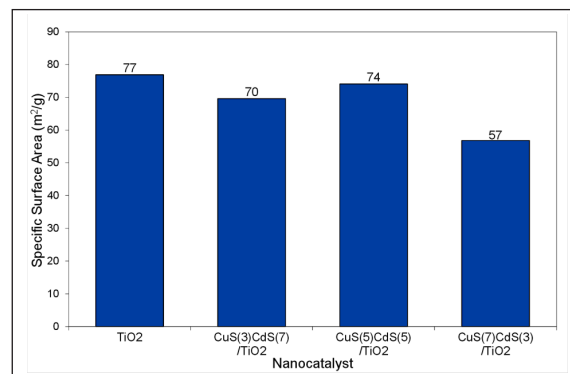


شکل ۶ طیف‌های FT-IR نانوفتوکاتالیست‌های  $\text{CuS-CdS/TiO}_2$  حساس به نور مرئی (سنتز شده با روش آب گرمایی)

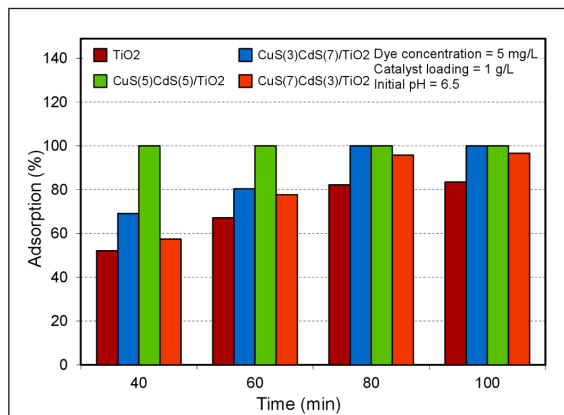
ترکیب درصد موردنظر نسبت  $5:5:90$  برای  $\text{CuS:CdS:TiO}_2$  بوده است که نتیجه‌های EDX نسبت  $86.8:6.9:6.3$  را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن این موضوع که تجزیه عنصری با روش EDX یک تجزیه محلی از نمونه است، نتیجه بسیار مناسبی است.

### بررسی سطح ویژه نمونه‌ها

در واکنش‌های ناهمگن سطح ویژه متناسب با مکان‌های فعال کاتالیستی بوده و از این رو، اهمیت زیادی به‌ویژه در واکنش‌های فتوکاتالیستی دارد. در این واکنش‌ها افزایش سطح ویژه اگر در نتیجه ریز شدن ذرات باشد افزون بر افزایش مکان‌های فعال کاتالیستی، با ریز شدن ذرات، فاصله انتقال بار در ذرات کاتالیست کاهش یافته و در نتیجه موجب جدایش بهتر بار و عملکرد بهتر می‌شود. سطح ویژه نمونه‌ها که با روش BET به‌دست آمده‌اند در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییر ترکیب درصد فاز فعال موجب تغییر در سطح ویژه نمونه‌ها نیز شده است. همچنین، سطح ویژه نمونه‌ها در تطابق خوبی با تصاویرهای FESEM آن‌هاست. نمونه‌ای که مطابق تصاویر FESEM کلوخه شده، سطح کمتری را از خود نشان داده است. از طرفی انتظار می‌رود نمونه  $\text{CuS(5)CdS(5)/TiO}_2$  با داشتن سطح ویژه بالاتر بتواند عملکرد بهتری را در حذف فتوکاتالیستی  $\text{AO7}$  تحت نور مرئی از خود نشان دهد.



شکل ۵ آنالیز سطح ویژه BET نانوفتوکاتالیست‌های  $\text{CuS-CdS/TiO}_2$  حساس به نور مرئی (سنتز شده با روش آب گرمایی)



شکل ۷ نمودار تأثیر نسبت فاز فعال در عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های CuS-CdS/TiO<sub>2</sub> در حذف اسید اورتر ۷

#### تأثیر غلظت اولیه اسید اورتر ۷ در عملکرد نانوفتوکاتالیست

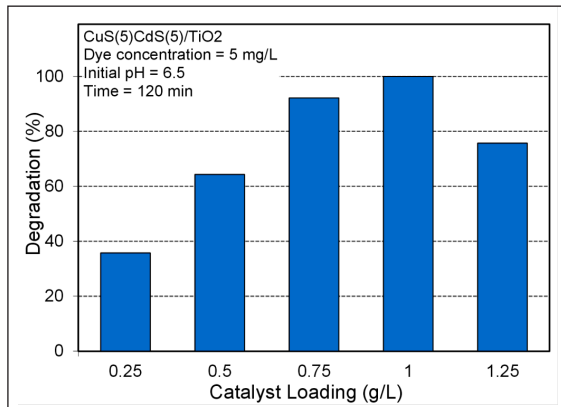
سرعت واکنش‌های فتوکاتالیستی به غلظت آلاینده‌های آب نیز بستگی دارد. به این منظور آزمون‌هایی با شرایط یکسان pH اولیه ۶٫۵، بارگذاری کاتالیست ۱ g/l و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، بر روی نمونه CuS(5)CdS(5)/TiO<sub>2</sub> انجام شد. در این آزمون‌ها تنها عامل متغیر، غلظت آلاینده رنگی در آب در نظر گرفته شد. آزمون‌ها در چهار غلظت متفاوت ۵، ۷٫۵، ۱۰ و ۱۵ mg/l انجام شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در پایان زمان ۱۰۰ دقیقه درصد حذف برای غلظت‌های آلاینده ۵، ۷٫۵، ۱۰ و ۱۵ mg/l به ترتیب برابر ۱۰۰٪، ۸۹٪، ۸۸٪ و ۸۱٪ است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت آلاینده درصد حذف کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آلاینده تعداد مولکول‌های رنگ جذب شده بر روی سطح فتوکاتالیست افزایش می‌یابد که از سویی منجر به نیاز به رادیکال هیدروکسیل‌های بیشتری برای حذف این مقدار از آلاینده شده و از سوی دیگر می‌تواند باعث غیرفعال شدن برخی از مکان‌های فعال کاتالیستی شود. همچنین، با افزایش غلظت آلاینده مقداری از امواج نور می‌تواند به‌وسیله مولکول‌های رنگ در محلول جذب و در نتیجه فعالیت کاهش یابد.

#### بررسی عملکرد نانوفتوکاتالیست سنتزی در حذف اسید اورتر ۷

##### تأثیر نسبت فاز فعال در عملکرد نانوفتوکاتالیست

به‌منظور بررسی تأثیر ترکیب درصدهای متفاوت فاز فعال بر روی عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده آزمون‌های بررسی عملکرد این نمونه‌ها در حذف رنگ آلی اسیداورانژ ۷ تحت نور مرئی با شرایط غلظت اولیه آلاینده ۵ mg/l و بارگذاری فتوکاتالیست ۱ g/l به مدت ۱۰۰ دقیقه انجام شد. نتایج این آزمون‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود عملکرد نمونه CuS(5)CdS(5)/TiO<sub>2</sub> که با نمودار سبزرنگ نمایش داده شده است از همه نمونه‌ها بهتر بوده به‌طوری‌که پس از گذشت ۴۰ دقیقه از زمان انجام آزمون به حذف کامل رنگ صورت گرفته است. عملکرد بهتر بعدی مربوط به نمونه CuS(3)CdS(7)/TiO<sub>2</sub> بوده و پس از آن CuS(7)CdS(3)/TiO<sub>2</sub> و CuS(5)CdS(5)/TiO<sub>2</sub> قرار دارند. عملکرد خوب نمونه TiO<sub>2</sub> نسبت به سایر نمونه‌های با ترکیب درصدهای متفاوت CuS و CdS را می‌توان به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این نمونه نسبت داد. این نمونه دارای سطح ویژه بالاتر، ذرات ریزتر و بلورینگی نسبی مناسبی است که می‌تواند عملکرد آن را تحت تأثیر قرار دهد. همچنین، عملکرد بهتر نمونه‌های حاوی CuS و CdS نسبت به TiO<sub>2</sub> خالص را می‌توان در ایجاد سازوکار بهتر جدایش بار در این نمونه‌ها و همچنین جذب بیشتر نور مرئی دانست. با ایجاد پیوندهای ناهمگون چندتایی از نیم‌رساناها به‌عنوان یکی از روش‌های بهبود و اصلاح فتوکاتالیست‌ها، می‌توان بر روی عمر حامل‌های بار و همچنین ناحیه جذب نور فتوکاتالیست‌ها اثر گذاشت. به نظر می‌رسد که در ترکیب‌های سه‌تایی CuS-CdS-TiO<sub>2</sub> با ایجاد امکان انتقال بار بین سه نیم‌رسانا و همچنین تأثیر بر ناحیه جذب نور، این نمونه‌ها توانسته‌اند عملکرد خوبی از خود نشان دهند. همچنین، ترکیب درصد نمونه CuS(5)CdS(5)/TiO<sub>2</sub> مناسب‌ترین ترکیب درصد بین نمونه‌های سنتز شده است به‌گونه‌ای که تقابل بین اجزا در این ترکیب درصد خاص منجر به نمونه‌ای با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مناسب و عملکرد بهتر شده است.

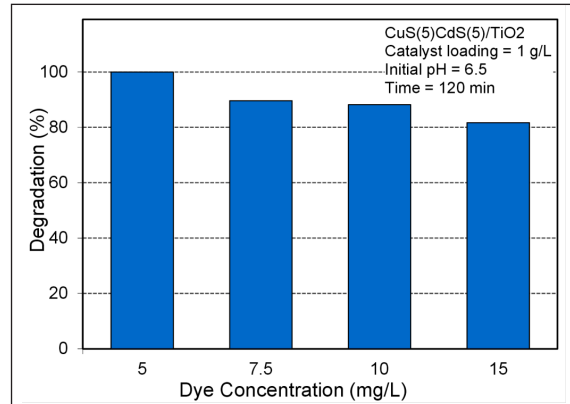
افزایش مقدار کاتالیست اثرات منفی دیگری مانند پخش نور، کلوخه شدن ذرات و ضعیف شدن نفوذ شار فتون در مخلوط، با توجه به هندسه و اندازه‌های واکنشگاه استفاده شده را دربردارد. در هر مقدار کاتالیست استفاده شده برآیند اثرات منفی و مثبت، تعیین کننده نتیجه نهایی خواهد بود؛ نظایر چنین رفتاری در مراجع دیگر نیز گزارش شده است [۱۰ و ۳۱ تا ۳۴].



شکل ۹ نمودار تأثیر مقدار نانوفتوکاتالیست‌های CuS-CdS/TiO<sub>2</sub> در حذف اسید اورنژ ۷

### نتیجه‌گیری

الگوهای XRD نمونه‌ها صحت سنتز و تشکیل فازهای بلوری CdS و CuS را بر روی سطح TiO<sub>2</sub> تأیید کردند. همچنین، مقایسه بلورینگی نسبی نمونه‌ها نشان داد که نمونه با نسبت‌های وزنی ۵:۵:۹۰ از CuS:CdS:TiO<sub>2</sub> دارای بیشترین بلورینگی نسبی بین نمونه‌های سه‌تایی با ترکیب درصدهای دیگر است. تصاویر FESEM نمونه‌ها ذرات کروی بسیار ریز سنتز شده در مقیاس نانومتری را تأیید کرد که حاکی از کارایی روش سنتز استفاده شده در تولید نانوپودرهاست. نتیجه‌های تجزیه عنصری EDX وجود همه عناصر Cu، Cd، O، Ti، S را تأیید کرده و نشان‌دهنده دستیابی به مقادیر موردنظر برای ترکیب درصد نمونه‌هاست. همچنین، نمونه CuS(5)CdS(5)/TiO<sub>2</sub> سطح ویژه بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. بنابراین، نمونه با این ترکیب درصد به نظر می‌رسد دارای تقابل خوبی بین اجزا بوده و می‌تواند به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شود. همچنین، ترکیب‌های سه‌تایی سنتز شده



شکل ۸ نمودار تأثیر غلظت اولیه اسید اورنژ ۷ در عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های CuS-CdS/TiO<sub>2</sub>

### تأثیر مقدار نانوفتوکاتالیست در حذف اسید اورنژ ۷

شکل ۹ نتیجه‌های آزمون‌های مربوط به تأثیر بارگذاری کاتالیست را نشان می‌دهد. در مورد فتوکاتالیست‌های ناهمگن که به‌صورت دوغابی استفاده می‌شوند، بارگذاری کاتالیست برای رسیدن به بهترین فعالیت فتوکاتالیستی می‌بایست بهینه شود. جذب نور و پخش آن به‌وسیله ذرات کاتالیستی با تغییر بارگذاری کاتالیست تغییر می‌کند. به این منظور پنج مقدار متفاوت کاتالیست (۰٫۲۵، ۰٫۵، ۰٫۷۵، ۱ و ۱٫۲۵ g/l) انتخاب و آزمون‌ها بر روی نمونه CuS(5)CdS(5)/TiO<sub>2</sub> در شرایط غلظت اولیه ۵ mg/l و pH اولیه ۶٫۵ انجام شدند. همان‌طوری که در شکل مشخص است، برای ۱ g/l کاتالیست پس از گذشت ۱۰۰ دقیقه از تابش نور، به مقدار ۱۰۰٪ حذف انجام شده است. به نظر می‌رسد در شرایط آزمونی این پژوهش از لحاظ اندازه واکنشگاه مورد استفاده و منبع تابش، غلظت کاتالیست بهینه، ۱ g/l است. با مقایسه بین نتایج ارائه شده در نمودارهای این شکل مشاهده می‌شود که در بارگذاری‌های کمتر از ۱ g/l با افزایش بارگذاری کاتالیست، عملکرد فتوکاتالیستی بهتر می‌شود. این روند تا رسیدن به مقدار ۱ g/l افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود که با افزایش بیشتر کاتالیست از ۱ به ۱٫۲۵ g/l، درصد حذف کاهش داشته است. با افزایش مقدار کاتالیست، تبدیل واکنش در سامانه‌های فتوکاتالیست‌های ناهمگن دوغابی افزایش می‌یابد. از طرف دیگر



### سیاسگزاری

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه تشکر و قدردانی می‌کنند.

فعالیت بیشتری نسبت به  $\text{TiO}_2$  خالص داشتند. در بین ترکیب‌های سه‌تایی، نمونه  $\text{CuS}(5)\text{CdS}(5)/\text{TiO}_2$  دارای بهترین عملکرد در حذف آلاینده از آب، تحت نور مرئی بود به‌گونه‌ای که در زمان ۴۰ دقیقه حذف کامل رنگ به‌دست آمد.

### مراجع

- [1] Bouberka, Z., Benabbou, K.A., Khenifi, A., Maschke, U., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 275, 21-29, 2014.
- [2] Yosefi, L., Haghghi, M., Allahyari, S., *Separation and Purification Technology*, 178, 18-28, 2017.
- [3] Shahrezaei, M., Babaluo, A.A., Habibzadeh, S., Haghghi, M., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 694-703, 2017.
- [4] Wang, R.C., Yu, C.W., *Ultrason Sonochem*, 20, 553-564, 2013.
- [5] Chen, F., Li, D., Luo, B., Chen, M., Shi, W., *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 193-200, 2017.
- [6] Lee, S.-Y., Park, S.-J., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1761-1769, 2013.
- [7] Babu, B., Aswani, T., Rao, G.T., Stella, R.J., Jayaraja, B., Ravikumar, R.V.S.S.N., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 355, 76-80, 2014.
- [8] Cheng, L., Qiu, S., Chen, J., Shao, J., Cao, S., *Materials Chemistry and Physics*, 190, 53-61, 2017.
- [9] Kiss, B., Manning, T.D., Hesp, D., Didier, C., Taylor, A., Pickup, D.M., Chadwick, A.V., Allison, H.E., Dhanak, V.R., Claridge, J.B., Darwent, J.R., Rosseinsky, M.J., *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 547-555, 2017.
- [10] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W., Saint, C., *Water Research*, 44, 2997-3027, 2010.
- [11] Chen, S., Hu, Y., Jiang, X., Meng, S., Fu, X., *Materials Chemistry and Physics*, 149-150, 512-521, 2015.
- [12] Habibi, M.H., Rahmati, M.H., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 160-164, 2015.
- [13] Khataee, A.R., Karimi, A., Soltani, R.D.C., Safarpour, M., Hanifehpour, Y., Joo, S.W., *Applied Catalysis A: General*, 488, 160-170, 2014.
- [14] Sasikala, R., Shirole, A.R., Bharadwaj, S.R., *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 135-140, 2013.
- [15] He, Y., Zhang, L., Fan, M., Wang, X., Walbridge, M.L., Nong, Q., Wu, Y., Zhao, L., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 137, 175-184, 2015.
- [16] Xu, A.-W., Gao, Y., Liu, H.-Q., *Journal of Catalysis*, 207, 151-157, 2002.
- [17] Feilizadeh, M., Mul, G., Vossoughi, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169, 441-447, 2015.
- [18] Yao, G., Tang, Y., Fu, Y., Jiang, Z., An, X., Chen, Y., Liu, Y., *Applied Surface Science*, 326, 271-275, 2015.
- [19] Huang, B., Yang, Y., Chen, X., Ye, D., *Catalysis Communications*, 11, 844-847, 2010.

- [20] Liu, C., Liu, Z., Li, Y., Ya, J., E, L., An, L., Applied Surface Science, 257, 7041-7046, 2011.
- [21] Lv, J., Wang, H., Gao, H., Xu, G., Wang, D., Chen, Z., Zhang, X., Zheng, Z., Wu, Y., Surface and Coatings Technology, 261, 356-363, 2015.
- [22] Li, W., Cui, X., Wang, P., Shao, Y., Li, D., Teng, F., Materials Research Bulletin, 48, 3025-3031, 2013.
- [23] Thirumala Rao, G., Babu, B., Joyce Stella, R., Pushpa Manjari, V., Venkata Reddy, C., Shim, J., Ravikumar, R.V.S.S.N., Journal of Molecular Structure, 1081, 254-259, 2015.
- [24] Abbasi, Z., Haghghi, M., Fatehifar, E., Saedy, S., International Journal of Chemical Reactor Engineering, 9, 2011.
- [25] Mahmoud, H.R., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 392, 216-222, 2014.
- [26] Rezaee, L., Haghghi, M., RSC Advances, 6, 34055-34065, 2016.
- [27] Mohammadkhani, B., Haghghi, M., Sade-ghpour, P., RSC Advances, 6, 25460-25471, 2016.
- [28] Asghari, E., Haghghi, M., Rahmani, F., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 418-419, 115-124, 2016.
- [29] Ajamein, H., Haghghi, M., Energy Conversion and Management, 118, 231-242, 2016.
- [30] Aghaei, E., Haghghi, M., Pazhohniya, Z., Aghamohammadi, S., Microporous and Mesoporous Materials, 226, 331-343, 2016.
- [31] Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., Di Somma, I., Applied Catalysis B: Environmental, 170-171, 90-123, 2015.
- [32] Senthilraja, A., Subash, B., Dhatshanamurthi, P., Swaminathan, M., Shanthi, M., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 138, 31-37, 2015.
- [33] Velmurugan, R., Swaminathan, M., Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 942-950, 2011.
- [34] Sobana, N., Swaminathan, M., Separation and Purification Technology, 56, 101-107, 2007.

## Influence of Active Phase Composition on Physicochemical Properties and Performance of Visible-Light-Sensitized CuS-CdS/TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst Used in Removal of Acid Orange 7

Mahin Maleki<sup>1</sup> and Mohammad Haghighi<sup>2,\*</sup>

1. MSc in Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

2. Associate Prof. of Chemical Engineering, Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

Received: March 2017, Revised: May 2017, Accepted: June 2017

**Abstract:** During recent years, the semiconductor photocatalytic process to remove persistent organic compounds in water attracts much attention because of its potential as a low-cost and environmental friendly treatment technology. In this research with the aim of obtaining optimum value of CuS and CdS content in CuS-CdS/TiO<sub>2</sub> nanophotocatalysts, four samples varying in CuS and CdS contents were synthesized by hydrothermal method. The as-synthesized samples were characterized by XRD, FESEM, EDX, BET, and FTIR analysis. XRD results confirmed formation of CuS and CdS phases on TiO<sub>2</sub> surface. According to the other characterization results the sample with 5:5:90 weight ratio of CuS:CdS:TiO<sub>2</sub> owing to its high surface area, high relative crystallinity, and more uniform morphology can be optimum ratio to active phase loading in this photocatalyst. The photocatalytic activities of as-prepared samples were investigated based on the decolorization of Acid Orange 7 as model compound in an aqueous medium under visible light irradiation. The degradation efficiency was found to be 85.2, 100, 100 and 97.5% for TiO<sub>2</sub>, CuS(3)CdS(7)/TiO<sub>2</sub>, CuS(5)CdS(5)/TiO<sub>2</sub> and CuS(7)CdS(3)/TiO<sub>2</sub> nanophotocatalysts, respectively at reaction time of 100 min. According to the efficiency test results the sample with 5:5:90 weight ratio of CuS:CdS:TiO<sub>2</sub> in shorter times (40 min) in comparison to other samples reaches to complete decolorization which was expected from characterization results too. The effect of initial dye concentration and photocatalyst dosage on degradation efficiency of optimum sample was evaluated.

**Keywords:** CuS-CdS/TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst, Visible-Light, Acid Orange 7, Water Treatment