



تبدیل نوری آلاینده محیط زیستی هیدروژن سولفید و تولید سوخت هیدروژن با استفاده از کاتالیزگر نانوکامپوزیتی مغناطیسی پایه کربن

مجید غنیمتی^{۱*}، محسن لشگری^۱، مهچهره ثابتی^۱

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: پژوهشی	هیدروژن سولفید یک آلاینده خطرناک محیط زیستی، خورنده و اشتعال پذیر است که در صنایع نفت و گاز ترش در مقیاس وسیع تولید می شود. یکی از استراتژی های پایدار برای حذف این آلاینده محیط-زیستی و تبدیل آن به سوخت پاک هیدروژن، استفاده از منابع تجدیدپذیر انرژی (فوتون) و سنتز نانوانرژی مواد نیم رساناست. برای این منظور در پروژه حاضر ترکیب نانوساختار نیم رسانای مغناطیسی $MgFe_2O_4$ سنتز شد و برای تولید هیدروژن از طریق شکافت فوتوکاتالیستی محلول قلیایی H_2S مورد استفاده قرار گرفت. شواهد تجربی نشان داد ترکیب سنتزی از توانایی لازم برای احیای پروتون و تولید هیدروژن برخوردار است. همچنین، با سنتز ترکیب نانوکامپوزیتی مغناطیسی $CNT/MgFe_2O_4$ اثر تقویتی نانولوله کربنی بر فعالیت فوتوکاتالیست مذکور مطالعه شد. بررسی ها نشان داد حضور نانولوله کربنی از طریق افزایش مساحت سطح فوتوکاتالیست، کاهش فرایند باز ترکیب الکترون-حفره و افزایش جذب فوتون، تولید هیدروژن را به مقدار قابل توجهی افزایش می دهد. سرعت آزادسازی هیدروژن ۱۲۸۴ میکرومول بر ساعت به ازای ۰/۲ گرم فوتوکاتالیست بدست آمد که بیانگر آن است ماده ی نانوکامپوزیتی سنتز شده از توانایی بالایی برای حذف آلاینده و تولید سوخت هیدروژن برخوردار است.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۱۵	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۴	
دسترسی آنلاین: ۱۴۰۱/۱۱/۱۵	
کلید واژه ها: فوتوتخریب/تبدیل H_2S ، تولید هیدروژن، انرژی مواد، نانوکامپوزیت مغناطیسی، ماده خطرناک، تبدیل آلاینده به سوخت، کاتالیزگر نیم رسانا	



Photo-transformation of hydrogen sulfide environmental pollutant to hydrogen fuel using a carbon-based magnetic nanocomposite catalyst

Majid Ghanimati^{1*}, Mohsen Lashgari¹, Mahchehre Sabeti¹

1- Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran

Article Info

Article type:
Research Article

Article history:

Received:
06/07/2022

Accepted:
14/01/2023

Available online:
04/02/2023

Keywords:

H₂S photo-degradation/transformation, Hydrogen production, Energy of material, Magnetic nanocomposite, Hazardous material, Pollutant-to-fuel conversion, Semiconducting catalyst

Abstract

Hydrogen sulfide is a dangerous, corrosive and flammable environmental pollutant that is generated at large scale in sour oil and gas industries. One of the sustainable strategies to remove this environmental pollutant and convert it into hydrogen clean fuel is the use of a renewable energy source (photon) and synthesis of semiconducting nano energy materials. For this purpose, in the present project, MgFe₂O₄ a nanostructured magnetic semiconducting compound was synthesized and applied for the production of hydrogen fuel through photocatalytic splitting of an alkaline H₂S solution. The empirical evidence revealed that the synthesized material has an appropriate potency to reduce proton and produce hydrogen. Furthermore, by the synthesis of CNT/MgFe₂O₄ magnetic nanocomposite, the boosting effect of carbon nanotube (CNT) on the activity of the aforementioned photocatalyst was studied. A significant promotion in hydrogen production was observed in the presence of CNT and justified in terms of increasing the photocatalyst surface area, retarding the electron-hole recombination process and enhancing the photon absorption. The rate of hydrogen evolution was 1284 μmole/h per 0.2 g photocatalyst, that indicating the synthesized nanocomposite material has a high ability to remove the pollutant and produce hydrogen fuel.

* Corresponding author E-mail address: m.ghanimaty@iasbs.ac.ir

مقدمه

هیدروژن سولفید یک آلاینده فوق‌العاده سمی و خطرناک برای موجودات زنده و خورنده برای سازه‌های فلزی است که در مقیاس وسیع بطور صنعتی و طبیعی تولید می‌شود (جنگام^۱ و همکاران، ۲۰۲۱؛ شی^۲ و همکاران، ۲۰۱۹). یکی از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین منابع مولد این گاز خورنده و خطرناک صنایع نفت و گاز ترش است (لشگری و غنیمتی^۳، ۲۰۱۸). با توجه به افزایش تقاضا برای انرژی و سوخت و در نتیجه سرعت گرفتن استخراج و کاهش ذخایر نفت و گاز شیرین، موضوع تولید H_2S به‌عنوان محصول فرعی در این صنایع به‌طور جدی مطرح شده است (صلاح و آیش^۴، ۲۰۲۱؛ رجا و پریثی^۵، ۲۰۲۰؛ لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۹). استفاده بهینه از این گاز سمی و مخرب نه تنها از نقطه‌نظر محیط زیستی بلکه از دیدگاه صنعتی و اقتصادی نیز حائز اهمیت است. یکی از روش‌های ارزان و کارآمد برای حفظ محیط زیست و تخریب این آلاینده‌ی خطرناک استفاده از نور خورشید و ترکیبات فوتوکاتالیستی نیم‌رسانا است (لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۹). برای طراحی و سنتز یک فوتوکاتالیست مناسب و موثر توجه به استفاده از مواد ارزان، فراوان و دوستدار محیط زیست، دارای برهم‌کنش خوب با واکنشگر، مساحت سطح بالا، جذب قوی فوتون (در بخش وسیع از طیف نور مرئی-فرابنفش)، بازترکیب پایین، سطوح انرژی مناسب (برای انجام فرایندهای فوتوردکس) و پایداری در محیط واکنش ضروری است (ویکرانت^۶ و همکاران، ۲۰۱۹؛ خان^۷ و همکاران، ۲۰۲۱؛ یی^۸ و همکاران، ۲۰۱۸؛ لشگری و غنیمتی، ۲۰۲۰). توجه به موارد مذکور می‌تواند به تولید و سنتز مواد فوتوکاتالیستی کارآمد و در عین حال مقرون به صرفه و قابل استفاده در مقیاس وسیع منجر شود. علاوه بر موارد فوق جمع‌آوری آسان ذرات فوتوکاتالیست و جداسازی آن‌ها از محیط واکنش یکی از دغدغه‌ها موجود در کارهای عملی است که سنتز ترکیبات مغناطیسی نیم‌رسانا می‌تواند راه‌حل مناسب برای رفع مشکل و جمع‌آوری آسان ترکیبات مذکور با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا) باشد (کمالی^۹ و همکاران، ۲۰۲۱؛ وانگ^{۱۰} و همکاران، ۲۰۱۸).

در میان فوتوکاتالیست‌های مختلف، اکسیدهای نانوساختار فلزات واسطه به دلیل داشتن مزایایی هم‌چون پایداری بالا در محیط واکنش و دارا بودن خواص کاتالیزوری، مغناطیسی و الکترونیکی منحصر بفرد، به‌شدت مورد توجه بوده است (ابیل^{۱۱} و همکاران، ۲۰۲۰). خانواده اسپنیل فریت‌ها (MFe_2O_4 ; M: Mg, Zn, Cu, ...) از پرکاربردترین و مطرح‌ترین اکسیدهای فلزی بوده که بطور گسترده برای واکنش فوتوشکافت آب و حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند (جیا^{۱۲} و همکاران، ۲۰۱۹). در بین ترکیبات مذکور، نیم‌رسانای مغناطیسی نوع n منیزیم فریت ($MgFe_2O_4$) با داشتن مزایایی هم‌چون شکاف نواری باریک (۲/۱-۱/۹ الکترون ولت)، قیمت پایین، غیرسمی بودن، پایداری نوری خوب، فعالیت فوتوکاتالیستی بالا، موقعیت مناسب نوار هدایت و ظرفیت و دارا بودن جایگاه‌های کاتالیستی فراوان بیشتر مورد توجه بوده و از آن در واکنش‌های حذف آلاینده و شکافت آب استفاده شده است. هم‌چنین $MgFe_2O_4$ بطور گسترده به عنوان کاتالیست صنعتی و جاذب آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است (آین^{۱۳} و همکاران، ۲۰۱۶؛ بوز^{۱۴} و همکاران، ۲۰۲۱؛ ساهو^{۱۵} و همکاران، ۲۰۱۸؛ سرایپریا^{۱۶} و همکاران، ۲۰۱۹؛ وایش^{۱۷} و همکاران، ۲۰۲۱). علاوه بر آن عناصر سازنده این ترکیب دارای برهم‌کنش خوب با هیدروژن سولفید هستند (رودریگز^{۱۸} و همکاران، ۲۰۰۰؛ یاماموتو^{۱۹} و همکاران، ۲۰۱۵). با این حال، فعالیت فوتوکاتالیستی و بازده این ترکیب به‌دلیل بازترکیب الکترون-حفره‌های فوتوتولید شده پایین است (فن^{۲۰} و همکاران، ۲۰۱۶). یکی از مناسب‌ترین راهکارها به-

¹ Jangam

² Shi

³ Lashgari & Ghanimati

⁴ Salah & Ayesb

⁵ Raja & Preethi

⁶ Vikrant

⁷ Khan

⁸ Yi

⁹ Kamali

¹⁰ Wang

¹¹ Abel

¹² Jia

¹³ Ain

¹⁴ Bose

¹⁵ Sahoo

¹⁶ Sripriya

¹⁷ Vaish

¹⁸ Rodriguez

¹⁹ Yamamoto

²⁰ Fan

منظور بهبود جدایش الکترون/حفره (کاهش بازترکیب) و در نتیجه افزایش راندمان فوتوکاتالیست، ساخت ترکیبات نانوکامپوزیتی از فوتوکاتالیست مربوطه است (جیا و همکاران، ۲۰۱۵؛ لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۹). در این راستا و باهدف بهره‌مندی از مزایای نانولوله کربنی هم‌چون افزایش مساحت سطح فوتوکاتالیست، جذب واکنشگرها، افزایش جذب فوتون، تسهیل فرایند انتقال الکترون/جدایش بهتر الکترون-حفره از این ترکیب برای بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی و ساخت کامپوزیت استفاده شد (ژو^۱ و همکاران، ۲۰۱۷؛ لشگری و همکاران، ۲۰۱۷) و ترکیب نانوکامپوزیتی مغناطیسی $\text{CNT/MgFe}_2\text{O}_4$ به روش ساده هیدروترمال سنتز شد و در فرایند فوتوشکافت محلول قلیایی H_2S و تولید هیدروژن با بازده بالا مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

سنتز فوتوکاتالیست

برای سنتز ترکیبات MgFe_2O_4 و $\text{CNT/MgFe}_2\text{O}_4$ از روش هیدروترمال استفاده شد (یان^۲ و همکاران، ۲۰۱۵؛ قنبری و صلواتی^۳، ۲۰۱۵؛ ایلهان^۴ و همکاران، چترجی^۵ و همکاران، ۲۰۲۰). بدین منظور، برای سنتز ترکیب MgFe_2O_4 ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۵ میلی‌مول منیزیم نیترات ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ساخت شرکت فلوکا با درجه خلوص ۹۸٪ و ۱۰ میلی‌مول آهن نیترات ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ساخت شرکت مرک با درجه خلوص ۹۸٪ تهیه شد سپس همراه با هم‌زدن قطره قطره محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار تا رسیدن به $\text{pH}=11$ به آن اضافه شد. در ادامه، مخلوط بدست آمده به اتوکلاو منتقل شده و در دمای ۱۸۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۸ ساعت گرما داده شد. در پایان رسوب بدست آمده پس از چند بار شستشو با آب مقطر در دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۸ ساعت خشک شد. برای ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله کربنی، فرایند سنتز در حضور مقدار مناسب (۳ درصد وزنی) نانولوله کربنی انجام شد (لشگری و سودی^۶، ۲۰۲۰؛ لشگری و زینل‌خانی^۷، ۲۰۱۸). برای این منظور ۵۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی نانولوله کربنی (MWCNT) با ابعاد قطر داخلی ۵ تا ۱۰ نانومتر و قطر خارجی ۱۰ تا ۲۰ نانومتر؛ محصول شرکت نوترینو) پیش آماده سازی شد (لشگری و سودی، ۲۰۲۰) و به مخلوط بدست آمده، ۵ میلی‌مول منیزیم نیترات و ۱۰ میلی‌مول آهن نیترات افزوده و مراحل بیان شده برای سنتز ترکیب منیزیم فریت دنبال شد.

روش‌های خصیصه‌یابی فوتوکاتالیست

ساختار بلورشناسی نیم‌رساناهای سنتز شده با استفاده از فن‌آوری پراش پرتو ایکس توسط دستگاه فیلیپس با پرتو $\text{CuK}\alpha$ (طول موج ۱/۵ انگستروم) تعیین شد. برای مطالعه خواص مغناطیسی فوتوکاتالیست‌های سنتزی از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل $\text{Magnetic Daneshpajoh Kavir Kashan}^{\text{®}}$ استفاده شد. طیف فرابنفش- مرئی بازتاب نفوذی فوتوکاتالیست‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Varian Cary5e ثبت شد. منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن و آزمایشات تخلخل‌سنجی در دمای ۷۷ درجه کلونین توسط دستگاه (BELSORB max-BEL) انجام شد. میزان نشر (بازترکیب) نیم‌رساناها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فلورسانس Cary Eclipse (طول موج تحریک ۳۵۰ نانومتر) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، مورفولوژی و ساختار میکروسکوپی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (دستگاه Mira3-XMU) بررسی شد.

فوتوشکافت هیدروژن سولفید و آزادسازی هیدروژن

واکنش فوتوشکافت درون سل دو جداره دست ساز (حجم ۵۰ میلی‌لیتر) تحت تابش لامپ زنون با شدت ۱۰۰ میلی وات بر سانتی‌متر مربع انجام شد. برای تهیه محلول واکنش (محلول قلیایی حاوی H_2S)، به ۵۰ میلی لیتر محلول نیم مولار NaOH گاز H_2S (با رعایت نکات ایمنی کار با گازهای خطرناک) دمیده شد تا محلول از هیدروژن سولفید اشباع شود. از آنجائی‌که بیشترین میزان آزادسازی هیدروژن طبق گزارشات قبلی در pH ای که میزان بی سولفید آن زیاد است ($\text{pH}=11$) رخ می‌دهد لذا pH محلول در ۱۱ تنظیم شد. میزان هیدروژن آزاد شده به روش حجم‌سنجی اندازه‌گیری شد (لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۸).

¹ Zhou

² Yan

³ Ghanbari & Salavati

⁴ Ilhan

⁵ Chatterjee

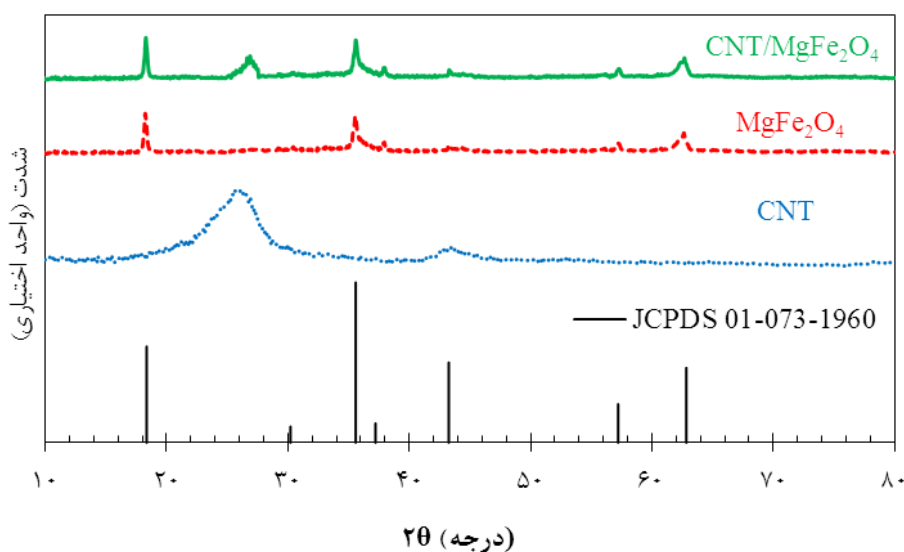
⁶ Lashgari & Soodi

⁷ Lashgari, M., & Zeinalkhani

بحث و نتیجه گیری

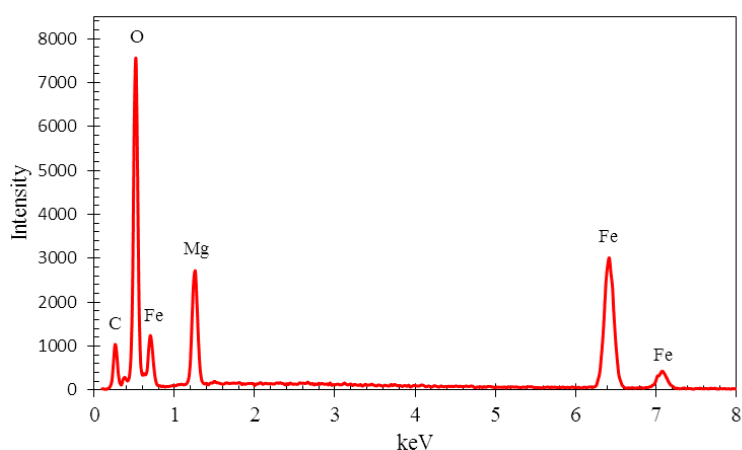
خصیصه یابی فوتوکاتالیست

الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله کربنی، منیزیم فریت ($MgFe_2O_4$) و ترکیب نانوکامپوزیتی سنتز شده از آن‌ها در شکل ۱ آورده شده است. پیک‌های مشاهده شده برای $MgFe_2O_4$ با رفرنس JCPDS No. 01-073-1960 و پیک‌های گزارش شده در مقالات مطابقت داشته که نشان‌دهنده ساختار اسپینل^۱ برای این ترکیب است (یوان^۲ و همکاران، ۲۰۱۵؛ شیروی^۳ و همکاران، ۲۰۱۶). در الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی CNT علاوه بر پیک‌های مربوط به ترکیب $MgFe_2O_4$ پیک‌های مربوط به نانولوله کربنی (CNT) نیز مشاهده می‌شود که این امر گواهی بر سنتز ترکیب CNT/ $MgFe_2O_4$ است. با استفاده از پهنای پیک در نصف شدت بیشینه و فرمول دبای شرر اندازه ذرات ۱۶ نانومتر بصورت تخمینی بدست آمد (لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۵).



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس فوتوکاتالیست‌های سنتزی

حضور اجزای فوتوکاتالیستی و عناصر سازنده آن‌ها همچنین توسط آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس بر اساس تفکیک انرژی^۴ (EDS) (جدول ۱ و شکل ۲) مورد تایید قرار گرفت.



شکل ۲- نمودار طیف سنجی اشعه ایکس بر اساس تفکیک انرژی (EDS) فوتوکاتالیست مورد استفاده در این کار.

¹ Spinel

² Yuan

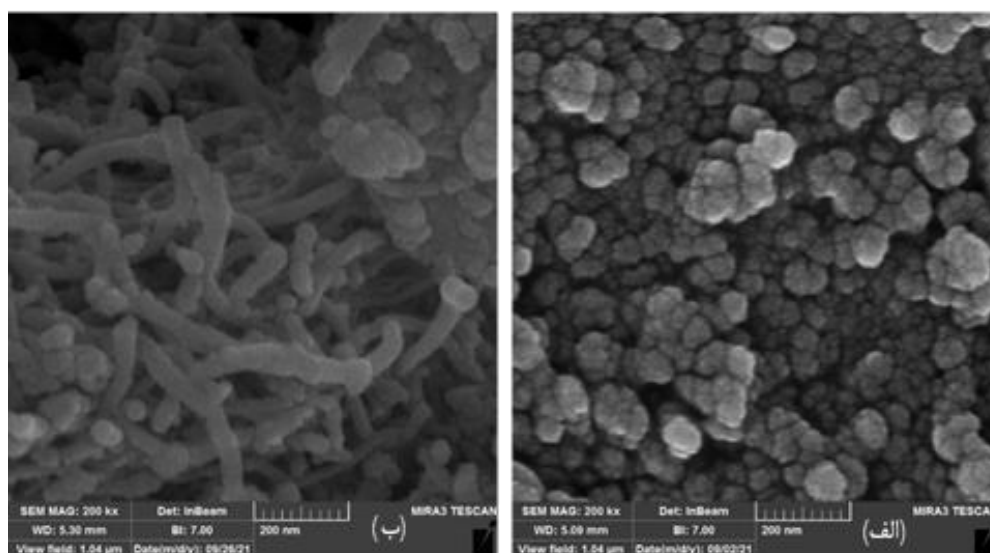
³ Shabrawy

⁴ Energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)

جدول ۱- نتایج آنالیز EDS نیم‌رساناهای سنتز شده بر حسب درصد وزنی (Wt.%).

نیم‌رسانا	Mg	Fe	C	O
MgFe ₂ O ₄	۱۲/۰۲	۵۰/۱۶	-	۳۷/۸۲
CNT/MgFe ₂ O ₄	۱۱/۱۷	۴۷/۸۸	۲/۹۴	۳۸/۰۱

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل^۱ (FESEM) فوتوکاتالیست مغناطیسی MgFe₂O₄ و ترکیب نانوکامپوزیتی CNT/MgFe₂O₄ سنتز شده از آن در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب منیزیم فریت سنتزی (شکل ۳ الف) متشکل از یکسری نانو ذرات یکنواخت بوده که این مورفولوژی با ساختارهای گزارش شده برای این ترکیب مطابقت داشته که این موضوع نیز به نحوی بیان کننده سنتز این فوتوکاتالیست است (یوان و همکاران، ۲۰۱۵). اثر اضافه شدن نانولوله کربنی و تشکیل نانوکامپوزیت CNT/MgFe₂O₄ در شکل ۳ (ب) مشاهده می‌شود. حضور نانولوله‌های کربنی در این کامپوزیت به خوبی مشهود بوده و این شکل نشان می‌دهد ترکیب نانوکامپوزیتی ساخته شده، مجموعه‌ای متشکل از نانو ذرات و نانولوله‌ها است.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM) نمونه‌های سنتزی (الف) منیزیم فریت و (ب) ترکیب نانوکامپوزیتی

نتایج آزمایشات جذب/اجذب N₂ (آنالیز BET) نشان داد (جدول ۲) ترکیبات سنتز شده از نوع مزوحفره (قطر حفره‌ها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) بوده (لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۵) و با افزودن نانولوله کربنی به منیزیم فریت و ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی مساحت سطح فوتوکاتالیست به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند به افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی آن منجر شود.

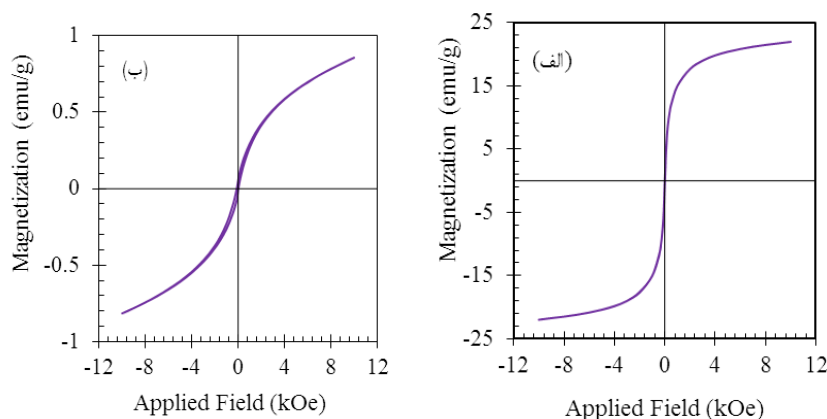
جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز BET برای ترکیبات سنتز شده.

فوتوکاتالیست	مساحت سطح (m ² g ⁻¹)	قطر متوسط حفره‌ها (nm)
MgFe ₂ O ₄	۱۶/۸۰	۱۷/۷۵
CNT/MgFe ₂ O ₄	۴۴/۰۴	۱۰/۳۹

حلقه‌های پسماند مغناطیسی (Magnetic hysteresis loops) ترکیبات سنتز شده در شکل ۴ نمایش داده شده است براساس نتایج بدست آمده از این آنالیز فوتوکاتالیست‌های سنتزی دارای خاصیت مغناطیسی بوده و این ترکیبات فرومغناطیس نرم با مغناطیس اشباع

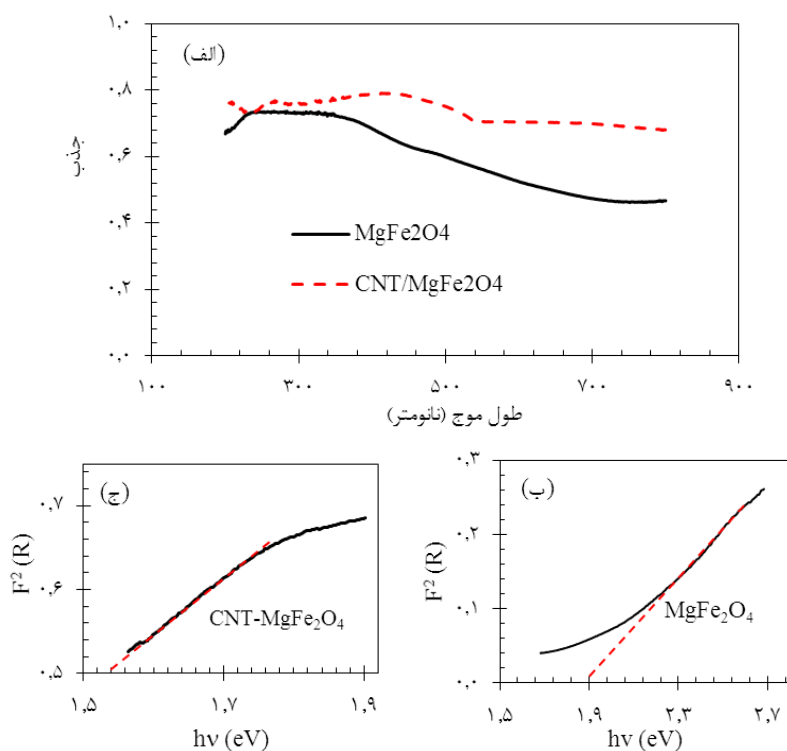
¹ Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

شدگی به ترتیب ۲۱/۹۵ و ۰/۸۵ واحد الکترومغناطیس بر گرم ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$) برای MgFe_2O_4 و $\text{CNT}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ هستند. مغناطیس اشباع شدگی مشاهده شده برای ترکیب منیزیم فریت با مقدار گزارش شده در متون مطابقت دارد (وانگ و همکاران، ۲۰۱۶؛ سپهوند^۱، ۲۰۱۱).



شکل ۴- حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های سنتزی (الف) MgFe_2O_4 و (ب) $\text{CNT}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$

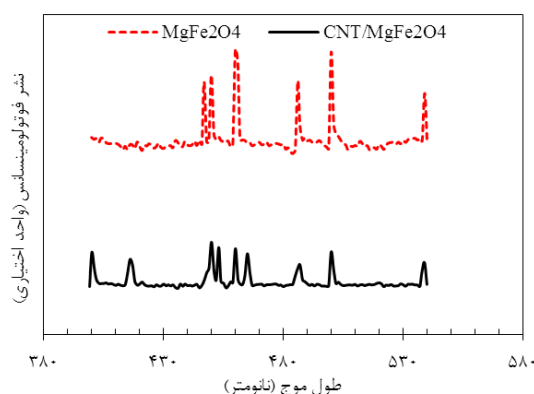
یک فوتوکاتالیست مطلوب علاوه بر داشتن مساحت سطح بالا باید بتواند فوتون را نیز به خوبی جذب کند. توانایی جذب فوتون توسط فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در کار حاضر در شکل ۵ الف آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب MgFe_2O_4 دارای جذب خوب در ناحیه فرابنفش و مرئی بوده و با افزودن نانولوله کربنی شدت جذب افزایش یافته و جابجایی به سمت طول موج‌های بلندتر (انرژی‌های کمتر) اتفاق می‌افتد. با استفاده از داده‌های جذب به روش کوبلکا-مانک (لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۵) شکاف نوری ۱/۹ و ۱/۵۴ الکترون ولت به ترتیب برای نیم‌رساناهای MgFe_2O_4 (شکل ۵ ب) و $\text{CNT}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ (شکل ۵ ج) بدست آمد.



شکل ۵- طیف فرابنفش-مرئی نمونه‌های سنتز شده (الف) و منحنی‌های کوبلکا-مانک حاصل از آن (ب و ج)

¹ Sepahvand

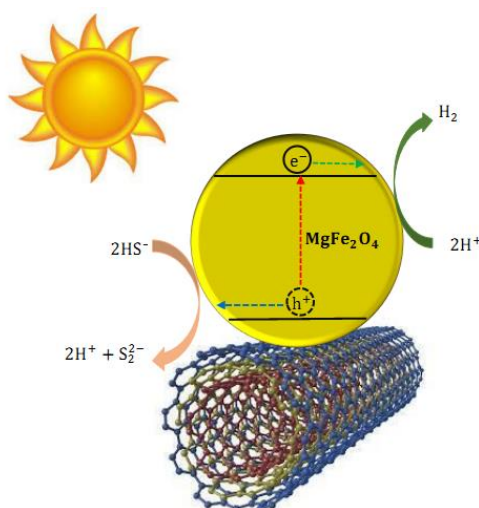
در کنار جذب خوب فوتون در بخش وسیعی از طیف نور فرودی، یک فوتوکاتالیست خوب باید از باز ترکیب پایینی برخوردار باشد که این موضوع را می‌توان از طریق مطالعات نشر فوتولومینسانس (شکل ۶) مورد بررسی قرار داد (لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۹). همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب $MgFe_2O_4$ میزان نشر فوتولومینسانس بالایی را داشته و پیک‌های نشر مشاهده شده در حوالی ۴۴۷، ۴۵۰، ۴۶۰، ۴۸۶، ۵۰۰ و ۵۳۹ نانومتر بعنوان پیک‌های نشر شناخته شده برای این ترکیب گزارش شده است (ابیل و همکاران، ۲۰۲۰؛ کاتور^۱ و همکاران، ۲۰۱۸؛ شتی^۲ و همکاران، ۲۰۱۷؛ وایش و همکاران، ۲۰۱۹). با افزودن نانو لوله کربنی و ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی فرایند جدایش بار بهبود یافته و میزان نشر به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. که این امر می‌تواند باعث افزایش بازده فوتوکاتالیستی شود. بهبود فرایند جدایش بار با اضافه شدن نانولوله کربنی به ترکیب کامپوزیتی را می‌توان به تسهیل انتقال الکترون/حفره توسط این هادی الکترونی مربوط دانست (لشگری و همکاران، ۲۰۱۷).



شکل ۶- طیف فوتولومینسانس فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی سنتز شده در کار حاضر

عملکرد فوتوکاتالیست در فوتوتبدیل هیدروژن سولفید و تولید هیدروژن

در ارتباط با مکانیسم تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از H_2S بطور خلاصه می‌توان گفت حین فرایند فوتوتخریب محلول حاوی هیدروژن سولفید، با تشکیل زوج الکترون-حفره در اثر تابش فوتون به فوتوکاتالیست، فرایند اکسایش بی‌سولفید (HS^-) و کاهش پروتون بر روی سطح فوتوکاتالیست رخ داده که در اثر آن گاز هیدروژن و آنیون دی‌سولفید تشکیل می‌شود؛ این موضوع بصورت شماتیک در شکل ۷ نمایش داده شده و واکنش‌های اکسایش و کاهش مربوطه براساس روابط ۱ تا ۴ بیان می‌شود (لشگری و غنیمتی، ۲۰۱۸).



شکل ۷- نمایش شماتیک مکانیسم تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از H_2S با استفاده از فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی سنتز شده در کار حاضر

¹ Kaur

² Shetty

همانطور که بیان شد الکترون‌های فوتوتولید شده می‌توانند با انتقال به پروتون‌های متصل شده به سولفید، موجود در سطح فوتوکاتالیست H اتمی و آنیون سولفید را تولید کنند (رابطه ۱).



نتیجه ترکیب (متصل شدن) این Hهای اتمی تولید شده آزاد شدن گاز هیدروژن است (رابطه ۲).



در کنار مصرف الکترون‌های فوتوتولید شده و تولید گاز هیدروژن (روابط ۱ و ۲) حفره‌ها نیز باید در واکنش اکسایشی مصرف شوند. در سامانه حاضر هر دو آنیون سولفید و بی‌سولفید می‌توانند به‌عنوان جمع‌کننده‌ی حفره^۱ عمل کرده و آنیون دی‌سولفید را تولید نمایند (روابط ۳ و ۴).



میزان هیدروژن آزاد شده از واکنش فوتوشکافت محیط حاوی H₂S با استفاده از فوتوکاتالیست‌های سنتزی در شکل ۸ آورده شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد ترکیب منیزیم فریت سنتز شده توانایی فوتوشکافت محیط حاوی هیدروژن سولفید را دارا بوده و این ترکیب دارای سرعت هیدروژن آزاد شده ۷۸۱ میکرو مول بر ساعت به ازای ۰/۲ گرم فوتوکاتالیست است. همچنین، بررسی شکل ۸ نشان می‌دهد اضافه شدن نانولوله کربنی به ترکیب MgFe₂O₄ نه تنها سطح فوتوکاتالیست کامپوزیتی را افزایش می‌دهد بلکه میزان جذب فوتون در ناحیه مرئی را تقویت کرده و با کاهش فرایند بازترکیب می‌تواند تولید هیدروژن را به میزان قابل توجهی افزایش دهد. سرعت آزادسازی هیدروژن با استفاده از فوتوکاتالیست حاوی نانولوله کربنی ۱۲۸۴ میکرو مول بر ساعت به ازای ۰/۲ گرم بدست آمد. از مزایای این ترکیب نیم‌رسانای نانوکامپوزیتی سنتز شده در مقایسه با ترکیبات فوتوکاتالیستی مشابه گزارش شده (برای تولید هیدروژن) می‌توان به میزان تولید هیدروژن بالاتر، غیر سمی بودن، روش سنتز آسان، قیمت پایین، عدم نیاز به استفاده از کمک کاتالیزورها و جمع‌آوری آسان نیم‌رسانا با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی پس از انجام واکنش اشاره کرد (لی^۲ و همکاران، ۲۰۱۹؛ لیو^۳ و همکاران، ۲۰۲۱؛ فودور^۴ و همکاران، ۲۰۱۹؛ ناگاکاوا^۵ و همکاران، ۲۰۱۸؛ یوان و همکاران، ۲۰۱۸).

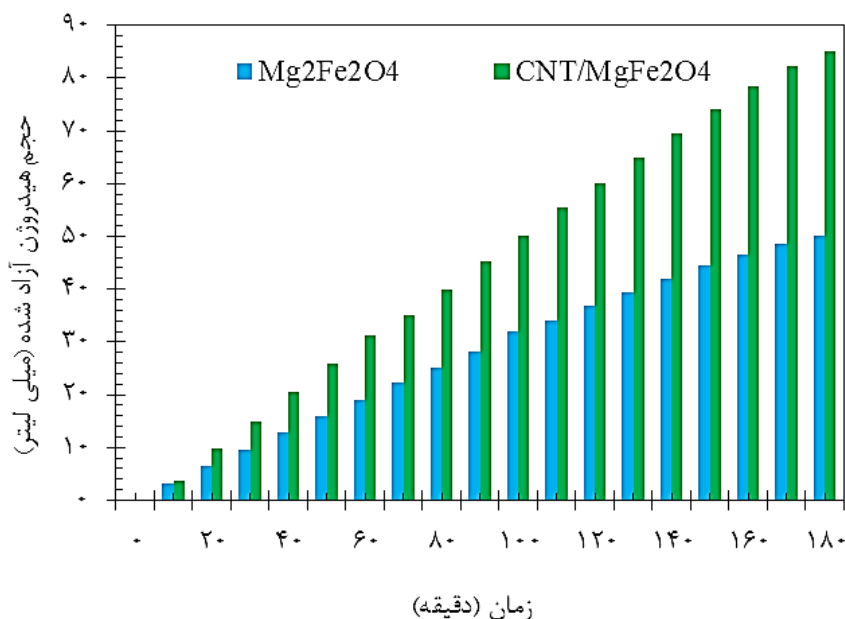
¹ Hole-scavenger

² Li

³ Liu

⁴ Fodor

⁵ Nagakawa



شکل ۸- میزان آزادسازی هیدروژن از طریق فوتوشکافت محلول قلیایی اشباع از هیدروژن سولفید در حضور فوتوکاتالیست‌های سنتز شده تحت تابش نور زنون با شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتیمتر مربع (حجم گاز آزاد شده هر ده دقیقه ثبت و pH محلول واکنش در ۱۱ تنظیم شد).

نتیجه‌گیری

در کار حاضر با استفاده از مواد ارزان و دوستدار محیط زیست ترکیب فوتوکاتالیستی نانوساختار مغناطیسی $MgFe_2O_4$ به روش هیدروترمال سنتز شد و برای فرایند فوتوتخریب H_2S و تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت. بررسی‌های XRD (دبای شرر) و آنالیزهای BET و SEM نشان داد ترکیب سنتز شده متشکل از نانوذرات با توزیع یکنواخت و ابعاد متوسط ۱۶ نانومتر بوده و دارای ساختار مزومتخلخل با مساحت سطح $16/8$ متر مربع بر گرم بوده و فوتوکاتالیست مورد استفاده از توانایی لازم برای کاهش پروتون و اکسایش هیدروژن بی‌سولفید برخوردار است. افزودن CNT به ترکیب منیزیم فریت و سنتز ترکیب نانوکامپوزیتی $CNT/MgFe_2O_4$ با افزایش مساحت سطح و توانایی جذب فوتون، و کاهش بازترکیب همراه بوده و به میزان قابل توجهی توانایی فوتوکاتالیست برای تولید فوتوکاتالیستیکی هیدروژن از محلول قلیایی هیدروژن سولفید را ارتقا می‌دهد.

منابع

- Ain, N. U., Shaheen, W., Bashir, B., Abdelsalam, N. M., Warsi, M. F., Khan, M. A., & Shahid, M. (2016) Electrical, magnetic and photoelectrochemical activity of rGO/MgFe₂O₄ nanocomposites under visible light irradiation. *Ceramics International*, 42(10), 12401–12408. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.179>
- Anthony Raja, M., & Preethi, V. (2020) Performance of Square and Trapezoidal photoreactors for solar hydrogen recovery from various industrial sulphide wastewater using CNT/Ce³⁺ doped TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(13), 7616–7626. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.168>
- Bose, S., Kumar Tripathy, B., Debnath, A., & Kumar, M. (2021) Boosted sono-oxidative catalytic degradation of Brilliant green dye by magnetic MgFe₂O₄ catalyst: Degradation mechanism, assessment of bio-toxicity and cost analysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 75, 105592. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105592>
- Chatterjee, A., & Or, S. W. (2020) Metal-organic framework-derived MnO/CoMn₂O₄@N-C nanorods with nanoparticle interstitial decoration in core@shell structure as improved bifunctional electrocatalytic cathodes for Li-O₂ batteries. *Electrochimica Acta*, 338, 135809. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135809>
- Shabrawy, S., Bocker, C., & Rüssel, C. (2016) Crystallization of MgFe₂O₄ from a glass in the system K₂O/B₂O₃/MgO/P₂O₅/Fe₂O₃. *Solid State Sciences*, 60, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.007>

- Fan, W., Li, M., Bai, H., Xu, D., Chen, C., Li, C., Ge, Y., & Shi, W. (2016) Fabrication of $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{MoS}_2$ Heterostructure Nanowires for Photoelectrochemical Catalysis. *Langmuir*, 32(6), 1629–1636. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03887>
- Fodor, L., Solymosi, B., & Horváth, O. (2019) Investigation of Hydrogen Production from Alkaline Sulfide Solution with Nanosized CdS/ZnS-PdS Photocatalyst of Various Compositions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(1), 509–515. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15794>
- Ghanbari, D., & Salavati-Niasari, M. (2015) Hydrothermal synthesis of different morphologies of MgFe_2O_4 and magnetic cellulose acetate nanocomposite. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 903–910. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0306-x>
- Ilhan, S., Izotova, S. G., & Komlev, A. A. (2015) Synthesis and characterization of MgFe_2O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal decomposition of co-precipitated magnesium and iron hydroxides. *Ceramics International*, 41(1), 577–585. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.106>
- Jangam, K. V., Joshi, A. S., Chen, Y. Y., Mahalingam, S., Sunny, A. A., & Fan, L. S. (2021) Synergistic decomposition of H_2S into H_2 by Ni_3S_2 over ZrO_2 support via a sulfur looping scheme with CO_2 enabled carrier regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131815. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131815>
- Jia, J., Du, X., Zhang, Q., Liu, E., & Fan, J. (2019) Z-scheme $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity for malachite green removal. *Applied Surface Science*, 492, 527–539. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.258>
- Kamali, M., Sheibani, S., & Ataie, A. (2021) Magnetic $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ S-scheme photocatalyst prepared from recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Environmental Management*, 290, 112609. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112609>
- Kaur, N., & Kaur, M. (2018) Envisioning the composition effect on structural, magnetic, thermal and optical properties of mesoporous $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ nanocomposites. *Ceramics International*, 44(4), 4158–4168. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.217>
- Khan, S. B., Khan, M. S. J., Akhtar, K., Bakhsh, E. M., Kamal, T., Asiri, A. M., & Shen, Y. (2021) Design of efficient solar photocatalytic system for hydrogen production and degradation of environmental pollutant. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 2497–2512. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.097>
- Lashgari, M., Elyas-Haghighi, P., & Takeguchi, M. (2017) A highly efficient pn junction nanocomposite solar-energy-material [nano-photovoltaic] for direct conversion of water molecules to hydrogen solar fuel. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 165, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.02.028>
- Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2014) A highly efficient nanostructured quinary photocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, 39(4), 516–523. <https://doi.org/10.1002/er.3265>
- Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2018) Photocatalytic degradation of H_2S aqueous media using sulfide nanostructured solid-solution solar-energy-materials to produce hydrogen fuel. *Journal of Hazardous Materials*, 345, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.062>
- Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2019a) A new efficient eco-friendly quaternary solid-solution nanoenergy material for photocatalytic hydrogen fuel production from H_2S aqueous feed. *Chemical Engineering Journal*, 358, 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.011>
- Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2019b) An excellent heterojunction nanocomposite solar-energy material for photocatalytic transformation of hydrogen sulfide pollutant to hydrogen fuel and elemental sulfur: A mechanistic insight. *Journal of Colloid and Interface Science*, 555, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.095>
- Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2020) Pollutant photo-conversion strategy to produce hydrogen green fuel and valuable sulfur element using H_2S feed and nanostructured alloy photocatalysts: Ni-dopant effect, energy diagram and photo-electrochemical characterization. *Chemical Engineering Research and Design*, 162, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.07.024>
- Lashgari, M., & Soodi, S. (2020) CO_2 conversion into methanol under ambient conditions using efficient nanocomposite photocatalyst/solar-energy materials in aqueous medium. *RSC Advances*, 10(26), 15072–15078. <https://doi.org/10.1039/d0ra01733g>

- Lashgari, M., & Zeinalkhani, P. (2018) Ammonia photosynthesis under ambient conditions using an efficient nanostructured FeS₂/CNT solar-energy-material with water feedstock and nitrogen gas. *Nano Energy*, 48, 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.079>
- Li, Y., Yu, S., Doronkin, D. E., Wei, S., Dan, M., Wu, F., Ye, L., Grunwaldt, J. D., & Zhou, Y. (2019) Highly dispersed PdS preferably anchored on In₂S₃ of MnS/In₂S₃ composite for effective and stable hydrogen production from H₂S. *Journal of Catalysis*, 373, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.03.021>
- Liu, T., Yang, K., Gong, H., & Jin, Z. (2021) Visible-light driven S-scheme Mn_{0.2}Cd_{0.8}S/CoTiO₃ heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution. *Renewable Energy*, 173, 389–400. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.146>
- Martin Mark, J. A., Venkatachalam, A., A, P., N, S., K, J., & Jesuraj, J. P. (2021) Investigation on structural, optical and photocatalytic activity of CoMn₂O₄ nanoparticles prepared via simple co-precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, 601, 412349. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412349>
- Nagakawa, H., Ochiai, T., Takekuma, Y., Konuma, S., & Nagata, M. (2018) Effective Photocatalytic Hydrogen Evolution by Cascadal Carrier Transfer in the Reverse Direction. *ACS Omega*, 3(10), 12770–12777. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02449>
- Rodriguez, J. A., & Maiti, A. (2000) Adsorption and Decomposition of H₂S on MgO(100), NiMgO(100), and ZnO(0001) Surfaces: A First-Principles Density Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), 3630–3638. <https://doi.org/10.1021/jp000011e>
- Sahoo, S. K., & Hota, G. (2018) Surface functionalization of GO with MgO/MgFe₂O₄ binary oxides: A novel magnetic nanoadsorbent for removal of fluoride ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2918–2931. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.054>
- Salah, B., & Ayes, A. I. (2021) Fabrication of H₂S sensitive gas sensors formed of SnO₂–Fe₂O₃ composite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 266, 124597. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124597>
- Sepahvand, R. (2011) Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Decorated with Magnesium Ferrite (MgFe₂O₄) Nanoparticles by Citrate-Gel Method. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 22(2), 177–182.
- Shetty, K., Lokesh, S., Rangappa, D., Nagaswarupa, H., Nagabhushana, H., Anantharaju, K., Prashantha, S., Vidya, Y., & Sharma, S. (2017) Designing MgFe₂O₄ decorated on green mediated reduced graphene oxide sheets showing photocatalytic performance and luminescence property. *Physica B: Condensed Matter*, 507, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.11.021>
- Shi, T., Hou, H., Hussain, S., Ge, C., Alsaiani, M. A., Alkorbi, A. S., Liu, G., Alsaiani, R., & Qiao, G. (2022) Efficient detection of hazardous H₂S gas using multifaceted Co₃O₄/ZnO hollow nanostructures. *Chemosphere*, 287, 132178. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132178>
- Sripriya, R., Mahendiran, M., Madahavan, J., & Victor Antony Raj, M. (2019) Enhanced magnetic Properties of MgFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 8, 310–314. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.116>
- Vaish, G., Kripal, R., & Kumar, L. (2019) EPR and optical studies of pure MgFe₂O₄ and ZnO nanoparticles and MgFe₂O₄–ZnO nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(17), 16518–16526. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02028-y>
- Vaish, G., Kripal, R., & Kumar, L. (2021) Comprehensive study of magnetic and optoelectronic properties of MgFe₂O₄–TiO₂ nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 271, 124911. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124911>
- Vikrant, K., Kim, K. H., & Deep, A. (2019) Photocatalytic mineralization of hydrogen sulfide as a dual-phase technique for hydrogen production and environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 259, 118025. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118025>
- Wang, D., Han, D., Shi, Z., Wang, J., Yang, J., Li, X., & Song, H. (2018) Optimized design of three-dimensional multi-shell Fe₃O₄/SiO₂/ZnO/ZnSe microspheres with type II heterostructure for photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.002>
- Wang, L., Yang, H., Yang, J., Yang, Y., Wang, R., Li, S., Wang, H., & Ji, S. (2016) The effect of the internal magnetism of ferromagnetic catalysts on their catalytic activity toward oxygen reduction reaction under an external magnetic field. *Ionics*, 22(11), 2195–2202. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1746-6>

- Yamamoto, T., Tayakout-Fayolle, M., & Geantet, C. (2015) Gas-phase removal of hydrogen sulfide using iron oxyhydroxide at low temperature: Measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 262, 702–709. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.093>
- Yan, Z., Gao, J., Li, Y., Zhang, M., & Guo, M. (2015) Hydrothermal synthesis and structure evolution of metal-doped magnesium ferrite from saprolite laterite. *RSC Advances*, 5(112), 92778–92787. <https://doi.org/10.1039/c5ra17145h>
- Yi, H., Huang, D., Qin, L., Zeng, G., Lai, C., Cheng, M., Ye, S., Song, B., Ren, X., & Guo, X. (2018) Selective prepared carbon nanomaterials for advanced photocatalytic application in environmental pollutant treatment and hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 408–424. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.068>
- Yuan, W., Cheng, L., An, Y., Lv, S., Wu, H., Fan, X., Zhang, Y., Guo, X., & Tang, J. (2018) Laminated Hybrid Junction of Sulfur-Doped TiO₂ and a Carbon Substrate Derived from Ti₃C₂MXenes: Toward Highly Visible Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Science*, 5(6), 1700870. <https://doi.org/10.1002/advs.201700870>
- Yuan, X., Wang, H., Wu, Y., Chen, X., Zeng, G., Leng, L., & Zhang, C. (2015) A novel SnS₂-MgFe₂O₄/reduced graphene oxide flower-like photocatalyst: Solvothermal synthesis, characterization and improved visible-light photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 61, 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.12.003>
- Zhou, J., Cheng, S., Jiang, Y., Zheng, F., Ou, X., Yang, L., Wang, M., Yao, M., & Liu, M. (2017) Fabrication of TiO₂ coated porous CoMn₂O₄ submicrospheres for advanced lithium-ion anodes. *RSC Advances*, 7(34), 21214–21220. <https://doi.org/10.1039/c7ra02789c>