

مطالعه مروری روی روش‌های سنتز، خواص و کاربردهای ترکیب سه‌تایی NiCuS

علی مصطفی پور*^۱، سمیه اعلم الهدی^۲، محمد شیخ شاب بافقی^۳ سید محمد جواد یوسفی^۴

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد استخراج فلزات، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
- ۲- استادیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
- ۳- استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
- ۴- کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

*ali.mostafapour110@gmail.com

ارسال: فروردین ۱۴۰۰ پذیرش: خرداد ۱۴۰۰

چکیده

امروزه سولفیدهای نیکل و مس به علت ویژگی‌های منحصر به فرد همچون نیمه‌هادی بودن و مغناطیسی بودن کاربردهای بسیاری از جمله در ابر خازن‌ها با ظرفیت بالا، کاتد و آند باتری‌های لیتیم-یون پیشرفته، کاتالیست‌ها، سنسورها و الکتروود شمارنده برای سلول‌های خورشیدی استفاده کرد. همچنین سولفیدهای نیکل و مس به دلیل دارا بودن شکاف انرژی مناسب خاصیت فوتوکاتالیستی مناسبی داشته و می‌توان از آن برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و همچنین تصفیه آب استفاده کرد. امروزه فوتوکاتالیست‌ها توجه بسیاری از محققین را به خاطر نیاز مبرم جامعه جهانی به مشکلات آلودگی آب به خود جلب کرده‌اند زیرا آلایندهای آلی پتانسیل زیادی در بوجود آوردن انواع سرطان دارند. روش‌های زیادی برای از بین بردن آلایندها با وجود آمده ولی به علت ناکارآمدی‌هایی همچون بهره‌وری کم، هزینه زیاد، زمان طولانی و تولید آلایند ثانویه مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. سولفیدهای نیکل مس را می‌توان در شکل‌های مختلف مانند: نانو میله، نانو سوزن، نانو ورق، نانو صفحه و ساختارهای گل مانند و ... سنتز کرد. از روش‌های سنتز سولفیدهای نیکل و مس می‌توان به روش‌های هیدروترمال، سنتز احتراقی محلولی، رسوب شیمیایی بخار و ... اشاره کرد.

کلمات کلیدی: سولفید فلزی، سولفید نیکل، سولفید مس. سنتز سولفید فلزی.

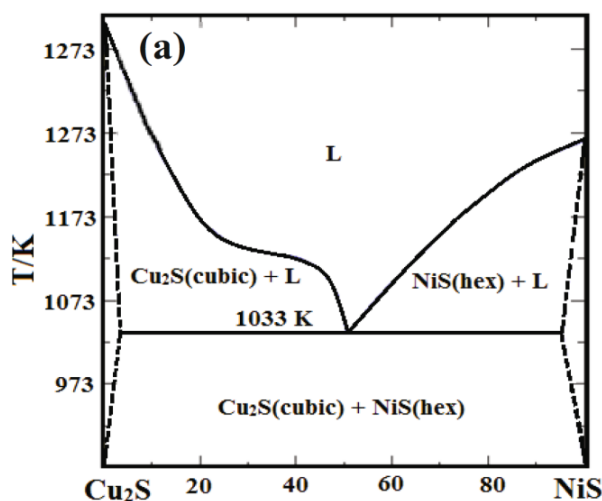
۱- مقدمه

امروزه سولفیدهای فلزات به دلیل ویژگی‌های گوناگون ساختاری و ایجاد ترکیبات متنوع کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. از میان سولفیدهای مختلف فلزات سولفیدهای نیکل و مس به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی همچون خواص مغناطیسی و فوتوکاتالیستی مناسب و هدایت الکتریکی بالا بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند و کاربرد‌های گسترده‌ای در مواد و تجهیزات مختلف از جمله: ابرخازن‌ها، کاتالیست‌ها، سلول‌های خورشیدی و باتری‌های لیتیم-یون دارند [۱]. در فرآیندهای پیرومتالورژی برای تولید فلزات با

عیار بالا پیچیدگی مواد اولیه موجود یکی از چالش‌های اساسی می‌باشد. به همین منظور اصلاح برنامه‌های عملیاتی و استفاده از مواد اولیه پیچیده‌تر، مقرون به صرفه‌تر و مناسب برای محیط زیست در دستور کار کارخانه‌های ذوب قرار گرفته است. برای ایجاد تغییرات مناسب، آگاهی دقیق از روابط فاز موجود و ثبات حرارتی آنها در کل فرآیندهای پیرومتالورژی ضروری است [۲].

مواد معدنی سنگ معدن برای تولید فلزات غیر آهنی مقادیر قابل توجهی از سولفیدهای مس-نیکل را تشکیل می‌دهند. برخی از مات‌های صنعتی حاوی عناصر S, Ni, Cu, Fe و همچنین حاوی مقداری از فلزات PGM^1 هستند. به عنوان مثال، پس از فرآیند، مات $Cu-Ni$ در کارخانه بازیابی PGM حاوی ۵۰ درصد وزنی نیکل، ۲۸ درصد وزنی مس، ۲۱ درصد وزنی گوگرد و ۳ درصد وزنی آهن است. در مات‌ها، آلیاژهای مبتنی بر $Cu-Ni$ حامل‌های اصلی PGM ها هستند. فرآیندهای استخراج فلزات با ارزش از مواد اولیه ثانویه، معمولاً شامل آلیاژهای $Cu-Ni$ است. در کاربردهای دیگر به غیر از متالورژی استخراجی، آلیاژهای $Cu-Ni$ از جمله متداول‌ترین مواد برای استفاده در دستگاه‌های الکترونیکی هستند و همچنین برای لحیم کاری نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این، آلیاژهای $Cu-Ni$ نیز به دلیل مقاومت در برابر خوردگی بالا، پایداری حرارتی و همچنین خواص مطلوب عملیاتی در کاربردهای گوناگونی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین، آگاهی دقیق از روابط فازی و پایداری حرارتی در سیستم $Cu-Ni-S$ از جنبه‌های متالورژی استخراجی، شیمیایی و فیزیکی مورد توجه بسیار قرار گرفته و کاربرد گسترده‌ای پیدا نموده است [۳].

مطالعات زیادی روی سیستم $Cu-Ni-S$ صورت گرفته است که برخی از این نتایج پژوهشی حاصل مطالعه روی سیستم پیچیده‌تر $Cu-Ni-Fe-S$ می‌باشد. به عنوان نمونه ریابکو و همکاران سیستم Cu_2S-NiS را، با روش DTA، مورد مطالعه قرار دادند و نمودار فازی به صورت شکل ۱ ارائه نمودند.

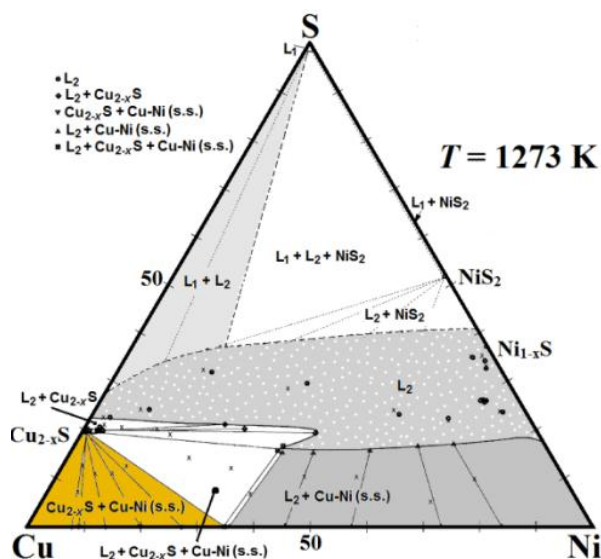


شکل ۱- نمودار فاز سیستم Cu_2S-NiS

آنها مقادیر یوتکتیک سه گانه را در دمای ۸۴۶.۵ کلوین (۲۱/۵ درصد وزنی S ، ۷۰/۲ درصد وزنی Ni نیکل و ۸/۸ درصد وزنی مس) و پریکتیک را در ۱۰۲۶ کلوین (۱۴ درصد وزنی مس، ۵۹/۱ درصد وزنی نیکل، و ۲۹/۶ درصد وزنی گوگرد) گزارش کردند. روابط فازی در این سیستم فازی در محدوده‌ی دمایی از ۳۷۳ تا ۱۴۷۳ درجه کلوین، شامل قسمت‌های همدمای در ۳۷۳، ۴۷۳، ۵۷۳، ۶۷۳، ۷۷۳ و ۸۷۳ درجه کلوین، در نمودار مشخص است. همانگونه که در نمودار فازی دیده می‌شود، یک فاز مایع در تعادل با $Cu_2 \pm xS, Ni_3 \pm xS_2$ و یک محلول جامد $Cu-Ni$ در یک هم دما $T = 873 K$ پدیدار می‌شود [۴].

بروور و همکاران خواص سیستم $Cu-Ni-S$ در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۴۷۳ درجه کلوین مورد مطالعه قرار دادند. شکل ۲ نمودار فازی هم‌دمای این سیستم در دمای ۱۲۷۳ درجه کلوین را نشان می‌دهد.

¹ platinum-group elements



شکل ۲- نمودار فاز سیستم Cu-Ni-S در دمای ۱۲۷۳ درجه کلونین

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که در محدوده دمایی ۱۳۷۳ تا ۱۴۷۳ درجه کلونین در ترکیبات غنی از مس سیستم دو مرحله مایع غیر قابل اختلاط وجود دارد. در هم دمای ۱۴۷۳ درجه کلونین منطقه فازی (Cu-Ni+L) در ترکیبات غنی از نیکل دارای مس بیشتری می باشد. در این شرایط هم دما، خط مرزی فاز (Cu-Ni+L) با فازهای Cu-Ni در 80% Cu و Ni-S در 23% Ni برخورد می کند. در حالت هم دما، در دمای پایین تر از ۱۲۷۳ درجه کلونین، فازهای Cu_{2-x}S و Cu-Ni در ترکیبات غنی از مس در $X_S < 20\% \text{ wt}$ منطقه وجود دارند. در همین شرایط دمایی (هم دمای ۱۲۷۳ درجه کلونین) غنی از نیکل و یک فاز مایع با خط مرزی منطقه فاز خود که از تقاطع Ni-S متصل می شود در ۱۸ درصد وزنی گوگرد وجود دارد [۵]. فورستروم و همکاران [۴۷] به طور آزمایشی این سیستم را در بالای دمای 1373K بررسی کرده اند. نتایج آنها با نمودار فاز محاسبه شده توسط نرم افزار MTDATA با استفاده از پایگاه داده Mtox، نسخه ۷.۰ مطابقت دارد. به گفته تورچانین و همکاران [۴۸]، در $T = 298 \text{ K}$ ، فاصله اختلاط در این سیستم از ۵ درصد Ni شروع می شود. با این حال، مطالعات اخیر اصول اولیه ترینمی و همکاران [49] پیشنهاد کرد که فاصله اختلاط از ۱۳ درصد Ni، در $T = 0 \text{ K}$ شروع می شود.

۲- روش های سنتز ترکیب سه تایی NiCuS

از آن جایی که ترکیب سه تایی NiCuS ترکیبی از سولفیدهای مس و نیکل می باشد پس روش سنتز آن شامل روش های سنتز سولفیدهای نیکل و مس می باشد که در ادامه شرح داده خواهند شد.

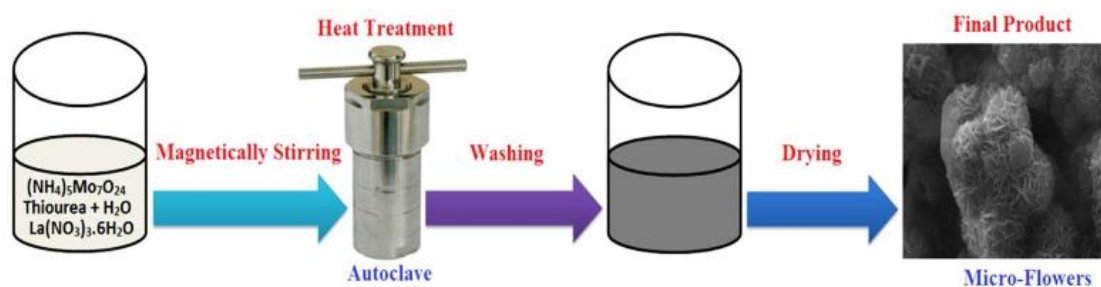
۲-۱- روش های سنتز سولفید نیکل

روش های گوناگونی برای تولید سولفید نیکل وجود دارد که از متداول ترین آنها می توان به روش های هیدروترمال، سنتز احتراقی محلولی، سنتز ماکروویو، رسوب دهی شیمیایی و روش سل-ژل اشاره نمود.

۲-۱-۱- روش سنتز هیدروترمال

این روش زیرمجموعه ای از روش های محلولی است و به دلایل ایمنی بالا، سازگاری با محیط زیست و دما پایین بودن فرآیند کاربرد زیادی پیدا کرده است [۶]. در این روش ابتدا واکنش دهنده ها در حلال مناسب حل می شوند. لازم به ذکر است که برای انحلال بهتر یا توزیع بهتر پیش ماده ها در محلول از امواج اولتراسونیک استفاده می شود. سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته شده و اصطلاحاً مهر و موم می شود. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهنده ها، تا دمای مناسب حرارت دهی می شود. در اثر این حرارت دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده ها فراهم می شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام

واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت دهی متوقف می‌شود، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت دهی می‌شوند [۷, ۸]. شماتیکی از مراحل این روش در شکل ۳ نشان داده شده است.

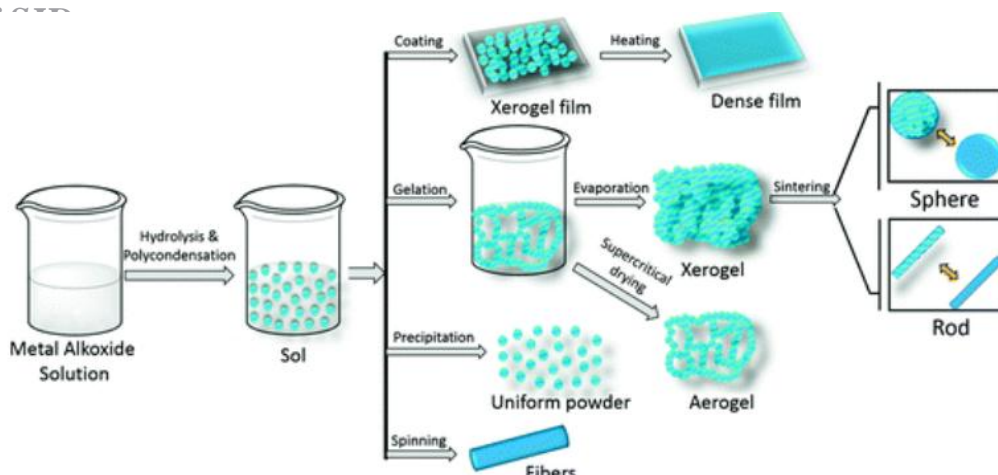


شکل ۳- شماتیکی از مراحل سنتز هیدروترمال [۸]

مطالعات زیادی برای سنتز سولفید نیکل با این روش صورت گرفته است که از این جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: در سال ۲۰۱۷ جیانخیا و یانگ با این روش سولفید نیکل را برای استفاده در ابرخازن‌ها سنتز نمودند [۹]. در سال ۲۰۰۷ نیز محققانی به نام های لی و لانلان چای برای سنتز نانو سولفیدهای نیکل با مورفولوژی گل مانند از روش هیدروترمال استفاده کرده‌اند. در این مطالعات روش سنتز مواد اولیه مورد استفاده $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ به عنوان پیش ماده نیکل، تری سدیم سیترات و تیواوره بود و پارامترهایی مانند دما و تری سدیم سیترات به عنوان عامل تاثیرگذار روی مورفولوژی و ترکیبات تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از پژوهش این محققان نشان داد که مورفولوژی محصولات حاصل به میزان زیادی وابسته به دما و غلظت سدیم سیترات می‌باشد. با افزایش دما از ۱۲۰ به ۱۸۰ درجه سانتی گراد ساختارهای گل مانند به وجود آمده به دلیل نفوذ بیشتر بزرگتر می‌شوند علاوه بر این موضوع افزایش آنیون‌های سیترات به میزان ۱ مول مورفولوژی محصولات را کاملاً گل شکل می‌کند زیرا آنیون‌های سیترات در رشد طرح های گل مانند نقش اصلاح کننده را دارند که به صورت انتخابی به بعضی از صفحات کریستالی چسبیده و رشد آنها را محدود می‌کنند [۱۰].

۲-۱-۲- روش سنتز سل-ژل

این روش یک روش شیمیایی مرطوب است که برای سنتز انواع نانو ساختارها استفاده می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان نانو ذراتی با کیفیت و خلوص بالا تهیه کرد. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است در این روش اولین مرحله شامل تهیه یک محلول همگن است. برای این کار حلال و پیش ماده باهم ترکیب می‌شوند تا محلول همگن تولید شود، پیش ماده در واقع ماده‌ای است که قرار است در طول فرآیند محصول نهایی را شکل دهد، که معمولاً شامل یون‌هایی از یک فلز یا آلگو اکسیدهای فلزی می‌باشد. پس از ساخت محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد. که در این مرحله واکنش هیدرولیز صورت می‌گیرد. مرحله بعدی تشکیل ژل می‌باشد. برای این کار محلول ساخته شده به نوعی فعال می‌گردد، تا ذرات ریز پراکنده شده شروع به جمع شدن کنند. بعد از این فرآیند ژل مرطوب حاصل شده خشک شده و محصول نهایی بدست می‌آید [۱۱]. برای تولید سولفید نیکل با این روش برمن و پائول در سال ۲۰۱۳، با استفاده از کربنات نیکل، NiS خوشه‌ای شکل سنتز نمودند و خواص مغناطیسی آن را بررسی کردند [۱۲].



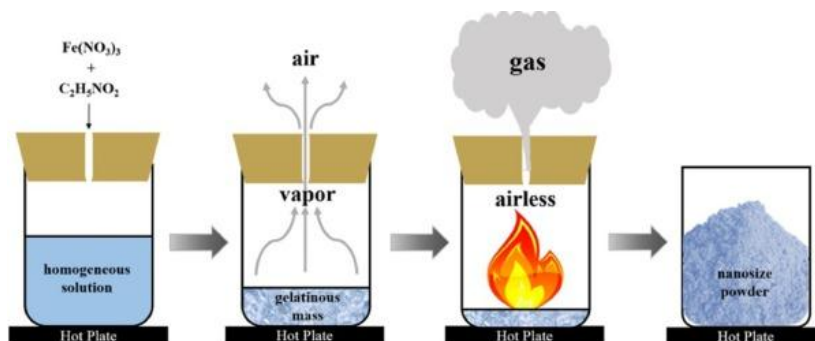
شکل ۴- شماتیکی از مراحل سنتز سل-ژل [۱۱]

۲-۱-۳- روش سنتز ترسیب شیمیایی (هم‌رسوبی)

سولفیدهای فلزی معمولاً با واکنش‌های دما بالا بین جز پودر فلزی و سولفور در اتوکلاو سنتز می‌شوند. نقطه ذوب پایین سولفور ممکن است کنترل این قبیل واکنش‌ها را با مشکل مواجه کند. علاوه بر این بالا بودن دمای واکنش کنترل ترکیبات بدست آمده را سخت می‌کند. این مشکلات یکی از دلایل سوق به روش‌های دما پایین سنتز است [۱۳]. یکی از روش‌های سنتز دما پایین روش رسوب دهی شیمیایی است که به فرآیند هم‌رسوبی هم معروف است، در این فرآیند یک ماده محلول در محیط به یک ساختار نامحلول تبدیل می‌شود [۱۴]. در سال ۲۰۰۰ جونگ و مانتیرام سولفید نیکل را با واکنش بین کلرید نیکل و سدیم دیتیونیت سنتز نمودند و از آنجایی که سدیم دیتیونیت در این واکنش نقش عامل کاهنده را دارد این محققان تاثیر حجم‌های مختلف سدیم دیتیونیت و pH را در این فرآیند بررسی نمودند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که در pH کمتر از ۲ محصول عمدتاً سولفور می‌باشد در حالی که در pH بیشتر از ۳ محصول Ni_3S_x است. علاوه بر این زمانی که pH در مقدار مشخص ۳ ثابت باشد با افزایش حجم دیتیونیت تا ۱۵۰ میلی لیتر مقدار Ni_3S_x افزایش و در مقادیر بیشتر از ۱۵۰ میلی لیتر کاهش می‌یابد [۱۳].

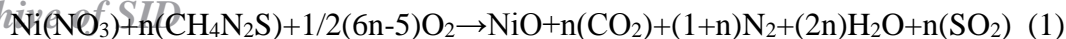
۲-۱-۴- روش سنتز احتراقی محلولی

روش سنتز احتراقی محلولی مبتنی بر استفاده از محلول آبی اشباع نترات فلزی به عنوان عامل اکسیدکننده و یک سوخت آلی به عنوان عامل احیاء کننده است. این مخلوط بعد از گرم شدن در یک دمای مشخص که معمولاً کمتر از ۵۰۰ درجه سانتی گراد است، شعله ور می‌شود. که بعد از آتش گرفتن به صورت خود به خودی پیشرفت کرده و یک فرآیند گرمازا محسوب می‌شود [۱۵]. شکل ۵ مراحل سنتز احتراق محلولی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- شماتیک مراحل سنتز احتراق محلولی [۱۵]

در فرآیند تولید سولفید نیکل با روش سنتز احتراقی محلولی نترات نیکل به عنوان اکسیدکننده و تیواوره به عنوان سوخت استفاده می‌شود که واکنش این فرآیند به صورت زیر می‌باشد:



طبق واکنش ۱ هنگام برهمکنش نیکل نیترات با تیوره و اکسیژن، محصول بدست آمده بنا بر فرض اکسید نیکل است و گازهای احتراقی، که بسته به نسبت سوخت، گازهای CO و $\text{H}_2, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{SO}, \text{S}_2$ می تواند تولید شود. از این رو بسته به مقدار گاز تولیدی، محصولات متفاوتی تولید می شود [۱۶].

سال ۲۰۱۴ اولین بار دایا مانی و دپا با این روش موفق به سنتز سولفید نیکل شدند. در این آزمایش از نیترات نیکل و تیوره به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. این محققان تاثیر نسبت سوخت / اکسید در نسبت های مختلف (۱ و ۲ و ۳ و ۴ و ۱۰) را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش نسبت سوخت به اکسید فازها ساختار سولفید نیکل حاصله از Ni_3S_2 تبدیل به NiS و در نهایت تبدیل به NiS_2 می شود. مطالعات بیشتر نشان داده است که ساختار و یا خواص سطح محصول نهایی بدست آمده از روش سنتز احتراق محلولی نه تنها تحت تاثیر نسبت سوخت به نسبت اکسید کننده بلکه تحت تاثیر ماهیت و یا نوع سوخت نیز هست. طبیعت احتراق از شعله ور شدن فاز گاز تا نوع غیر قابل اشتعال متفاوت هست. واکنش های اشتعالی می توانند به تولید محصولات گازی مانند اکسید نیتروژن، CO ، H_2CO و NH_3 ... منجر شود [۱۷].

۲-۱-۵- روش گرمایش ماکروویو

امروزه ارائه روش های بی خطر، سریع، آسان و مقرون به صرفه برای سنتز نانو مواد مختلف با اندازه و ساختار مشخص و قابل کنترل از اهمیت ویژه ای برخوردار است. یکی از مهمترین ای روش ها که کاربرد زیادی در سنتز نانو مواد مختلف پیدا کرده است، روش گرمایش با ماکروویو است [۱۸]. که با توجه به خواص و ویژگی هایی مانند: توزیع گرمای یکنواخت و ویژه، فوق گرمایش، گرمایش انتخابی یا گزینش پذیرف افزایش سرعت واکنش ها و متعاقبا کاهش زمان و انرژی مورد نیاز جهت انجام سنتز کاربرد روزافزونی در سنتز نانو مواد مختلف پیدا کرده است و امروزه نانو مواد بسیاری با ساختارهای گوناگون با این روش سنتز شده اند. در رابطه با کاربرد این روش برای سنتز سولفید نیکل می توان به موارد زیر اشاره نمود:

در سال ۲۰۱۸ ناندهینی و همکاران از این روش برای تولید سولفید نیکل برای استفاده در ابرخازن ها استفاده کردند [۱۹]. همچنین در سال ۲۰۱۱ نورول هیاتی و همکاران از این روش برای سنتز سولفید نیکل برای استفاده در باتری های لیتیومی استفاده کردند [۲۰].

۲-۲- روش های سنتز سولفید مس

روش های متنوعی برای تولید سولفید مس وجود دارد که از متداول ترین آن ها می توان به روش های هیدروترمال، سنتز با میکروامولسیون ها و سنتز با فرآیندهای هیدرولیکی / حلال گرمایی اشاره نمود.

۲-۲-۱- روش سنتز هیدروترمال

در سنتز مس به روش هیدروترمال نیترات مس ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) را در اتیلن گلایکول حل می کنند سپس به محلول حاصله از این انحلال تیواوره ($\text{Tu SC}(\text{NH}_2)_2$) اضافه می کنند و محلول را به خوبی هم می زنند سپس محلول را در یک اتوکلاو می ریزند و دمای آن را با نرخ معینی افزایش می دهند بعد از آن که اتوکلاو را خنک نمودند محصول را سانتریفیوژ کرده، شستشو داده و خشک می کنند [۲۱]. در رابطه با سنتز سولفید مس با این روش مطالعات زیادی صورت گرفته است به عنوان نمونه در سال ۲۰۱۰ لی فی و همکاران نانو مواد سولفید مس را با روش هیدروترمال سنتز نمودند و اثر پارامترهای مختلف سنتز از جمله دمای واکنش، زمان رشد و منابع گوگرد را بر مورفولوژی محصول مورد مطالعه قرار دادند. مطالعات اثر دما نشان داد که با افزایش دما از ۹۰ به ۱۲۰ درجه سانتی گراد، تبلور سولفید مس بهبود می یابد و در دماهای بالاتر از ۱۸۰ درجه سانتی گراد فاز کلوریت سولفید مس (Cu_2S) به فاز دیژینیت (Cu_9S_5) تبدیل می گردد. عامل این موضوع تاثیر کاهندگی اتیلن گلایکول در دماهای بالا می باشد. از طرفی در دماهای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتی گراد میکروساختار سولفید مس حاصل به سمت نانولوله ای شدن پیش می رود. پس به طور کلی نه تنها عامل مهمی در تعیین ترکیب فاز بلکه تعیین کننده ای اندازه و مورفولوژی نانوذرات سولفید مس می باشد. از طرفی مطالعه ای این پژوهشگران در رابطه با زمان رشد نشان داد که هر چه زمان رشد بیشتر می گردد میکروکره های Cu_2S در کنار هم تجمع می یابند و

ساختارهای زنجیری شکل تشکیل می‌دهند. علاوه بر این تاثیر منابع گوگرد بر مورفولوژی سولفید مس نیز توسط این پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفت برای این منظور از $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و تیواستامید به عنوان منابع گوگرد به جای تیواوره استفاده گردید زمانی که از $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد مورفولوژی سولفید مس عمدتاً نانو ساختار گردید در حالی که با استفاده از تیواستامید ساختار دارای مقادیر زیادی نانولوله و نانوصفحه کوچک می‌شود [۲۱].

۲-۲-۲- روش‌های میکرومولسیون و مایسل معکوس

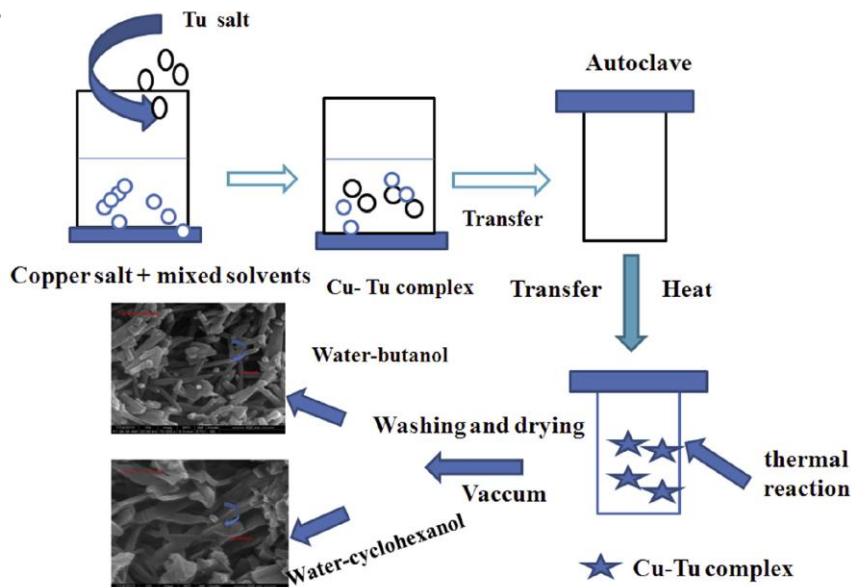
روش‌های تولید نانو مواد به صورت تک توزیع^۱ و با توزیع اندازه ذرات محدود باعث افزایش کیفیت محصول نهایی می‌شود. استفاده از نانوراکتورها یکی از راهکارهای سنتزی برای رسیدن به این هدف است. مایسل‌ها ساده‌ترین نانوراکتورهای مولکولی هستند که حاصل از خودآرایی مولکول‌های فعال سطحی (سورفکتانت‌ها) در فصل مشترک فاز آبی و فاز آلی هستند. میکرومولسیون‌ها مخلوط‌های همگن و تک توزیعی از مایسل‌هاست که با مخلوط کردن فاز آلی (روغنی)، فاز آبی و پایدارکننده‌ها (سورفکتانت‌ها) با نسبت مشخص تهیه می‌شوند [۲۲]. این روش در سنتز سولفید مس کاربرد زیادی پیدا کرده است به عنوان نمونه پل و همکاران CuS را با تجزیه $\text{Cu}(\text{S}_6)(\text{solV})$ پیچیده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد آماده کردند [۲۳]. گریجاوالا برای سنتز CuS از $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ و تیواوره استفاده کرد [۲۴]. زی پی و همکاران CuS را در آمونیاک آبی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر مناسب به دست آورد [۲۵]. ژائو دونگیوان و همکاران یک بار با استفاده از تیواوره به عنوان منبع گوگرد و تری اتیلن دی آمین، ترامتیل اتیل اتیلن دی آمین یا دی- بوتیل آمین (DBA) به عنوان سورفکتانت تحت شرایط هیدروترمال، نانو کریستالهای CuS را با اشکال مختلف سنتز کرد [۲۶]. اما جستجوی یک روش ساده برای به دست آوردن همزمان چندین شکل مختلف هنوز یک موضوع جالب است که نیاز به بررسی بیشتر دارد.

در میان بسیاری از روشهای مذکور، نشان داده شده است که مایسل معکوس و میکرومولسیون در تهیه قالبهای کلئیدی نرم برای کنترل اندازه و شکل نانو کریستالهای معدنی روش‌های مناسبی هستند. به همین دلیل، در حال حاضر یک مسیر مصنوعی ساده جهت دار میکرومولسیون برای تهیه نانو کریستال های CuS توسعه داده و با موفقیت بیشتر نانوذرات CuS ، نانومیله‌های کوتاه، نانوسیم‌ها و ساختارهای لوله مانند را بدست آوردند [۲۲].

۲-۲-۳- روش‌های هیدرولیکی / حلال گرمایی

در این روش استات مس و تیواوره را در آب بوتانول یا سیکلو هگزانول حل می‌کنند سپس محلول حاصله که Cu-Tu می‌باشد داخل اتوکلاو ریخته شده و در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار می‌گیرد و در نهایت محصول با اتانول شسته شده و خشک می‌گردد [۲۷]. در مطالعه‌ای که توسط راجندران و همکاران در خصوص سنتز سولفید مس با این روش صورت گرفت اثر نوع آب مورد استفاده بررسی گردید. این محققان نشان دادند که استفاده از آب بوتانول به جای آب سیکلو هگزانول بلوری شدن بیشتر CuS را ایجاد می‌کند. نمونه CuS سنتز شده با آب بوتانول نانو ساختارهای میله‌ای با عرض متوسط میله‌ای ۷۲-۴۰ نانومتر داشت در حالی که نمونه‌های سنتز شده CuS با آب سیکلو هگزان نانو ساختارهای مشابه‌ای با قطر متوسط ۸۰-۶۰ نانومتر تشکیل دادند، همچنین نمونه سنتزی CuS به کمک آب بوتانول، دارای درصد وزنی Cu / S برابر ۵۴.۱۱: ۴۵.۸۹ و نمونه سنتزی CuS به کمک سیکلو هگزانول آب دارای درصد وزنی Cu / S 59.67: 40.33 است. شماتیک کلی روش این محققان در شکل ۶ نشان داده شده است. علاوه بر این مطالعات الکتروشیمیایی این محققان سولفید مس را ماده مناسبی برای استفاده در خازن‌ها معرفی نمود و نشان داد که ظرفیت سنتز برای نمونه CuS به کمک آب سیکلو هگزانول در مقایسه با نمونه CuS به کمک آب بوتانول افزایش یافته است [۲۷].

¹ Monodisperse



شکل ۶- شماتیک مراحل سنتز سولفید مس مطالعه راجندارن و همکاران [۲۷]

۳- کاربردهای ترکیب سه تایی NiCuS

از آن جایی که ترکیب سه تایی NiCuS ترکیبی از سولفیدهای مس و نیکل می باشد پس خواص و کاربردهای آن مشابه سولفیدهای نیکل و مس می باشد که در ادامه شرح داده خواهند شد.

۳-۱- خواص و کاربرد سولفید نیکل

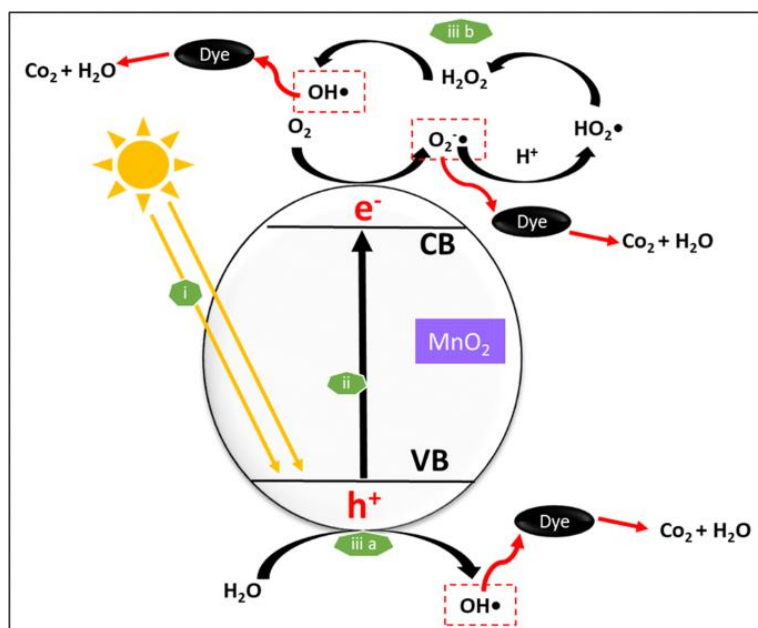
نانو سولفیدهای نیکل به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فرد، کاربرد وسیعی در انتقال و ذخیره انرژی دارند. که از جمله آن می توان به استفاده در سلول های خورشیدی، ابرخازن ها، استفاده کردن از خاصیت فوتوکاتالیستی این مواد برای از بین بردن آلودگی ها و استفاده در باتری های لیتیوم-یون و ... اشاره کرد.

۳-۱-۱- خاصیت فوتوکاتالیستی سولفید نیکل

رنگ ها نقش اساسی در صنعت نساجی دارند. در طول چهل سال گذشته صنایع نساجی، چرم، رنگ، جوهر چاپی، کاغذ، لاستیک، هنر و صنایع دستی، پلاستیک، مواد غذایی، دارو و لوازم آرایشی از انواع رنگ های مصنوعی و رنگدانه ها برای رنگ آمیزی استفاده کرده اند. در میان همه، بزرگترین مقدار پساب های صنعتی توسط صنایع نساجی تولید می شود که تقریباً ۲۰-۱۷ درصد از آلودگی آب گزارش شده توسط بانک جهانی مربوط به این حوزه است. اکثر این رنگ ها بسیار سمی و سرطان زا هستند و اغلب تهدید جدی برای موجودات زنده می باشند. با توجه به ساختارهای پیچیده، گرما و فتوسنتزی بالا رنگ های مصنوعی، به سختی می توان آنها را با روش های معمول بیولوژیکی شیمیایی از بین برد. در حال حاضر، تکنولوژی های معمول زیادی همچون رسوب دهی، تبادل یون، استخراج حلال، فیلتراسیون و جذب برای از بین بردن این آلودگی ها وجود دارند. این روش ها شامل معایب قابل توجهی مانند حذف ناقص رنگ، تولید محصولات جانبی مضر، کارآیی پایین در غلظت کم، نیاز به هزینه و انرژی بالا دارند. از مزایای روش فوتوکاتالیست در درمان پساب ها نسبت به سایر روش ها می توان به تسریع در اکسیداسیون، عدم ایجاد محصولات چند حلقه ای و اکسیداسیون آلاینده ها در حدود چند ppb اشاره نمود. فوتوکاتالیز یک فرآیندی است که در آن یک ماده نیمه هادی با جذب انرژی نور بیشتر یا برابر با شکاف انرژی، می تواند الکترون ها یا حفره هایی ایجاد کند که باعث بوجود آمدن رادیکال های آزاد در سیستم برای تبدیل آلاینده های آلی به H_2O و CO_2 می شوند [۲۸]. خواص فیزیکی و شیمیایی نانو مواد بسیار وابسته به شکل، اندازه و ابعاد آنها است. بنابراین با تنظیم شکل، اندازه، مورفولوژی سطح نانو بلور، فعالیت های کاتالیزوری و انتخابی می تواند به میزان قابل توجهی افزایش

یابد [۲۹]. سولفید نیکل به عنوان یکی از گزینه‌های انتخابی به عنوان کاتالیست برای از بین بردن آلودگی‌ها است. ساختار الکترونی بیشتر مواد نیمه‌هادی شامل یک باند کامل پر شده از الکترون است که به باند ظرفیت معروف است و همچنین دارای باند هدایت است که کمترین مقدار اشغال الکترون را دارد. اختلاف انرژی بین این دو باند شکاف انرژی نامیده می‌شود. مطابق شکل ۷ با جذب نور توسط کاتالیست، الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت آمده، منجر به تولید الکترون حفره می‌شود. اگرچه بیشتر این الکترون حفره‌ها در عرض چند نانو ثانیه با هم ترکیب می‌شوند و گرما آزاد می‌کنند، ولی بعضی از آنها به سطح آمده و در واکنش‌ها شرکت می‌کنند.

در باند هدایت الکترون برانگیخته شده با اکسیژن واکنش داده و منجر به تشکیل رادیکال‌های اکسیدی یا رادیکال‌های هیدرو پروکسید می‌شود. آلاینده‌ها با این رادیکال‌ها واکنش کرده و به آب و کربن دی اکسید تجزیه می‌شوند. حفره تشکیل شده نیز مولکول آب را اکسید می‌کند. در اثر این واکنش رادیکال هیدروکسیل و یون هیدروژن تولید می‌شود که واکنش رادیکال‌های هیدروکسید با آلاینده‌ها منجر به تولید آب و کربن دی اکسید می‌شود [۳۰].



شکل ۷- شماتیک فرایند فتوکاتالیستی [۳۰]

پارامترهای مختلفی مثل مقدار کاتالیست، pH محلول واکنش، مساحت سطح ویژه و مورفولوژی فتوکاتالیست نقش مهمی روی خاصیت فتوکاتالیستی دارند. با کاهش اندازه دانه‌ی پودر سنتز شده، مساحت سطح ویژه ماده بیشتر شده و منجر به جذب و تجزیه بهتر می‌شود. شکاف انرژی کمتر منجر به انتقال آسان الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت شده در نتیجه انرژی لازم برای جدا شدن الکترون و ایجاد الکترون حفره کاهش می‌یابد. افزایش تخلخل ماده فتوکاتالیست باعث افزایش مساحت سطح ویژه در نتیجه جذب و تجزیه بیشتر می‌شود. پارامتر دیگری که نقش مهمی روی عملکرد فتوکاتالیستی دارد، دما است. افزایش دما باعث انحلال بیشتر اکسیژن و در نتیجه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل شده که موجب بهبود عملکرد فتوکاتالیستی می‌شود [۲۹]. یکی از مزیت‌های اصلی که سولفیدهای نیکل در مقایسه با TiO_2 به عنوان ماده فتوکاتالیست تجاری دارند استفاده از نور مرئی به جای اشعه ماوراء بنفش است که امکان استفاده از نور خورشید را به عنوان منبع نور برای این نوع فتوکاتالیست‌ها فراهم می‌کند. در سال‌های اخیر مطالعات زیادی روی سولفید نیکل به عنوان ماده فتوکاتالیستی، برای تجزیه طیف وسیعی از آلاینده‌ها انجام شده است. که بخشی از این مطالعات به صورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- بخشی از مطالعات انجام شده روی خاصیت فتوکاتالیستی سولفید نیکل

نمونه	منبع نور	آلاینده	غلظت رنگ	درصد تجزیه
NiS[49]	لامپ Xe	MB	8mg	98
NiS[31]	لامپ Uv	MB	50mg	98.5
NiS[28]	Visible	CV	$10^{-5}M$	60
NiS[28]	Visible	RhB	$10^{-5}M$	100
Ni ₃ S ₂ /RGO[32]	Visible	Cr	0	90
NiS ₂ [33]	لامپ Uv	Phenol Red	20ppm	71.15

۳-۲- خواص و کاربرد سولفید مس

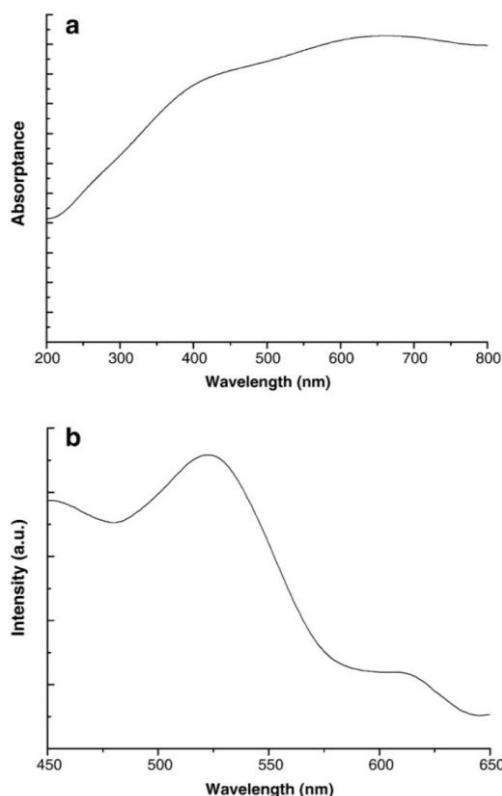
نیمه هادی های نانوساختارهای کالکوژنید مانند ZnS، CdS، NiS، CoS و CuS دارای کاربردهای بالقوه ای در سلول های فتوولتائیک، سنسورهای گاز، LED ها، فعالیت کاتالیزوری و غیره هستند. در سالهای اخیر، روشهای هیدروترمال و سلووترمال برای تهیه نانوساختارهای نیمه رسانا برای کاربردهای کاتالیزوری و ضد باکتری کاملاً موفقیت آمیز بوده اند [۳۴، ۳۵]. در میان کالکوژنیدها، ساختارهای نانویی CuS از مواد نیمه هادی نوع P با شکاف باند باریک ۲.۲ ولت در دمای اتاق هستند و در کاربردهای حرارتی، فوتوهدایتی و الکترونیکی بسیار مفید هستند. این موضوع به دلیل مولکول های اتم فوتون است که در فرآیند جذب اثر متقابل دارند و نور را جذب می کنند. پس از آن، مولکول ها از لایه ی ظرفیت به لایه ی هدایت به سرعت برانگیخته می شوند و می توانند در مقایسه با مواد نیمه هادی هایی با شکاف باند بزرگتر، الکتریسته را به سرعت هدایت کنند [۲۷، ۳۶]. مواد CuS نانو ساختار یک بعدی و سه بعدی، مانند نانومیله ها، نانوسیم ها، نانولوله ها، صفحات نانویی دارند با توجه به اهمیت آنها در تحقیقات علمی، مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. همچنین، مواد مختلف CuS با ساختار نانویی برای کاربردهای مختلف در زمینه های مختلف مانند الکترونیک و فوتونیک مورد استفاده قرار می گیرند. به طور کلی، نانوساختارهای یک، دو و سه بعدی CuS را می توان با روش های مختلف شیمیایی از جمله واکنش حالت جامد که با استفاده از روش های خلا، روش بازسازی، رسوب الکترو، و روش گوگرد سازی تهیه نمود. در این نانوساختارهای CuS، استفاده از حلالها، سورفاکتانها و مواد پاک کننده مختلف برای سنتز این ماده به این صورت می باشد که به جای استفاده از یک حلال خالص، استفاده از یک حلال مخلوط برای سنتز نانو مواد CuS با کیفیت بالا و مورفولوژی بهتر بسیار موثرتر است [۳۷، ۳۸]. بدین ترتیب، برخی از شرایط تحت کنترل مطلوب برای رشد نانوساختارهای CuS در ابعاد پایین را می توان به دست آورد [۳۹]. بنابراین، تهیه یک حلال مخلوط موثر برای پردازش سنتز مواد نانو با مورفولوژی و اندازه قابل کنترل در محدوده مقیاس نانو دارای اهمیت زیادی می باشد [۴۰].

۳-۲-۱- خواص نوری سولفید مس

اندازه گیری جذب اشعه ماورا بنفش - مرئی یکی از مهمترین روش ها برای آشکار کردن خصوصیات نوری نانوکریستال های نیمه هادی است و به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است و در کنار آن اندازه گیری فوتولومینسانس^۱ نیز انجام می شود. شکل ۸ (a) طیف جذب UV-Vis از CuS را که با استفاده از تیواوره در ۱۵۰ درجه سانتیگراد سنتز شده است نشان می دهد همانگونه که مشخص است یک جذب قوی و گسترده در محدوده مرئی ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر دیده می شود که در مقایسه با گزارش های اولیه، جذب UV-Vis در محدوده قابل مشاهده بسیار گسترده تر است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که CuS منجر به افزایش جذب نوری می گردد. بنابراین، ذرات CuS پتانسیل زیادی برای استفاده در سلول های خورشیدی دارند. طیف فوتولومینسانس از CuS در شکل ۸ (b) آورده شده است. اگرچه جیانگ و همکاران گزارش داده اند که هیچ پیک نشری برای CuS در محدوده ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر وجود ندارد، اما ساختار نانو ذرات سولفید مس دارای یک باند انتشار قوی با مرکز ۵۲۳ نانومتر هستند [۴۱]. در

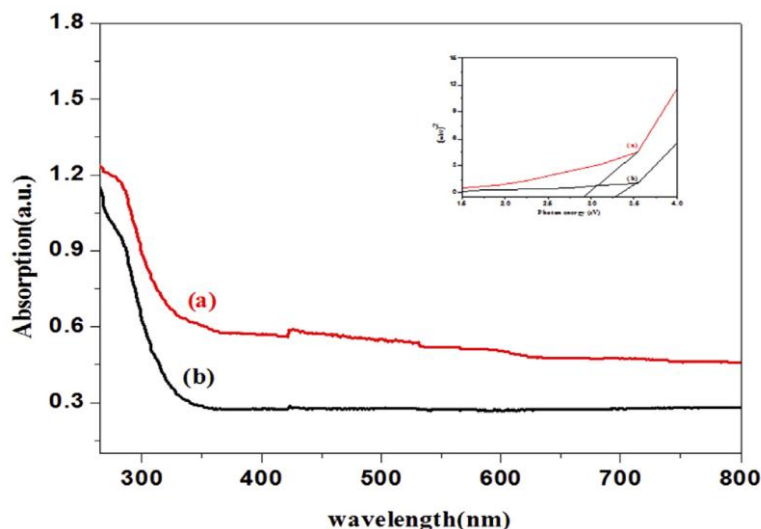
¹ Photoluminescence(PL)

مقایسه با بلورهای CuS میله‌ای شکل، تغییر کوچک اشعه ماوراء بنفش پیک انتشار نشان می دهد که اندازه و مورفولوژی ممکن است دلیل این تغییر طیف فوتولومینسانس سولفید مس باشد [۲۷]. با این حال، منشا خواص نوری مشاهده شده هنوز به صورت کامل یافت نشده است و برای پیدا کردن این منشا به تحقیقات دقیق تر نیاز است.



شکل ۸- (a) طیف جذب UV-Vis از CuS و (b) طیف PL از CuS [۲۱]

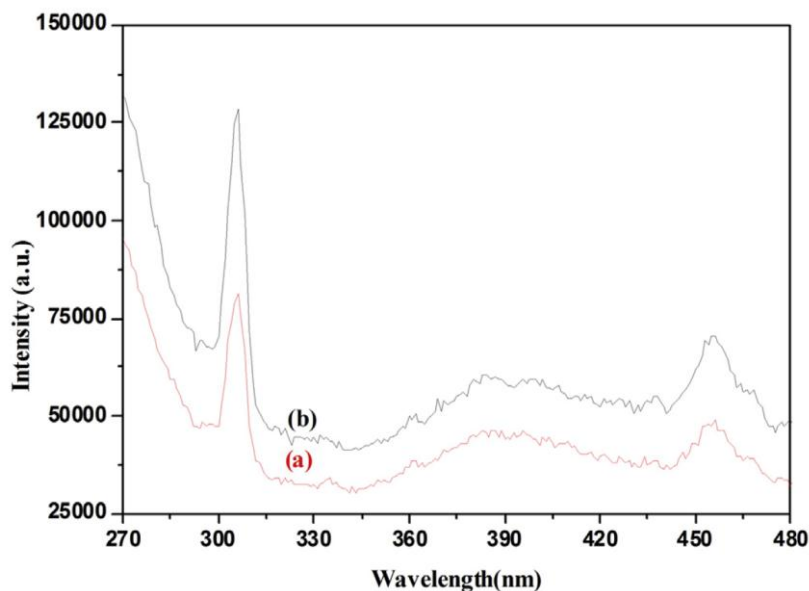
طیف جذبی نانوساختارهای CuS توسط اشعه ماوراء بنفش در شکل ۹ (a-b) نشان داده شده است. لبه های جذب موجود در منطقه قابل مشاهده به ترتیب ۵۴۵ و ۵۵۰ نانومتر هستند. بنابراین، در مقایسه با CuS جذب به سمت طول موج کوتاه تر تغییر می کند و می توان آن را به فاز مخلوط نسبت داد، که در طول موج نزدیک با نانوساختارهای CuS است. در شکل ۹ (a-b)، طیف جذب نوری به وضوح نشان می دهد که رنگ آبی تغییر می کند. با این حال، پدیده های تغییر رنگ آبی در نانوساختارهای CuS دارای اثر نانومتری است و می تواند برای کاربرد در دستگاه های نوری مورد استفاده قرار گیرد. شکاف لایه نوری ساختارهای نانو CuS با دو روش تعیین شد: با انرژی باند نانوساختارهای CuS با استفاده از فرمول شکاف انرژی ($E_g = hc/\lambda$) 2.75 eV برای نمونه سولفید مس که به کمک آب بوتانول ایجاد شده است و برای نمونه ای که به کمک آب سیکلو هگزانول ایجاد شده است 3.20 eV الکترون ولت می باشد که با طیف جذب نوری اندازه گیری شد (λ طول موج، سرعت c و نور h و ثابت پلانک). با این حال، این روش برای محاسبه شکاف انرژی به دلیل وجود لبه های جذب متعددی که در مواد نیمه رسانا رخ می دهد، دقیق نیست. این روش برای محاسبه دقیق مقدار E_g نیز مناسب نیست. نوار باند نوری مخلوط شده از منافذ نمونه CuS به 2.75 و 3.20 eV الکترون ولت از منحنی انرژی شکاف باند محاسبه شد. این روش به طور کلی صحیح و مناسب برای محاسبه مقدار دقیق مواد نیمه هادی (CuS) است. مقدار محاسبه شده هر دو نمونه CuS به عنوان مثال بالاتر از 2.2 eV CuS است، که نشان دهنده اثر نانومتری است و می تواند برای کاربردهای حرارتی استفاده شود.



شکل ۹- طیف جذبی اشعه ماورا بنفش نمونه های CuS با استفاده از حلال های مخلوط مانند (a) آب بوتانول و (b) آب سیکلو هگزانول [۲۷]

طیف نشری نانوساختارهای CuS که توسط آزمایش فوتولومینسانس مشخص شده است در شکل ۱۰ (a-b) نشان داده شده است. نوارهای اشعه ماوراء بنفش در ۳۱۵ و ۳۹۰ نانومتر دیده می شود و نوار هدایت نیز در ۴۷۰ نانومتر مشاهده می گردد که تقریباً با آنچه که مورد انتظار بود و در مورد نانوساختار CuS در تحقیقات دیگر گزارش شده بود مطابقت دارد. پیک های انتشار اشعه ماوراء بنفش به دلیل ترکیب مجدد الکترون و حفره متصل به نیروی برهم کنش کولن به اکسیژن ها نسبت داده می شود... اگر شدت اشعه ماورا بنفش بالا و قله های انتشار قابل مشاهده کم باشد نشانگر کیفیت خوب نانوساختارهای CuS است.

نمونه CuS که به کمک آب سیکلو هگزانول ایجاد شده دارای شدت درخشندگی بیشتر در مقایسه با نمونه CuS به کمک آب بوتانول است. بر اساس گفته های بالا، نمونه CuS به کمک آب سیکلو هگزانول ایجاد می شود از نظر نقص جای خالی گوگرد در مقایسه با نمونه CuS به کمک آب بوتانول بهتر است و می تواند برای کاربردهای گرمایی و نوری مورد استفاده قرار گیرد [۴۲].

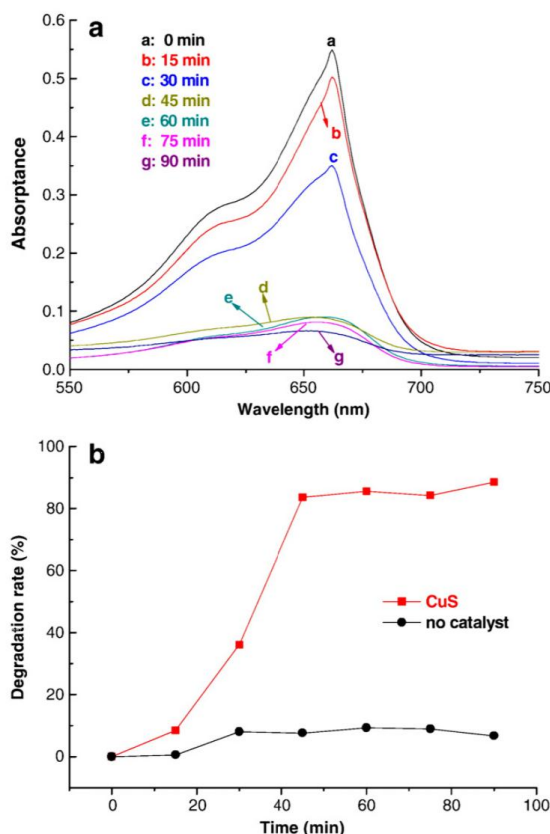


شکل ۱۰- طیف های انتشار نمونه های CuS با استفاده از حلال های مخلوط مانند (a) آب بوتانول و (b) آب سیکلو هگزانول [۲۷]

۳-۲-۲- خواص فوتوکاتالیستی سولفید مس

عملکرد فوتوکاتالیستی CuS در اکسیداسیون رنگ متیلن بلو (MB) در حضور پراکسید هیدروژن انجام شده است و واکنش کاتالیزوری تحت نور طبیعی انجام می شود. طیف UV-Vis برای نشان دادن فعالیت تخریب فوتوکاتالیستی MB استفاده می شود.

بیشترین جذب مشخصه در ۶۶۲ نانومتر MB به عنوان یک پارامتر تحت نظر در طول فرایند تخریب کاتالیزوری استفاده می‌شود. شکل ۱۱ (a) طیف جذب محلولهای آبی MB را که در فواصل مختلف در حضور CuS آزمایش شده است را نشان می‌دهد. بیشترین جذب شدت در ۶۶۲ نانومتر با افزایش زمان به تدریج کاهش می‌یابد، که نشان دهنده تخریب فوتوکاتالیستی MB است. شکل ۱۱ (b) سرعت تخریب MB را در فواصل مختلف نشان می‌دهد. حدود ۹۰٪ MB پس از ۹۰ دقیقه تخریب می‌شود. برای مقایسه، آزمایش مشابهی بدون افزودن CuS انجام داده شده است که مشخص شد بیشترین جذب شدت در ۶۶۲ نانومتر مگابایت تقریباً هیچ تغییری با زمان طولانی ندارد، که نقش حیاتی CuS در تخریب MB را به اثبات می‌رساند [۲۱].



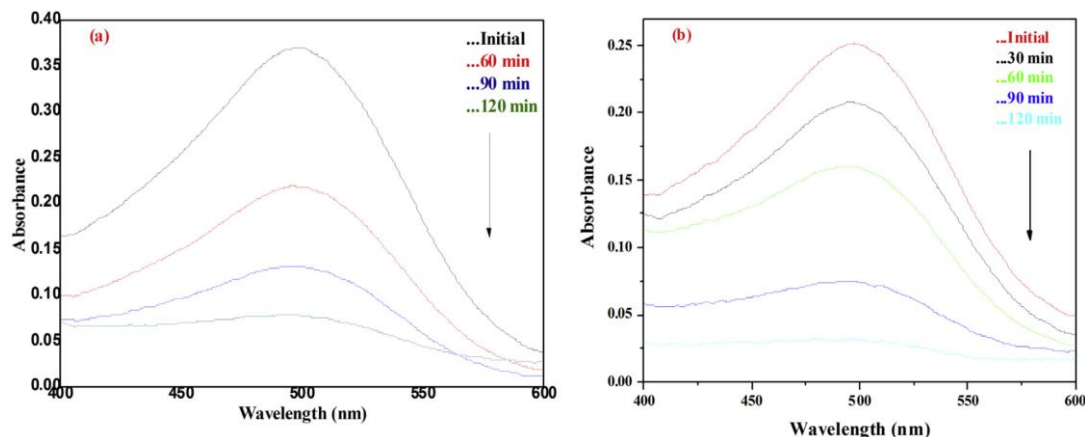
شکل ۱۱- (a) طیف جذب محلول های آبی MB در حضور CuS (b) میزان تخریب MB در فواصل مختلف [۲۱]

ساختارهای CuS دارای نانوپلیتهای بازشونده است که می‌تواند فوتونهای بیشتری را جذب کند تا جفت الکترون-حفره در زیر نور طبیعی تولید کند [۴۴]. و منافذ عمیق و بزرگ باعث می‌شود که ساختارهای نانو ذرات سولفید مس به اندازه کافی در معرض محلول MB قرار بگیرند. علاوه بر این، اندازه نانو صفحات می‌تواند باعث این شود که ترکیب مجدد بدون تشعشع جفت الکترون-حفره کاهش یابد، که به نفع فوتوکاتالیزور MB است. در حال حاضر، به ندرت مطالعات مربوط به خصوصیات فوتوکاتالیستی نانوساختارهای CuS گزارش شده است. دینگ و همکاران [۴۵] خواص فوتوکاتالیستی ساختارهای نانویی گل مانند CuS را بر روی رودامین B گزارش کردند و میزان تخریب آن پس از تابش ۲ ساعته لامپ هالوژن نزدیک به ۹۰ درصد بود.

تخریب فوتوکاتالیستی نانوساختارهای مختلف CuS به کمک حلال های مخلوط با استفاده از رنگ کرومی^۱ (CR) در شکل ۱۲ (a-b) نشان داده شده است. جذب مشخصه رنگ CR در ۴۷۸ نانومتر به عنوان پارامتر کنترل شده برای فرایند تخریب انتخاب شد. رنگ CR یک شاخص اسید باز است که به عنوان یک مدل ساده از مجموعه ای از رنگهای رایج که تا حد زیادی در صنعت استفاده می‌شود، انتخاب شده است. طیف جذب یک محلول آبی رنگ CR در حضور آب-بوتانول و آب-سیکلو هگزانول به نانوذرات CuS تحت قرار گرفتن در معرض نور UV برای مدت زمان های مختلف کمک می‌کند [۴۰, ۴۶]. میکروکره های

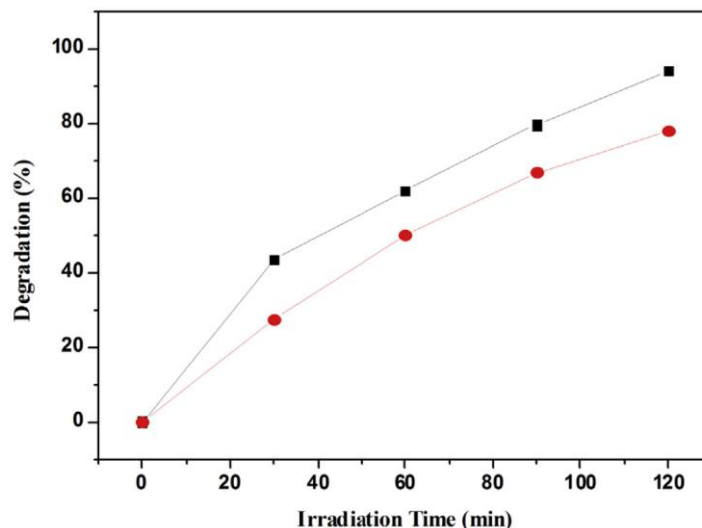
¹ Chromium

ناهمگن با یکپارچگی خوب پخش می شوند. CuS به عنوان جای خالی اکسیژن در بهبود اثرات کاتالیزوری و صنعتی نقش مهمی دارد. محققان در مورد خصوصیات ساختاری نانو CuS با برخی از پیش سازها گزارش‌هایی ارائه داده اند. پیک جذب مربوط به مولکول رنگ CR با افزایش زمان قرار گرفتن به تدریج کاهش می یابد. و همچنین تخریب رنگ CR در آب سیکلو هگزانول شکل زیر نمونه CuS به کمک نمونه بوتانول آب سریعتر است از این رو، نانومواد نمونه CuS همراه با آب سیکلو هگزانول دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به نمونه CuS به کمک آب بوتانول هستند.



شکل ۱۲- تخریب عکس نمونه های CuS با استفاده از حلال های مخلوط مانند (a) آب بوتانول و (b) آب سیکلو هگزانول [۲۷]

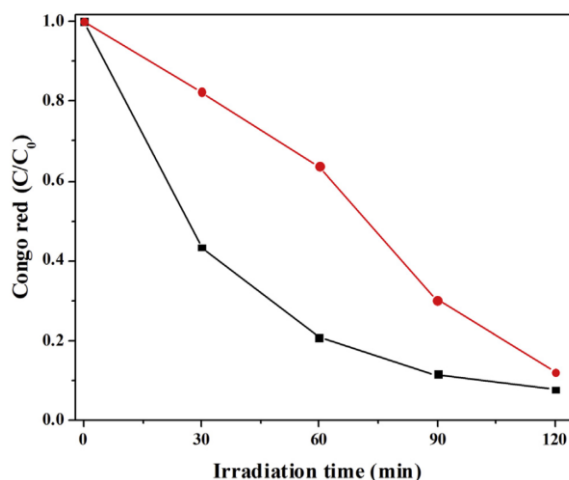
شکل ۱۳ (a-b) درصد تخریب رنگ CR برای کاتالیزورهای CuS را نشان می دهد. اثر فوتوکاتالیستی با استفاده از رابطه $\eta = (1 - C / C_0)$ محاسبه می شود، جایی که C_0 غلظت رنگ قبل از روشنایی و C غلظت رنگ پس از یک زمان تابش خاص می باشد [۴۲، ۴۳]. برای مقایسه کارایی کاتالیزورها، درصد (%) تخریب رنگ CR ۹۴٪ (آب سیکلو هگزانول) و ۷۸٪ (آب-بوتانول) نمونه های CuS دیده می شود. نانوذرات CuS سنتز شده به کمک آب سیکلو هگزان به طور قابل توجهی فعالیت فوتوکاتالیستی دارند، که ممکن است به دلیل افزایش انتقال انرژی باشد. این مطالعه نشان می دهد که CuS به کمک آب سیکلو هگزانول دارای کاتالیست بارگذاری شده بهتری نسبت به سایر مواد است.



شکل ۱۳- درصد (%) تخریب نمونه های CuS با استفاده از حلال های مخلوط مانند (a) آب بوتانول و (b) آب سیکلو هگزانول [۲۷]

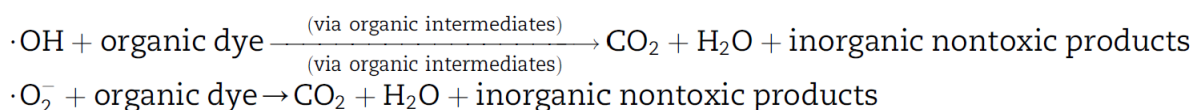
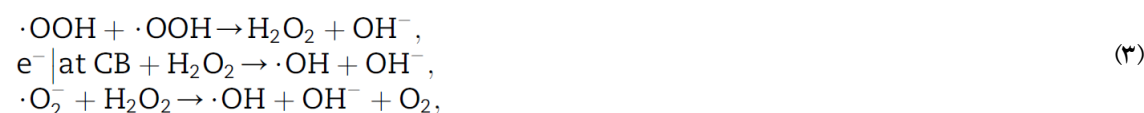
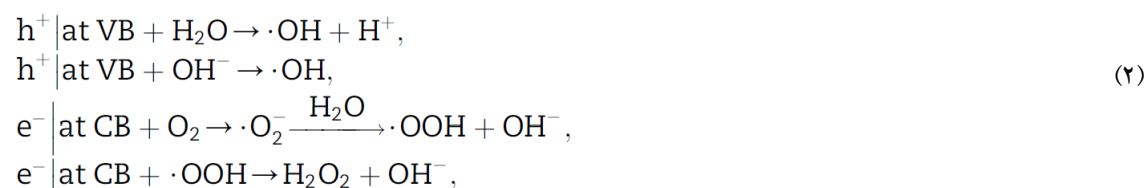
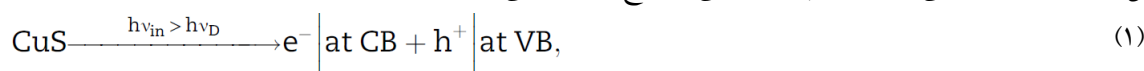
شکل ۱۴ (a-b) کاهش غلظت رنگ CR را در مقابل فواصل زمانی مختلف تابش را برای نمونه های CuS نشان می دهد. هنگامی که یک واکنش فوتوکاتالیستی در یک محیط آبی انجام می شود، حفره ها به طور موثر توسط آب از بین می روند و رادیکال های هیدروکسیل (OH) تولید می شوند. این ذرات سولفید مس گونه های اکسیدان قوی و مناسبی هستند. بنابراین می توانند باعث تخریب

کامل و اکسیداسیون لایه های آلی بشوند. رادیکال ها (حفره ها و هیدروکسیل) به عنوان گونه اکسید کننده مسئول تخریب لایه های آلی می باشند. تبلور بالاتر همراه با سطح مناسب می تواند عملکرد فتوکاتالیستی را بهبود می بخشد. از این رو، تخریب فوتوکاتالیستی رنگ CR می تواند به وسیله نانوذرات CuS به عنوان یک فوتوکاتالیست سولفید نیمه هادی فلزی انجام بشود.

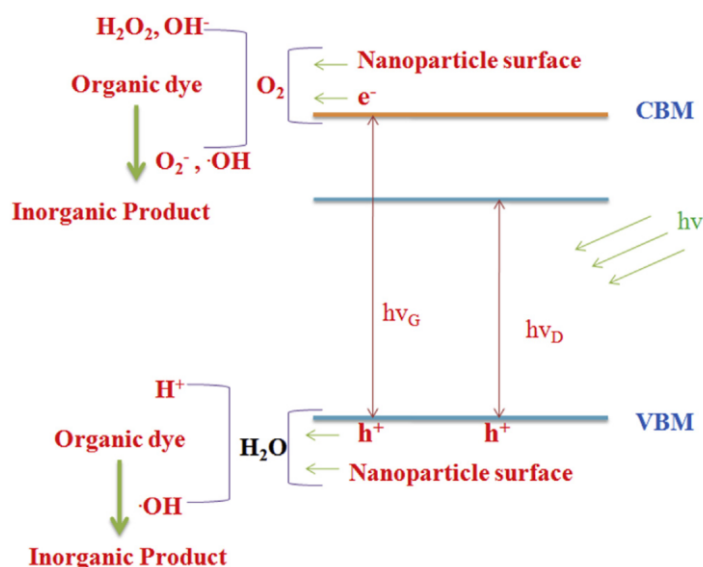


شکل ۱۴- زمان تابش در مقابل تخریب رنگ آلی به وسیله نمونه های CuS با استفاده از حلال های مخلوط مانند (a) آب بوتانول و (b) آب سیکلو هگزانول [۲۷]

کل فرآیند فوتوکاتالیستی برای تخریب رنگ آلی به شرح زیر ارائه می شود:



فوتونهای برخوردی که دارای انرژی بیشتر از انرژی اولیه هستند، باعث ایجاد جفت الکترون-حفره در سطح نانوذره می شوند (معادله (۱))، که در فرآیند فوتوکاتالیستی شرکت می کند زیرا متوقف نمودن مجدد ترکیب با به دام انداختن بار سطوح می تواند منجر به ایجاد نقص بشود [۴۲، ۴۳]. در حقیقت، حفره های باند ظرفیت و الکترونها باند ظرفیت با آب و اکسیژن جذب شده واکنش نشان می دهند و رادیکالهای هیدروکسیل (OH)، رادیکالهای آنیون سوپراکسید (O₂) و همچنین برخی محصولات دیگر مانند OH تولید می کنند. سرانجام رادیکالهایی مانند OOH، H₂O₂ و O₂ معادلات (۲) و (۳) که پتانسیل اکسیداسیون احیا بالایی دارند، رنگ آلی را به H₂O، CO₂ و سایر محصولات غیر سمی غیر آلی تجزیه می کنند (معادله (۴)). نمایش شماتیک سازوکار پیشنهادی در شکل ۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۱۵- مکانیسم تخریب رنگ آلی به وسیله نمونه های CuS با استفاده از حلال های مخلوط [۲۷]

۵- نتیجه گیری

سولفیدهای نیکل و مس به علت ویژگی های منحصر به فرد همچون هادی بودن و مغناطیسی بودن کاربردهای بسیاری دارند از جمله در ابر خازن ها با ظرفیت بالا، کاتد و آند باتری های لیتیم-یون پیشرفته، کاتالیست ها، سنسورها و همچنین از آنها می توان در الکتروود شمارنده سلول های خورشیدی استفاده کرد. همچنین سولفیدهای نیکل و مس به دلیل دارا بودن شکاف انرژی مناسب خاصیت فوتوکاتالیستی مناسبی داشته و می توان از آن برای ازبین بردن آلودگی های آلی و همچنین تصفیه آب استفاده کرد. امروزه فوتوکاتالیست ها توجه بسیاری از محققین را به خاطر نیاز مبرم جامعه جهانی به مشکلات آلودگی آب به خود جلب کرده اند زیرا آلاینده های آلی پتانسیل زیادی در بوجود آوردن انواع سرطان دارند. روش های زیادی برای از بین بردن آلاینده ها بوجود آمده ولی به علت ناکارآمدی هایی همچون بهره وری کم، هزینه زیاد، زمان طولانی و تولید آلاینده ثانویه مورد استفاده قرار نگرفته اند. سولفیدهای نیکل مس را می توان در شکل های مختلف مانند: نانو میله، نانو سوزن، نانو ورق، نانو صفحه و ساختارهای گل مانند و ... سنتز کرد. از روش های سنتز سولفیدهای نیکل و مس می توان به روش های هیدروترمال، سنتز احتراقی محلولی، رسوب شیمیایی بخار و روش های دیگر اشاره کرد.

بررسی تاثیر تخلخل و نقص های موجود در پودرهای سنتز شده و تاثیر آن روی خاصیت فوتوکاتالیستی. استفاده از ترکیب سولفید نیکل مس به عنوان ماده الکتروود ابر خازن.

۶- مراجع

1. C.-H. Lai, M.-Y. Lu, and L.-J. Chen, "Metal sulfide nanostructures: synthesis, properties and applications in energy conversion and storage," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 1, pp. 19-30, 2012.
2. C. Diaz, C. Landolt, A. Vahed, A. Warner, and J. Taylor, "A review of nickel pyrometallurgical operations," *JOM*, vol. 40, no. 9, pp. 28-33, 1988.
3. K. Ravindra, L. Bencs, and R. Van Grieken, "Platinum group elements in the environment and their health risk," *Science of the total environment*, vol. 318, no. 1-3, pp. 1-43, 2004.
4. A. Ryabko, G. Grodinskii, and V. Serebryakov, "Study of the Cu-Cu₂S-NiS-Ni System," *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall*, no. 4, pp. 23-26, 1980.
5. [J. S. Bruwer, "Experimental Investigation of the Phase Relations in the System Cu-Ni-S in the Temperature Range 1200 C to 700 C," *Universiteit van Pretoria*, 1996.
6. K. Byrappa and T. Adshiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Progress in crystal growth and characterization of materials*, vol. 53, no. 2, pp. 117-166, 2007.

7. V. Anikeev, "Hydrothermal synthesis of metal oxide nano- and microparticles in supercritical water," *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 85, no. 3, pp. 377-382, 2011.
8. A. B. Djuricic, Y. Y. Xi, Y. F. Hsu, and W. K. Chan, "Hydrothermal synthesis of nanostructures," *Recent patents on nanotechnology*, vol. 1, no. 2, pp. 121-128, 2007.
9. J. Gou et al., "A high-performance supercapacitor electrode material based on NiS/Ni₃S₄ composite," *Electrochimica Acta*, vol. 229, pp. 299-305, 2017.
10. H. Li et al., "Hydrothermal growth and morphology modification of β -NiS three-dimensional flowerlike architectures," *Crystal growth & design*, vol. 7, no. 9, pp. 1918-1922, 2007.
11. R. M. Almeida and S. Sakka, *Characterization and properties of sol-gel materials and products*. Kluwer Academic Publishers, 2005.
12. F. Tesfaye, D. Lindberg, and P. Taskinen, "The Cu-Ni-S System and Its Significance in Metallurgical Processes," in *EPD Congress 2016*, 2016, pp. 29-37: Springer.
13. Y. Jeong and A. Manthiram, "Synthesis of nickel sulfides in aqueous solutions using sodium dithionite," *Inorganic chemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 73-77, 2001.
14. F. Tao, Y.-Q. Zhao, G.-Q. Zhang, and H.-L. Li, "Electrochemical characterization on cobalt sulfide for electrochemical supercapacitors," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, no. 6, pp. 1282-1287, 2007.
15. A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, and K. V. Manukyan, "Solution combustion synthesis of nanoscale materials," *Chemical reviews*, vol. 116, no. 23, pp. 14493-14586, 2016.
16. S. L. González-Cortés and F. E. Imbert, "Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)," *Applied Catalysis A: General*, vol. 452, pp. 117-131, 2013.
17. A. D. Mani, M. Deepa, N. Xanthopoulos, and C. Subrahmanyam, "Novel one pot stoichiometric synthesis of nickel sulfide nanomaterials as counter electrodes for QDSSCs," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, no. 1-2, pp. 395-402, 2014.
18. S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
19. S. Nandhini and G. Muralidharan, "Facile microwave-hydrothermal synthesis of NiS nanostructures for supercapacitor applications," *Applied Surface Science*, vol. 449, pp. 485-491, 2018.
20. N. H. Idris, M. M. Rahman, S.-L. Chou, J.-Z. Wang, D. Wexler, and H.-K. Liu, "Rapid synthesis of binary α -NiS- β -NiS by microwave autoclave for rechargeable lithium batteries," *Electrochimica acta*, vol. 58, pp. 456-462, 2011.
21. [21] F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, and X. Huang, "Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures," *Powder Technology*, vol. 198, no. 2, pp. 267-274, 2010.
22. L. Gao, E. Wang, S. Lian, Z. Kang, Y. Lan, and D. Wu, "Microemulsion-directed synthesis of different CuS nanocrystals," *Solid State Communications*, vol. 130, no. 5, pp. 309-312, 2004.
23. P. P. Paul, T. B. Rauchfuss, and S. R. Wilson, "General synthesis of metalloid polysulfide complexes from the elements: structures of Sb₂S₁₅₂- and InS₈ (N-MeIm)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 8, pp. 3316-3317, 1993.
24. H. Grijalva, M. Inoue, S. Boggavarapu, and P. Calvert, "Amorphous and crystalline copper sulfides, CuS," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6, no. 7, pp. 1157-1160, 1996.
25. X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, W. He, L. Zhu, and Y. Qian, "Preparation and phase transformation of nanocrystalline copper sulfides (Cu₉S₈, Cu₇S₄ and CuS) at low temperature," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 9, pp. 2193-2196, 2000.
26. Q. Lu, F. Gao, and D. Zhao, "The assembly of semiconductor sulfide nanocrystallites with organic reagents as templates," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 6, p. 741, 2002.
27. C. Ramamoorthy and V. Rajendran, "Synthesis and characterization of CuS nanostructures: Structural, optical, electrochemical and photocatalytic activity by the hydro/solvothermal process," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 42, pp. 26454-26463, 2017.
28. A. Molla, M. Sahu, and S. Hussain, "Synthesis of tunable band gap semiconductor nickel sulphide nanoparticles: Rapid and round the clock degradation of organic dyes," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1-11, 2016.
29. S. Lacombe and N. Keller, "Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011," ed: Springer, 2012.
30. P. Ganguly, C. Byrne, A. Breen, and S. C. Pillai, "Antimicrobial activity of photocatalysts: fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 225, pp. 51-75, 2018.

31. Y. Jazli, S. M. Pourmortazavi, I. Kohsari, M. S. Karimi, and M. Tajdari, "Synthesis, characterization and photocatalytic property of nickel sulfide nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 7, pp. 7192-7199, 2016.
32. P. Hu et al., "Hierarchical layered Ni₃S₂-graphene hybrid composites for efficient photocatalytic reduction of Cr (VI)," *Journal of colloid and interface science*, vol. 496, pp. 254-260, 2017.
33. F. Soofivand, E. Esmaeili, M. Sabet, and M. Salavati-Niasari, "Simple synthesis, characterization and investigation of photocatalytic activity of NiS 2 nanoparticles using new precursors by hydrothermal method," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 1, pp. 858-865, 2018.
34. M. Sadjadi, A. Pourahmad, S. Sohrabnezhad, and K. Zare, "Formation of NiS and CoS semiconductor nanoparticles inside mordenite-type zeolite," *Materials letters*, vol. 61, no. 14-15, pp. 2923-2926, 2007.
35. K. Kaviyarasu, E. Manikandan, P. Paulraj, S. Mohamed, and J. Kennedy, "One dimensional well-aligned CdO nanocrystal by solvothermal method," *Journal of alloys and compounds*, vol. 593, pp. 67-70, 2014.
36. K. Kaviyarasu et al., "Synthesis and characterization studies of NiO nanorods for enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials," *Ceramics International*, vol. 42, no. 7, pp. 8385-8394, 2016.
37. S. Thongtem, C. Wichasilp, and T. Thongtem, "Transient solid-state production of nanostructured CuS flowers," *Materials Letters*, vol. 63, no. 28, pp. 2409-2412, 2009.
38. Y. Ma, J. Hao, H. Liu, W. Shi, and J. Lian, "Facile synthesis clusters of sheet-like Ni₃S₄/CuS nanohybrids with ultrahigh supercapacitor performance," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 282, p. 121088, 2020.
39. Q. Wang et al., "CuS, NiS as co-catalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution over TiO₂," *International journal of hydrogen energy*, vol. 39, no. 25, pp. 13421-13428, 2014.
40. M. Tanveer et al., "Facile synthesis of CuS nanostructures: structural, optical and photocatalytic properties," *Science of Advanced Materials*, vol. 6, no. 12, pp. 2694-2701, 2014.
41. X. Zheng, Y. Dong, and T. Liu, "Simultaneous photodegradation of dyes by NiS/CuS-CdS composites in visible light region," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 598, p. 124854, 2020.
42. H.-J. Kim et al., "Investigation on novel CuS/NiS composite counter electrode for hindering charge recombination in quantum dot sensitized solar cells," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 777, pp. 123-132, 2016.
43. Y. C. Chen, J. B. Shi, C. Wu, C. J. Chen, Y. T. Lin, and P. F. Wu, "Fabrication and optical properties of CuS nanowires by sulfuring method," *Materials Letters*, vol. 62, no. 8-9, pp. 1421-1423, 2008.
44. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chemical reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 69-96, 1995.
45. T.-Y. Ding, M.-S. Wang, S.-P. Guo, G.-C. Guo, and J.-S. Huang, "CuS nanoflowers prepared by a polyol route and their photocatalytic property," *Materials Letters*, vol. 62, no. 30, pp. 4529-4531, 2008.
46. W. Viljoen, "Phase relations in the system Cu-Fe-Ni-S and their application to the slow cooling of PGE matte," *University of Pretoria*, 2006.
47. Forsström, Antti, Pekka Taskinen, and Hannu Johto. "Properties of the liquid miscibility gap in the system Cu-Cu₂S." (2012).
48. Torchanin, Fiseha, Daniel Lindberg, and Pekka Taskinen. "The Cu-Ni-S System and Its Significance in Me
49. Teeriniemi, J., P. Taskinen, and K. Laasonen. "First-principles investigation of the Cu-Ni, Cu-Pd, and Ni-Pd binary alloy systems." *Intermetallics* 57 (2015): 41-50.