



Semnan University

# Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



## Research Article

# Targeted synthesis of adsorptive nanocomposite photocatalyst for conversion of dangerous H<sub>2</sub>S gas to clean fuel

Majid Ghanimati<sup>a,\*</sup>, Mohsen Lashgari<sup>a,\*</sup>, Fabio Montagnaro<sup>b</sup>, Marco Balsamo<sup>b</sup>,  
Masaki Takeguchi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran

<sup>b</sup>Department of Chemical Sciences, University of Naples Federico II, Complesso Universitario di Monte Sant'Angelo, Napoli 80126, Italy

<sup>c</sup>Resrach Center for Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

## PAPER INFO

### Article history:

Received: 26/Aug/2024

Revised: 19/Jan/2025

Accepted: 23/Jan/2025

### Keywords:

Hydrogen sulfide;  
Adsorptive photocatalyst;  
Hydrogen production;  
Semiconducting  
nanocomposite;  
Hydrothermal reduction;  
Cobalt manganese;  
Reduced graphene oxide.

## ABSTRACT

Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), a major issue in the sour oil and gas industries, is a highly corrosive and toxic gas produced on a large scale in these industries. Photocatalytic degradation of H<sub>2</sub>S with the aim of producing fuel is a novel and sustainable approach to solving the problem, supplying clean hydrogen fuel and eliminating this dangerous environmental pollutant. In this photon-based green strategy, the targeted design and easy synthesis of semiconducting energy materials are crucial from an applied standpoint. In this research, without consuming an external reducing agent, the adsorbing rGO/CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite was synthesized through a one-pot hydrothermal route and employed to effectively produce hydrogen gas via photocatalytic splitting of an alkaline H<sub>2</sub>S solution. XRD, FTIR, and Raman analyses showed that graphene oxide (GO) is reduced during the hydrothermal process without the need for a reducing additive. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) investigations confirmed the attachment of the constituent particles of the composite. Bisulfide sorption studies revealed that the nanocomposite photocatalyst has a high capacity for adsorbing the reactant species (13.97 wt.%). BET, UV-Vis, and PL spectroscopic analyses showed that the presence of rGO in the nanocomposite increases the surface area of the photocatalyst, and by enhancing photon absorption and reducing electron-hole recombination, more hydrogen is generated. The rate of hydrogen release was  $5217 \frac{\mu\text{mol H}_2}{\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}}$ , indicating the good performance of the synthesized nanocomposite photocatalyst for pollutant removal and conversion into clean fuel.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.35113.2300>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Assistant Professor of Physical Chemistry. E-mail address: [m.ghanimaty@iasbs.ac.ir](mailto:m.ghanimaty@iasbs.ac.ir)

\*.Corresponding author: Professor of Physical Chemistry. E-mail address: [lashgari@iasbs.ac.ir](mailto:lashgari@iasbs.ac.ir)

**How to cite this article:** Ghanimati, M., Lashgari, M., Montagnaro, F., Balsamo, M. & Takeguchi, M. (2025). Targeted synthesis of adsorptive nanocomposite photocatalyst for conversion of dangerous H<sub>2</sub>S gas to clean fuel. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 69-86. (in Persian)

## سنتز هدفمند فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی جاذب برای تبدیل گاز خطرناک $H_2S$ به

### سوخت پاک

مجید غنیمتی<sup>۱\*</sup>، محسن لشگری<sup>۱\*</sup>، فابیو مونتاگنارو<sup>۲</sup>، مارکو بالسامو<sup>۲</sup>، ماساکی تاکگوچی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، دانشکده شیمی، کد پستی: ۴۵۱۳۷-۶۶۷۳۱

<sup>۲</sup>دانشگاه نیپلز فدریکو II (ایتالیا، ناپولی)، دانشکده علوم شیمیایی، کد پستی: ۸۰۱۲۶

<sup>۳</sup>انستیتو ملی علم مواد (NIMS ژاپن، تسوکوبا)، مرکز پژوهش انرژی و مواد زیست‌محیطی، کد پستی: ۳۰۵-۰۰۴۷

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۶/۰۵	هیدروژن سولفید، معضل اصلی صنایع نفت و گاز ترش، یک گاز خورنده و فوق‌العاده سمی است که در مقیاس وسیع در این صنایع تولید می‌شود. تخریب فوتوکاتالیستی $H_2S$ با هدف تولید سوخت، یک رویکرد جدید و پایدار برای رفع مشکل، تامین سوخت پاک هیدروژن و حذف این آلاینده‌ی خطرناک زیست‌محیطی است. در این راهبرد سبز مبتنی بر فوتون، طراحی هدفمند و سنتز آسان انرژی‌مواد نیم‌رسانا از دیدگاه کاربردی حائز اهمیت است. در این پژوهش، بدون مصرف نمودن کاهنده‌ی شیمیایی خارجی، نانوکامپوزیت جاذب $rGO/CoMn_2O_4$ به روش هیدروترمال و بصورت تک مرحله‌ای سنتز و برای تولید موثر گاز هیدروژن از طریق شکافت فوتوکاتالیستی محلول قلیایی $H_2S$ استفاده شد. آنالیزهای $FTIR$ ، $XRD$ و رامان نشان داد گرافین اکسید بدون نیاز به افزودن کاهنده حین فرایند هیدروترمال کاهش می‌یابد. بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا ( $HRTEM$ ) برقراری اتصال بین ذرات سازنده کامپوزیت را مورد تایید قرار داد. مطالعات جذب بی‌سولفید مشخص نمود فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی از ظرفیت بالای جذب واکنشگر (۱۳/۹۷ درصد وزنی) برخوردار است. آنالیزهای $BET$ ، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی و $PL$ نشان داد حضور $rGO$ در نانوکامپوزیت، سطح فوتوکاتالیست را افزایش داده و با تقویت جذب فوتون و کاهش بازترکیب الکترون-حفره، هیدروژن بیشتری تولید می‌شود. سرعت آزادسازی هیدروژن ۵۲۱۷ میکرومول بر ساعت بر گرم فوتوکاتالیست بدست آمد که بیانگر عملکرد خوب فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی برای حذف آلاینده و تولید سوخت است.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۱۰/۳۰	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۰۴	
<b>کلمات کلیدی:</b>	
هیدروژن سولفید، فوتوکاتالیست جاذب، تولید هیدروژن، نانوکامپوزیت نیم‌رسانا، کبالت منگنات، کاهش هیدروترمال، گرافین اکسید کاهنده.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.35113.2300>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

#### ۱- مقدمه

یکی از اهداف مهم جوامع رسیدن به توسعه پایدار بوده و جهت نیل به این هدف توجه به منابع انرژی کم‌کربن و حفاظت از محیط زیست از اصول مهم به‌شمار می‌رود. انرژی یکی از مهم‌ترین عوامل پیشرفت و توسعه پایدار کشورها است [۱]. روند فعلی مصرف انرژی در جهان، بشر را با دو بحران بزرگ آلودگی محیط زیست و اتمام منابع انرژی روبه‌رو نموده است. راهکار علمی و عملی برای مقابله با این بحران استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر است. در میان انرژی‌های نو، خورشید به‌عنوان منبعی عظیم، پاک و تجدیدپذیر توجهات زیادی را بخود جلب نموده است. تولید هیدروژن از طریق شکافت فوتوکاتالیستی منابع هیدروژنی با

استفاده از مواد نیم‌رسانا و نور خورشید یکی از مهم‌ترین و موثرترین راهکارها جهت بهره‌مندی از منبع رایگان و عظیم انرژی خورشید است [۲-۴]. یکی از مهم‌ترین منابع هیدروژنی،  $H_2S$  است. شکافت هیدروژن سولفید در مقایسه با تجزیه آب، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و از نقطه نظر زیست محیطی نیز این فرایند حائز اهمیت است چرا که ضمن حذف یک آلاینده زیست محیطی سمی و مخرب، سوخت پاک هیدروژنی تولید می‌شود [۵-۶]. فوتوتبدیل  $H_2S$  و تولید هیدروژن نیازمند طراحی و ساخت هدفمند فوتوکاتالیست‌های موثر است. در این ارتباط توجه به معیارهایی نظیر استفاده از مواد ارزان، فراوان و دوستدار محیط زیست جهت ساخت ترکیبات فوتوکاتالیستی کارآمد با بازترکیب پایین، مساحت سطح بالا، توانایی جذب خوب فوتون و واکنش‌گر، و سطوح انرژی مناسب (جهت انجام واکنش‌های ردوکس مورد نظر) با استفاده از روش سنتزی مقرون به صرفه، آسان و با قابلیت افزایش مقیاس ضروری است [۷]. از آنجایی که در واکنش‌های فوتوکاتالیستی هتروژن جذب واکنشگر بر سطح فوتوکاتالیست یکی از مراحل مهم واکنش به‌شمار می‌رود توجه به توانایی جذب سطحی موضوع مهمی است که می‌بایستی در طراحی و سنتز فوتوکاتالیست لحاظ شود [۸-۹]. لازم بذکر است در کاتالیست‌های ناهمگن (هتروژن)، مسمومیت کاتالیست‌های سنتی در جذب‌های قوی واکنشگر، مشکلات بازیافت جاذب و حذف جذب شونده از جمله محدودیت‌های عملیاتی این ترکیبات بشمار می‌روند حال آن‌که فوتوکاتالیست‌های جاذب واکنشگر بدلیل نداشتن مشکل مسمومیت کاتالیست‌های سنتی و بازآرایی فوتوکاتالیست حین انجام فرایند فوتوتبدیل دارای برتری در این زمینه هستند. یکی از نیم‌رساناهای پرکاربرد و مطرح کبالت منگنات ( $CoMn_2O_4$ ) بوده که اجزای سازنده این نیم‌رسانا (کاتیون‌های کبالت و منگنز) دارای برهم‌کنش قوی با ترکیبات سولفیدی هستند و انتظار می‌رود این ترکیب نیز جاذب خوب هیدروژن سولفید باشد [۷ و ۱۰]. از جمله مزایای دیگر این ترکیب نیم‌رسانای نوع p می‌توان به قیمت پایین، غیر سمی بودن، نوار هدایت/ظرفیت با پتانسیل مناسب، شکاف نوری باریک و کارایی خوب در فوتوتخریب آلاینده‌ها، اشاره کرد [۱۱]. با این حال فعالیت فوتوکاتالیستی و بازده این ترکیب به‌دلیل بازترکیب بالای الکترون-حفره‌های فوتوتولید شده (جدایش ضعیف بار) پایین است [۱۲]. ساخت ترکیبات نانوکامپوزیتی از این فوتوکاتالیست می‌تواند ضمن کاهش بازترکیب الکترون/حفره با بهبود معیارهای تاثیرگذار دیگر، بازده فوتوکاتالیست را افزایش دهد [۱۳]. با توجه به موارد بیان شده این نیم‌رسانا می‌تواند بعنوان ترکیب پایه در سنتز هدفمند فوتوکاتالیست‌های جاذب کارآمد نانوکامپوزیتی مورد استفاده قرار گیرد. انتخاب هوشمندانه و هدفمند جز دیگر کامپوزیتی می‌تواند به ساخت و معرفی فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی کارآمد منجر شود. مطالعه متون نشان می‌دهد استفاده از گرافین اکسید کاهیده در ساخت کامپوزیت‌های مختلف موجب افزایش میزان تولید هیدروژن به‌روش فوتوکاتالیستی شده است. در این راستا در سال‌های اخیر ترکیبات کامپوزیتی هم‌چون  $Co-TiO_2-rGO$ ،  $Ru-rGO$ ،  $rGO-d-CN$  و  $MoO_3@rGO$  سنتز شده و برای تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴-۱۷]. بر اساس نتایج این مطالعات گرافین اکسید کاهیده با توجه به ویژگی‌های منحصر بفرد می‌تواند انتخاب مناسبی برای ساخت فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی از ترکیب پایه کبالت منگنات باشد. اضافه

نمودن گرافین اکسید کاهیده به فوتوکاتالیست می‌تواند از طریق افزایش مساحت سطح فوتوکاتالیست و در نتیجه افزایش میزان جذب سطحی واکنشگرها، افزایش جذب فوتون، تسهیل فرایند انتقال بار و کمک به جدایش بهتر الکترون-حفره عملکرد آن را افزایش دهد [۱۸-۱۹]. در کار حاضر بر اساس مطالب بیان شده ترکیب نانوکامپوزیتی مزو متخلخل جاذب  $rGO/CoMn_2O_4$  با کارایی بالا بصورت تک مرحله‌ای به‌روشن سبز و آسان بدون استفاده از کاهنده شیمیایی از گرافین اکسید و کبالت منگنایت سنتز شد و برای تولید هیدروژن از طریق فوتوتخریب محلول حاوی گاز خطرناک  $H_2S$  مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- سنتز فوتوکاتالیست

گرافین اکسید (GO) استفاده شده در این کار به روش اصلاح شده هامر (Modified Hummer's) با کمی تغییرات بر اساس گزارشات قبلی سنتز شد [۲۰]. برای سنتز ترکیبات  $CoMn_2O_4$  و  $rGO/CoMn_2O_4$  از روش هیدروترمال استفاده شد [۷]. بدین منظور برای سنتز ترکیب کبالت منگنایت ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۵ میلی مول کبالت نیترات  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ساخت شرکت فلوکا با درجه خلوص ۹۸٪ و ۱۰ میلی مول منگنز نیترات  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ساخت شرکت فلوکا با درجه خلوص ۹۸٪ تهیه شد سپس همراه با هم‌زدن قطره قطره محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار تا رسیدن به  $pH=11$  به آن اضافه شد. در ادامه مخلوط بدست آمده به اتوکلاو منتقل شده و در دمای ۱۶۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۸ ساعت گرما داده شد. در پایان رسوب بدست آمده پس از چند بار شستشو با آب مقطر در دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی گرافین اکسید احیا شده، به روش مشابه بصورت تک مرحله‌ای و بدون استفاده از کاهنده خارجی در حضور گرافین اکسید انجام شد. بدین منظور مقدار مناسب از گرافین اکسید (۲ درصد وزنی [۲۱]) در ۵۰ میلی لیتر محلول آبی به مدت نیم ساعت توسط حمام امواج صوتی پراکنده (دیسپرس) گردید، سپس به مخلوط بدست آمده، ۵ میلی مول کبالت نیترات و ۱۰ میلی مول منگنز نیترات افزوده و سنتز کامپوزیت به شکل شرح داده شده در قسمت قبل انجام شد.

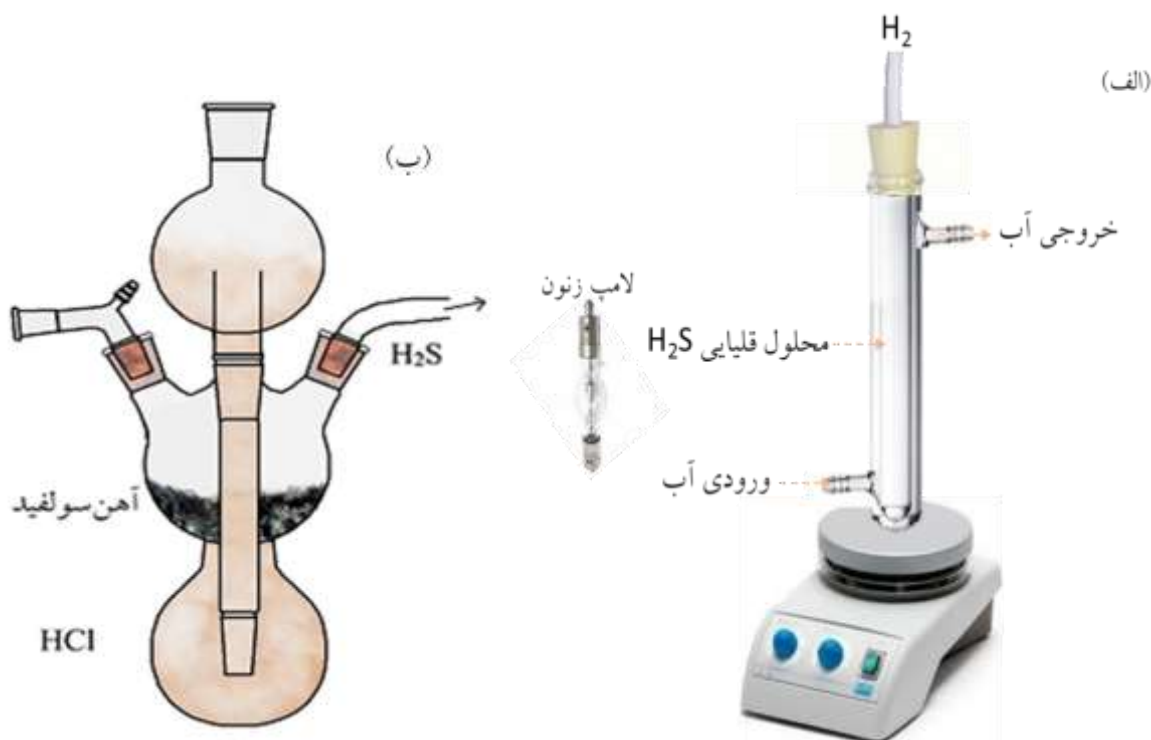
### ۲-۲- روش‌های خصیصه‌یابی فوتوکاتالیست

ساختار بلورشناسی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از فن‌آوری پراش پرتو ایکس توسط دستگاه فیلیپس با پرتو  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1.5\text{\AA}$ ) تعیین گردید. طیف فرابنفش- مرئی بازتاب نفوذی در این کار با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Varian Cary5e ثبت شد. منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن و آزمایشات تخلخل‌سنجی در دمای ۷۷ کلون توسط دستگاه (BELSORB max-BEL) انجام شد. میزان نشر (بازترکیب) نیم‌رساناها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فلئورسانس Cary Eclipse (طول موج تحریک ۳۵۰ نانومتر) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین مورفولوژی و ساختار میکروسکوپی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM; Tecnai F30) بررسی شد. مطالعات طیفسنجی مادون قرمز و طیف-های رامان به ترتیب با استفاده از دستگاه‌های طیف سنج مادون قرمز (FTIR, Bruker Vector-22) و طیفسنج رامان (Raman Takram P50C0R10) با منبع تابش لیزر با طول موج ۵۳۲ نانومتر انجام شد. توانایی فوتوکاتالیست‌های سنتزی در جذب بی‌سولفید با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کربن/سولفور SC-144DR مورد بررسی قرار گرفت [۲۲].

### ۳-۲- فوتوتخریب هیدروژن سولفید و تولید هیدروژن

واکنش فوتو تخریب مشابه با کارهای قبلی گزارش شده درون سل دو جداره دست ساز (حجم ۵۰ میلی‌لیتر؛ قطر درونی ۲/۵ و قطر خارجی ۳/۸ سانتی‌متر) تحت تابش لامپ زنون با شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع انجام شد (شکل ۱ الف ملاحظه شود). محلول واکنش، محلول قلیایی اشباع شده از  $H_2S$  با pH بهینه (۱۱) حاوی ۰/۲ گرم فوتوکاتالیست پودری بود که حین فرایند توسط همزن مغناطیسی بصورت معلق درون محیط قرار داشت. برای تهیه محلول اشباع از هیدروژن سولفید به‌خاطر مسائل ایمنی از مولد کیپ<sup>۱</sup> و واکنش در محل آهن سولفید و هیدروکلریک اسید غلیظ استفاده شد که نمایش شماتیک آن در شکل ۱ ب آورده شده است [۵]. مقدار هیدروژن آزاد شده به روش حجم‌سنجی در هر ده دقیقه یکبار اندازه‌گیری شد [۲۳].



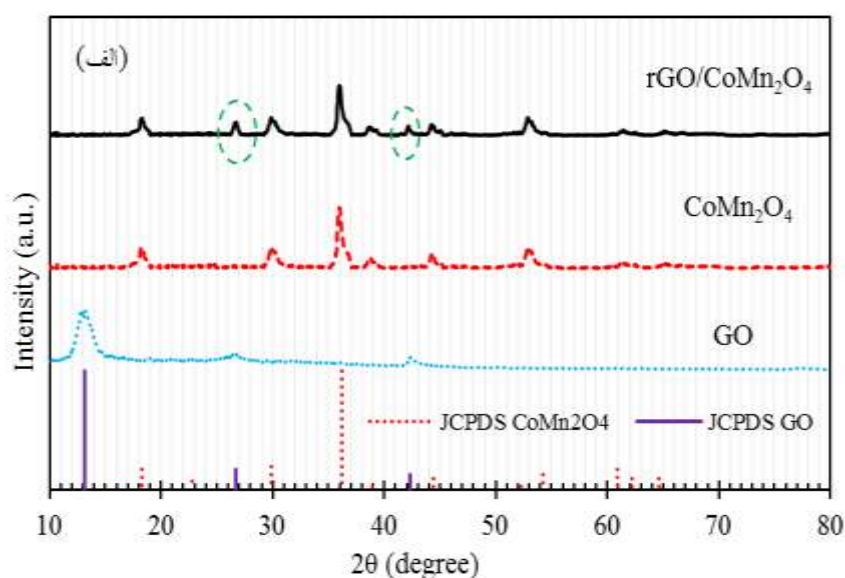
شکل ۱- نمایش شماتیک از واکنشگاه نوری مورد استفاده برای تولید هیدروژن (الف) و مولد کیپ به‌کار رفته برای تهیه گاز هیدروژن سولفید (ب).

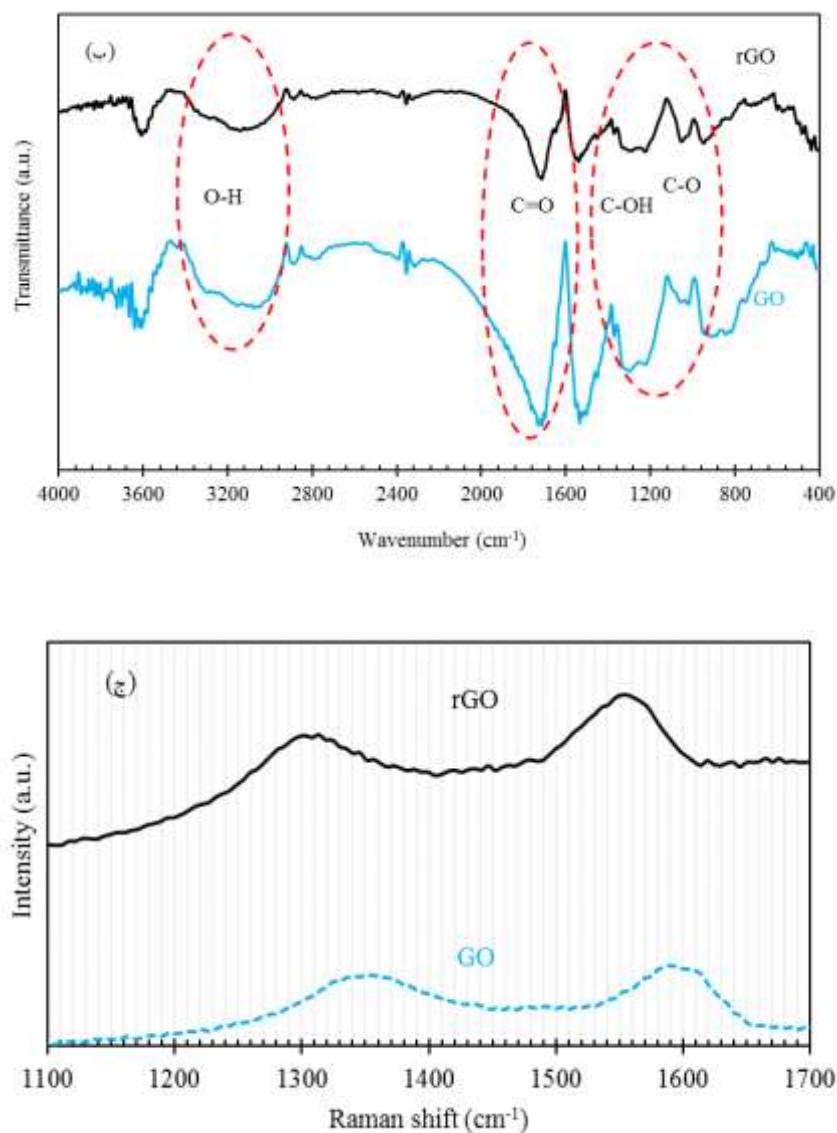
<sup>1</sup> Kipp generator

## ۳- بحث و نتیجه گیری

## ۳-۱- خصیصه یابی فوتوکاتالیست

الگوی پراش پرتو ایکس کبالت منگنایت، گرافین اکسید و ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی گرافین اکسید کاهیده در شکل ۲ الف آورده شده است. پراش‌های مشاهده شده برای  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  با رفرنس JCPDS No. 00-001-1126 و پراش‌های گزارش شده در مقالات مطابقت داشته که نشان‌دهنده‌ی ساختار اسپینل برای این ترکیب است [۱۰ و ۷]. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی rGO نشان می‌دهد علاوه بر وجود پراش‌های مربوط به ترکیب  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  در حین فرایند سنتز، پراش مشخصه گرافین اکسید (۱۲/۵ درجه) ناپدید شده و در عوض دو پراش در حوالی ۲۶/۵ و ۴۲/۵ درجه مشاهده می‌شود که پراش مشخصه rGO است [۲۰ و ۲۴] که این امر گواهی بر سنتز تک مرحله‌ای ترکیب  $\text{rGO/CoMn}_2\text{O}_4$  است. در کنار آنالیز XRD برای اثبات سنتز و کاهش هیدروترمال گرافین اکسید از تکنیک‌های FT-IR و رامان استفاده شد (گرافین اکسید مورد استفاده جهت سنتز ترکیب نانوکامپوزیتی بدون افزودن عوامل کاهنده خارجی تحت شرایط سنتز هیدروترمال قرار گرفت سپس آنالیزهای مذکور بر روی آن انجام شد). نمودارهای مادون قرمز تبدیل فوریه ترکیب نانوکامپوزیتی سنتز شده در کار حاضر در شکل ۲ ب آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد در اثر کاهش GO (حین فرایند هیدروترمال)، شدت پیکهای مربوط به گروه‌های عاملی O-H، C=O و C-O کاهش یافته و این امر تبدیل GO به rGO را حین فرایند هیدروترمال مورد تایید قرار می‌دهد [۲۵-۲۶]. طیف رامان (شکل ۲ ج) نشان می‌دهد دو نوار D و G مربوط به GO، در طیف رامان ترکیب rGO اندکی جابجایی به سمت اعداد موجی کوچکتر داشته که این امر تایید مجددی بر کاهش گرافین اکسید حین فرایند سنتز هیدروترمال است [۲۷].



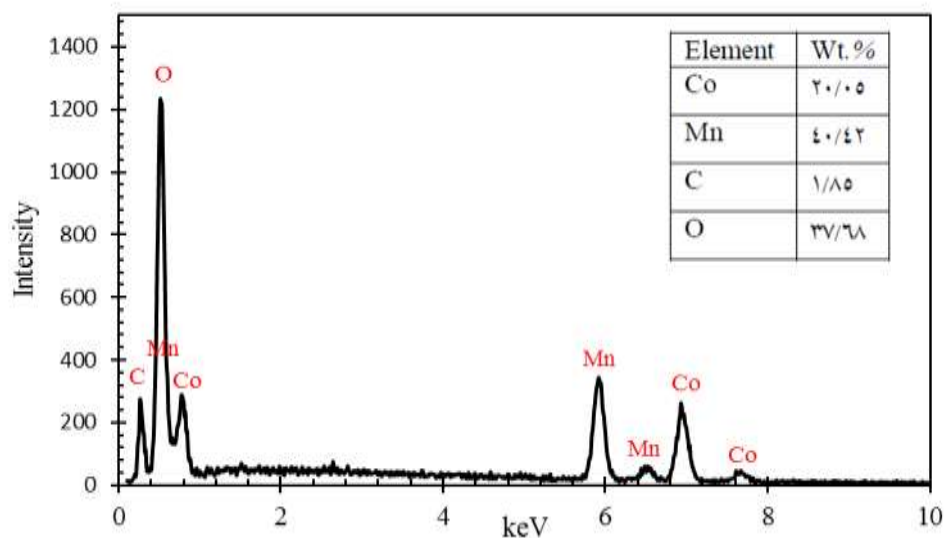


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ترکیبات فوتوکاتالیستی سنتز شده (الف)، طیف‌های IR (ب) و رامان (ج) GO و rGO.

همان طوری که شواهد XRD، IR و رامان نشان می‌دهد حین فرایند سنتز فوتوکاتالیست کامپوزیتی به‌روش هیدروترمال، ترکیب GO به rGO تبدیل می‌شود. در خصوص مکانیسم فرایند تبدیل می‌توان گفت در واقع ترکیب حاصل از خروج اتم‌های اکسیژن از پیش ماده‌ی GO است که در آن فرایند اکسیژن‌زدایی معمولاً بصورت ناکامل/جزئی انجام می‌شود. انجام فرایند اکسیژن‌زدایی تحت شرایط هیدروترمال در واقع یک فرایند آب‌زدایی پروتون/هیدروکسید کاتالیستی بوده که در آن آب فوق گرم/بحرانی در نقش یک محیط کاهنده ملایم<sup>۲</sup> و مولد پروتون/هیدروکسید عمل می‌نماید [۲۸-۲۹].

<sup>2</sup> Mild super-heated/critical reducing medium

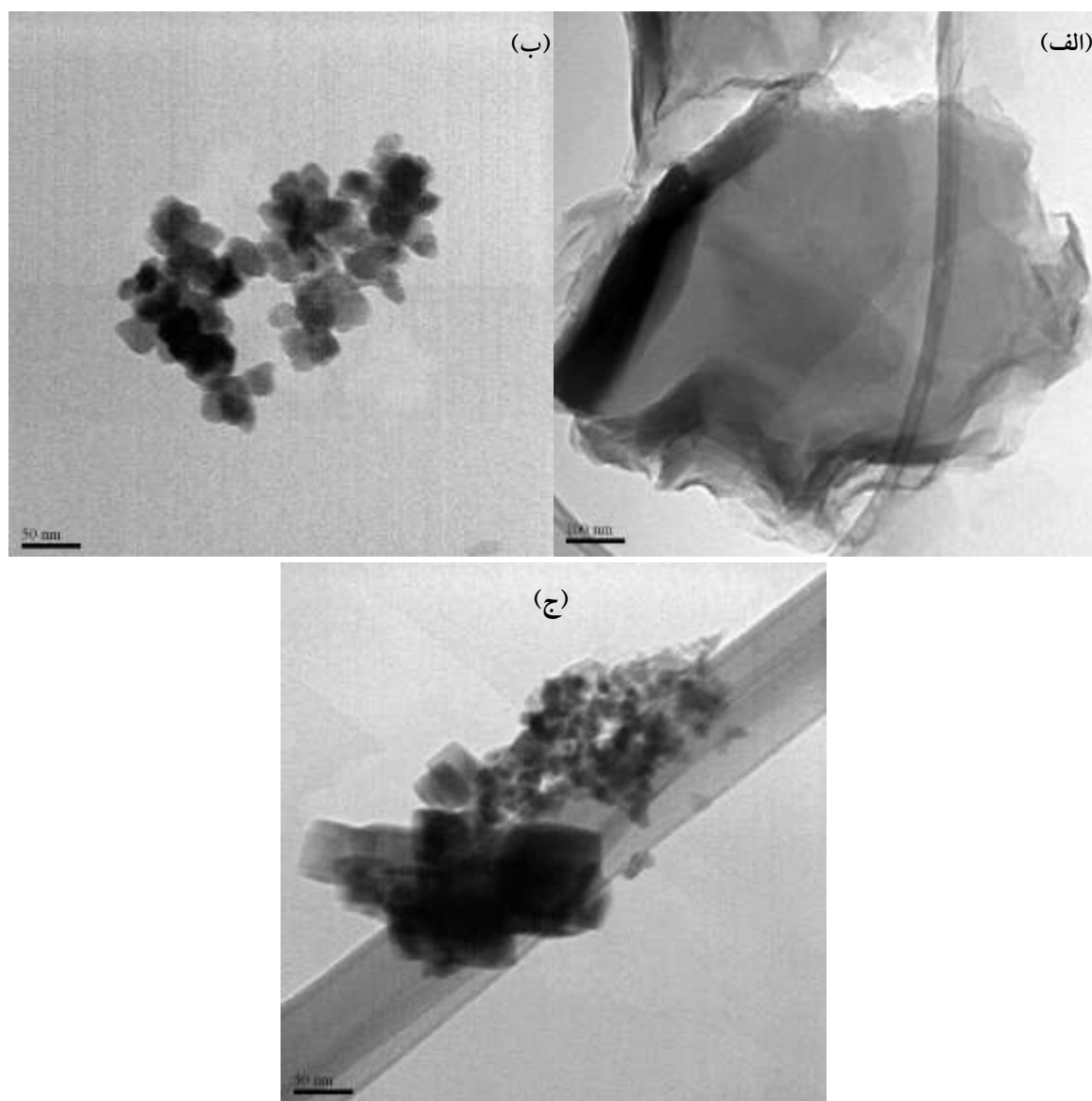
حضور اجزای فوتوکاتالیستی و عناصر سازنده آن‌ها همچنین توسط آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس بر اساس تفکیک انرژی (EDS/EDX) مورد تایید قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- نمودار طیف سنجی اشعه ایکس بر اساس تفکیک انرژی (EDS) فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی گرافن اکسید کاهیده/کبالت منگنات.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ترکیبات  $rGO/CoMn_2O_4$  و ترکیب نانوکامپوزیتی  $rGO/CoMn_2O_4$  سنتز شده از آن‌ها در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود گرافین اکسید کاهیده (شکل ۴ الف) دارای ساختاری متشکل از نانوصفحات مسطح بوده که به صورت لایه لایه بر روی هم قرار گرفته است و ترکیب کبالت منگنات سنتز شده (شکل ۴ ب) از یکسری نانوذرات تشکیل شده است. شکل ۴ ج) نشان می‌دهد ترکیب نانوکامپوزیتی سنتز شده ( $rGO/CoMn_2O_4$ ) دارای مورفولوژی و ساختار هیبریدی متشکل از اجزای سازنده ( $rGO$  و  $CoMn_2O_4$ ) بوده و برقراری اتصال بین نانوصفحات گرافینی و نانوذرات کبالت منگنات در آن به خوبی مشهود است.

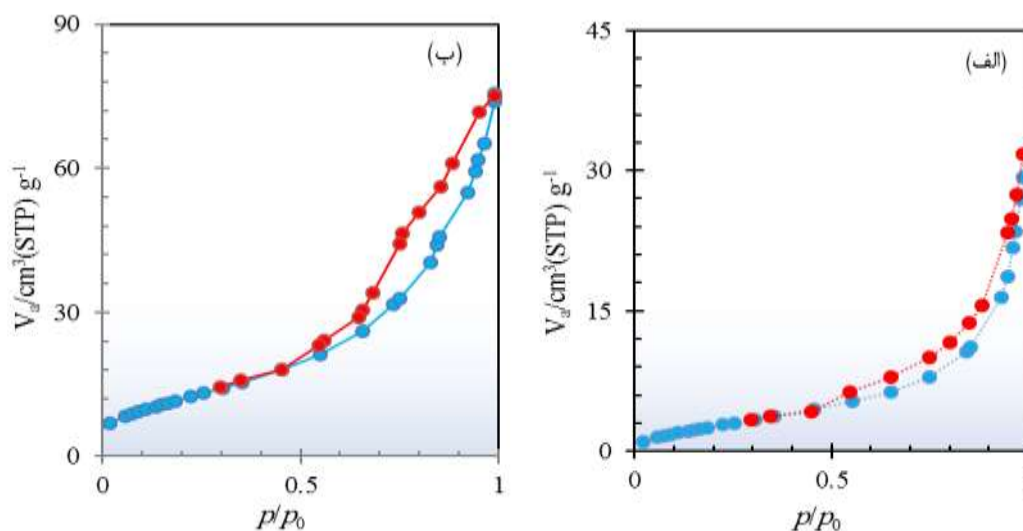




شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) نمونه‌های سنتز شده به روش هیدروترمال الف) گرافین اکسید کاهیده، ب) کبالت منگنیت و ج) نانوکامپوزیت گرافین اکسید کاهیده/کبالت منگنیت.

برای تعیین مساحت سطح و تخلخل فوتوکاتالیست‌های سنتزی، مطالعات BET و تخلخل‌سنجی انجام شد که نتایج آن در شکل ۵ و جدول ۱ آورده شده است. لوب تأخیری مشاهده شده در نمودارهای همدمای جذب/وا جذب و قطر حفرات فوتوکاتالیست سنتزی که در محدوده‌ی ۲ تا ۵۰ نانومتر قرار گرفته است بیانگر آنست که ترکیبات سنتزی بصورت مزومتخلخل هستند [۲۳]. همچنین داده‌های جدول ۱ نشان داد با تشکیل کامپوزیت و اضافه شدن rGO مساحت سطح بیش از ۳ برابر می‌شود. علاوه بر مساحت سطح بالا، شایان ذکر است یک فوتوکاتالیست کارآمد باید از توانایی خوب جذب و اکسیدکننده نیز برخوردار باشد. بررسی‌های ظرفیت جذب بی‌سولفید توسط فوتوکاتالیست (ستون آخر جدول ۱) نشان داد که این ترکیبات فوتوکاتالیستی از توانایی خوب

جذب واکنشگر (بی سولفید) برخوردار بوده و با تشکیل کامپوزیت این توانایی افزایش می‌یابد. بیشترین جذب بی سولفید به ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی گرافین اکسید کاهیده ( $rGO/CoMn_2O_4$ ) مربوط است که دارای بیشترین مساحت سطح می‌باشد.



شکل ۵- همدمای جذب/واجذب (الف)  $CoMn_2O_4$  و (ب)  $rGO/CoMn_2O_4$ .

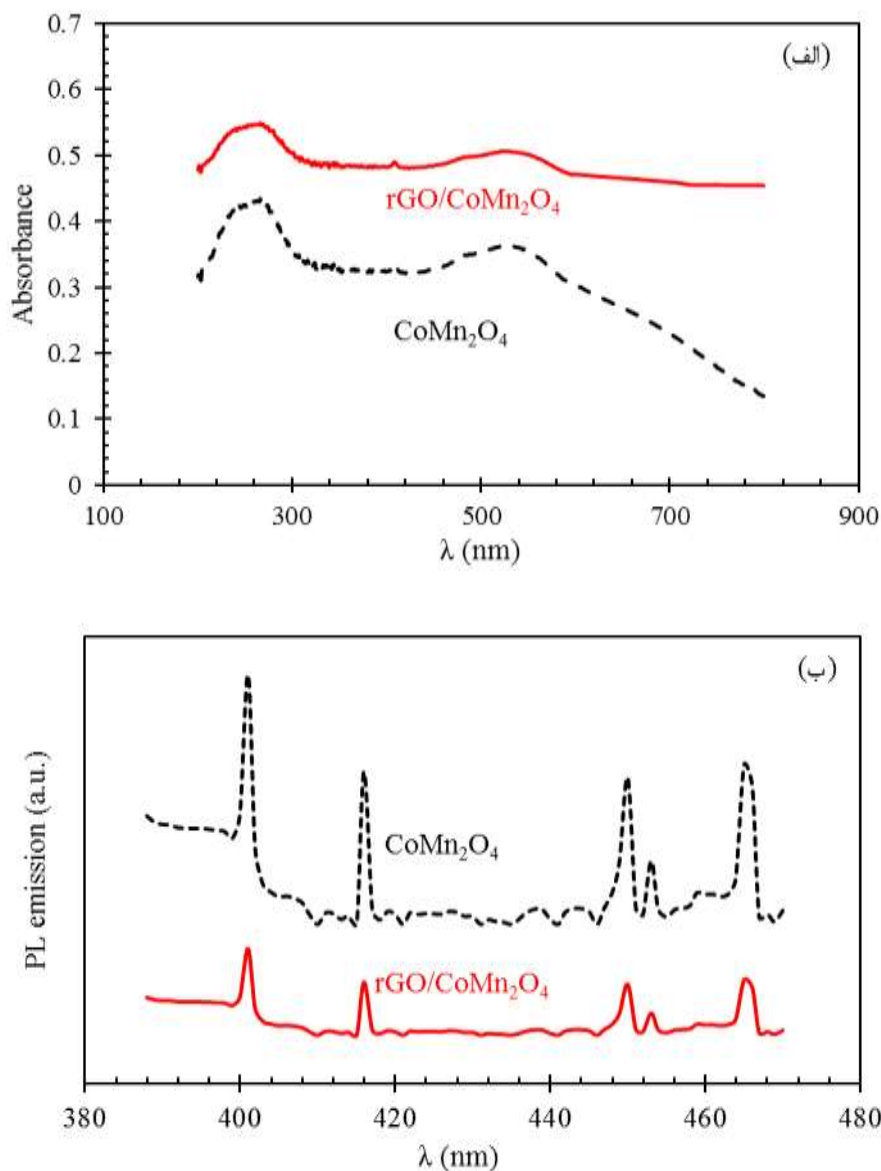
جدول ۱. نتایج آنالیز BET و توانایی جذب بی سولفید فوتوکاتالیست‌های سنتز شده.

فوتوکاتالیست	میانگین قطر حفرات (nm)	مساحت سطح ( $m^2g^{-1}$ )	ظرفیت جذب بی سولفید (wt. %)
$CoMn_2O_4$	۱۷	۱۱/۰۶	۱۲/۸۶
$rGO/CoMn_2O_4$	۱۴	۴۴/۰۴	۱۳/۹۷

در کنار مساحت سطح بزرگ و جذب خوب واکنشگر، یک فوتوکاتالیست مطلوب برای داشتن بازده خوب باید از توانایی جذب بالای فوتون نیز برخوردار باشد. طیف فرابنفش-مرئی فوتوکاتالیست‌های سنتز شده در کار حاضر در شکل ۶ الف آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب  $CoMn_2O_4$  دارای جذب خوب در ناحیه فرابنفش و مرئی بوده و با تشکیل کامپوزیت و افزودن rGO شدت جذب در ناحیه وسیع (فرابنفش و مرئی) افزایش می‌یابد.

علاوه بر جذب قوی فوتون در بخش وسیع از طیف نور فرودی، مساحت سطح بالا، جذب خوب واکنشگر و هزینه پایین و سنتز آسان، یکی دیگر از فاکتورهای مهمی که در سنتز هدفمند یک فوتوکاتالیست می‌بایستی لحاظ گردد، باز ترکیب پایین الکترون-حفره است که این موضوع را می‌توان بصورت کاهش در نشر فوتولومینسانس مشاهده نمود (شکل ۶ ب) [۳۰]. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب  $CoMn_2O_4$  بیشترین میزان نشر فوتولومینسانس (بالاترین میزان باز ترکیب) را دارد. پیک‌های نشر مشاهده شده در حوالی ۴۰۰، ۴۱۶، ۴۵۰، ۴۵۳، ۴۶۵ نانومتر به‌عنوان پیک‌های نشر شناخته شده برای این ترکیب گزارش شده است [۳۱ و ۱۰]. با افزودن گرافین اکسید و ساخت ترکیب نانوکامپوزیتی  $rGO/CoMn_2O_4$  فرایند جدایش بار بهبود یافته

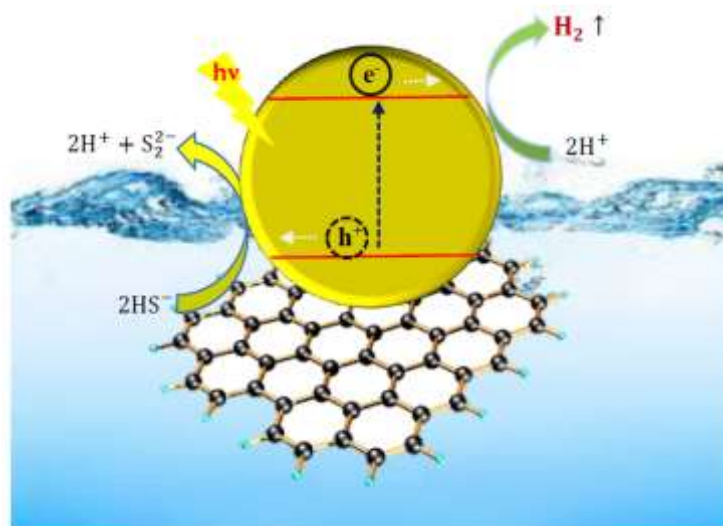
و میزان نشر به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. که این امر می‌تواند در کنار عواملی هم‌چون جذب قوی فوتون در بخش وسیع از طیف نور فرودی، مساحت سطح بالا و جذب خوب واکنشگر باعث افزایش بازده فوتوکاتالیستی گردد [۷].



شکل ۶- طیف‌های فرابنفش-مرئی (الف) و فوتولومینسانس (ب) فوتوکاتالیست‌های (CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و rGO/CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) سنتز شده در کار حاضر.

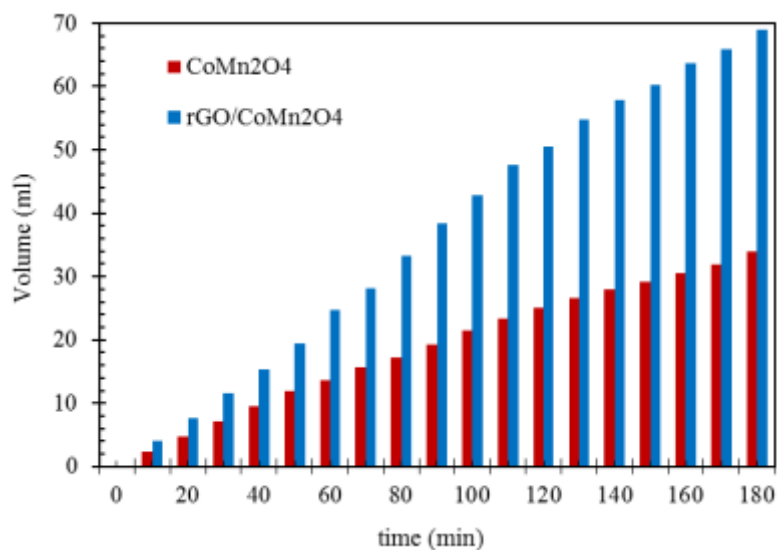
### ۳-۲- عملکرد فوتوکاتالیست در فوتو تبدیل هیدروژن سولفید و تولید هیدروژن

در ارتباط با مکانیسم فوتوتبدیل H<sub>2</sub>S به هیدروژن می‌توان گفت حین فرایند فوتوتخریب محلول حاوی هیدروژن سولفید، با تشکیل زوج الکترون-حفره در اثر تابش فوتون به نیم‌رسانا (SC؛ رابطه ۱)، فرایند اکسایش بی‌سولفید (گونه غالب در pH = ۱؛ رابطه ۲) و کاهش پروتون (رابطه ۳) بر روی سطح فوتوکاتالیست رخ داده که در اثر آن گاز هیدروژن و آنیون دی‌سولفید تشکیل می‌گردد [۵ و ۷]؛ این موضوع بصورت شماتیک در شکل ۷ نمایش داده شده است.



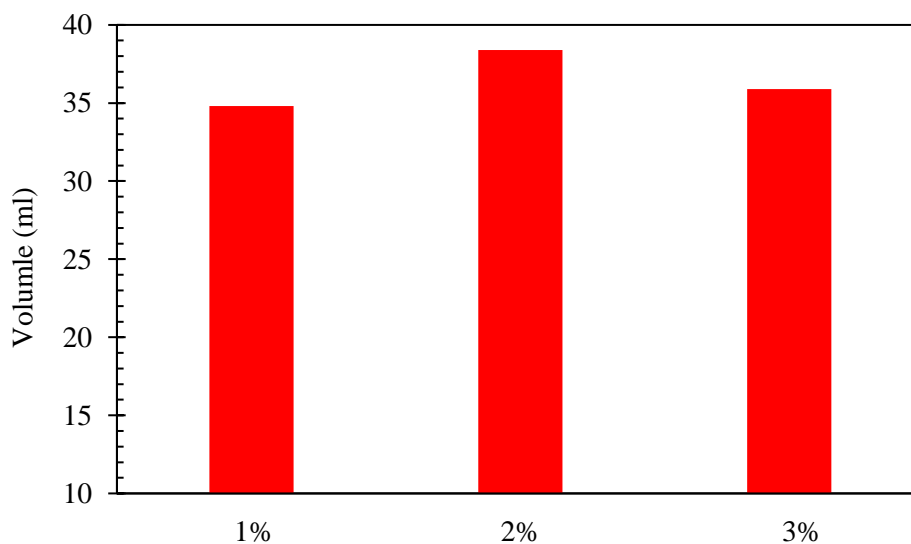
شکل ۷- نمایش شماتیک مکانیسم فوتوتخریب  $H_2S$  و تولید هیدروژن با استفاده از فوتوکاتالیست نانو کامپوزیتی.

میزان هیدروژن آزاد شده از واکنش فوتوتخریب محیط حاوی  $H_2S$  با استفاده از فوتوکاتالیست‌های سنتزی در شکل ۸ آورده شده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد هر دو ترکیب سنتز شده توانایی فوتوشکافت محیط حاوی هیدروژن سولفید را دارا است. سرعت آزادسازی هیدروژن در اثر افزودن گرافین اکسید و سنتز ترکیب نانو کامپوزیتی بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. بهبود توانایی فوتوکاتالیست در اثر اضافه شدن گرافین اکسید احیا شده را می‌توان از طریق افزایش مساحت سطح فوتوکاتالیست، افزایش میزان جذب فوتون و کاهش فرایند بازترکیب الکترون-حفره توجیه نمود. ترکیب  $rGO/CoMn_2O_4$  می‌تواند ضمن جذب میزان بالایی از واکنشگر، فوتون‌های بیشتری را جذب کرده و زوج‌های الکترون-حفره بیشتری ایجاد کند و با بهبود جدایش بین این زوج‌های فوتوتولید شده و استفاده موثر از آن‌ها در واکنش‌های ردوکس میزان هیدروژن بالاتری تولید نماید [۷].



شکل ۸- میزان آزادسازی هیدروژن از طریق فوتوتخریب محلول قلیایی اشباع از H<sub>2</sub>S (به ازای ۰/۲ گرم فوتوکاتالیست و pH=۱۱) در حضور فوتوکاتالیست‌های سنتزی.

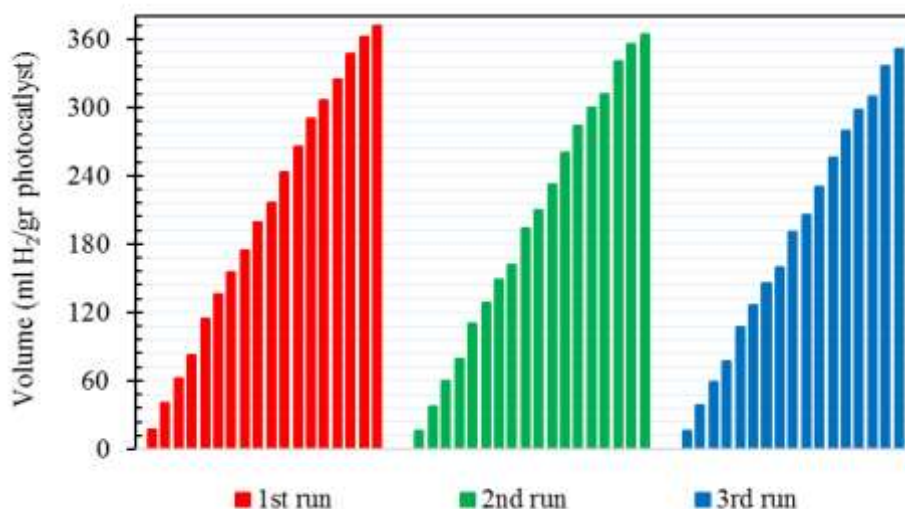
اثر میزان گرافین اکسید بکار رفته برای سنتز ترکیب نانوکامپوزیتی در بازه فوتوکالیستی تولید هیدروژن در مقادیر بالاتر و پایان‌تر از میزان بهینه گزارش شده در مقالات (۲ درصد وزنی) بررسی شد. نتایج این بررسی نشان داد که بالاترین میزان تولید هیدروژن برای ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی ۲ درصد وزنی گرافین اکسید حاصل می‌شود (شکل ۹).



شکل ۹- تاثیر مقدار گرافین اکسید بکار رفته برای سنتز ترکیب نانوکامپوزیتی (برحسب درصد وزنی) در میزان آزادسازی هیدروژن از طریق فوتوتخریب محلول قلیایی اشباع از H<sub>2</sub>S (داده‌ها پس از ۹۰ دقیقه کار فوتوراکتور ثبت شده است).

از آنجایی که یک فوتوکاتالیست کارآمد لازم است در بازه‌های زمانی طولانی‌تر قابل استفاده باشد. آزمایشات پایداری برای ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی rGO انجام شد (شکل ۱۰). بررسی این شکل نشان داد پس از سه چرخه متوالی سه ساعته (۹ ساعت کار

واکنشگاه نوری) توانایی فوتوکاتالیست برای تولید هیدروژن به میزان ناچیزی کاهش می‌یابد که این موضوع نشانگر قابل بازیافت و مقاوم بودن فوتوکاتالیست است.



شکل ۱۰- حجم گاز هیدروژن تولید شده به ازای یک گرم فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی (rGO/CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) طی سه چرخه متوالی سه ساعته (آزمایشات پایداری).

#### ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر با طراحی هدفمند بر اساس استفاده از مواد ارزان و دوستدار محیط زیست، به روش آسان هیدروترمال و بصورت تک مرحله‌ای ترکیب نانوکامپوزیتی جاذب کارآمد مقاوم rGO/CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> سنتز شده و این ترکیب فوتوکاتالیستی برای انجام فرایند فوتوتخریب گاز خطرناک H<sub>2</sub>S و تولید سوخت سبز هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت. آنالیزهای IR، XRD و رامان نشان داد کاهش، گرافین اکسید طی فرایند سنتز هیدروترمال بدون استفاده از کاهنده خارجی انجام می‌شود. تصاویر HRTEM برقراری اتصال بین اجزای سازنده کامپوزیت را مورد تایید قرار داد. افزودن گرافین اکسید و سنتز ترکیب نانوکامپوزیتی حاوی گرافین اکسید احیا شده با افزایش مساحت سطح، ظرفیت جذب بی‌سولفید 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 بهبود داد. میزان تولید هیدروژن برای نانوکامپوزیت حاوی گرافین اکسید کاهیده بعد از یک ساعت کار فوتوراکتور به ازای یک گرم فوتوکاتالیست ۵۲۱۷ میکرومول بدست آمد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم تحقیقات و فناوری انجام شده است.

## ۶- منابع و مآخذ

- [1] Ostergaard, P. A., Duic, N., Noorollahi, Y., & Kalogirou, S. (2022). Renewable energy for sustainable development. *Renewable energy*, 199, 1145-1152.
- [2] Falcone, P. M., Hiete, M., & Sapio, A. (2021). Hydrogen economy and sustainable development goals: Review and policy insights. *Current opinion in green and sustainable chemistry*, 31, 100506.
- [3] Razi, F., & Dincer, I. (2020). A critical evaluation of potential routes of solar hydrogen production for sustainable development. *Journal of Cleaner Production*, 264, 121582.
- [4] Vijayarengan, P., Panchangam, S. C., Stephen, A., Bernatsha, G., Murali, G. K., Loka, S. S., & Ravindran, G. (2024). Highly efficient visible light active iron oxide-based photocatalysts for both hydrogen production and dye degradation. *Scientific Reports*, 14(1), 18299.
- [5] Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2018). Photocatalytic degradation of H<sub>2</sub>S aqueous media using sulfide nanostructured solid-solution solar-energy-materials to produce hydrogen fuel. *Journal of hazardous materials*, 345, 10-17.
- [6] Nailwal, B. C., Salvi, J., Chotalia, P., Goswami, N., Muhmood, L., Kar, S., & Adak, A. K. (2024). Enhanced H<sub>2</sub>S decomposition using membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 70, 251-261.
- [7] Ghanimati, M., Lashgari, M., Diego-Lopez, A., Bosca, F., & Marin, M. L. (2024). Highly effective CNT-based magnetic pn-junction nanocomposite photocatalyst/solar-energy material for hazmat conversion to hydrogen fuel. *Composites Part B: Engineering*, 276, 111367.
- [8] Zaera, F. (2002). Outstanding mechanistic questions in heterogeneous catalysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(16), 4043-4052.
- [9] Bernard, P., Stelmachowski, P., Broś, P., Makowski, W., & Kotarba, A. (2021). Demonstration of the influence of specific surface area on reaction rate in heterogeneous catalysis. *Journal of chemical education*, 98(3), 935-940.
- [10] Ghanimati, M., Lashgari, M., Oulego, P., Giannakis, S. (2025). MWCNT-based environmental nanocomposite photocatalyst and magnetic activity promotion to produce hydrogen fuel using H<sub>2</sub>S. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13, 115636.
- [11] Liu, L., Zuo, L., Li, R., Xi, T., Fan, H., Li, B., & Wang, L. (2023). Novel CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hollow heterostructure cage for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 635, 157646.
- [12] Misra, M., Chowdhury, S. R., & Singh, N. (2020). TiO<sub>2</sub>@ Au@ CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanorods for photo-electrochemical and photocatalytic activity for decomposition of toxic organic compounds and photo reduction of Cr<sup>6+</sup> ion. *Journal of Alloys and Compounds*, 824, 153861.

- [13] Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2019). 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.
- [14] Pinzón, M., Avilés-García, O., De la Osa, A. R., de Lucas-Consuegra, A., Sánchez, P. & Romero, A., (2022). New catalysts based on reduced graphene oxide for hydrogen production from ammonia decomposition. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 25, 100615.
- [15] Moustafa, H. M., Velisoju, V. K., Mohamed, H. O., Obaid, M., Kolubah, P. D., Yao, X., Ghaffour, N. & Castaño, P., (2023). Co-TiO<sub>2</sub> supported on reduced graphene oxide as a highly active and stable photocatalyst for hydrogen generation. *Fuel*, 338, 127232.
- [16] Rahman, M. Z., Maity, P., Mohammed, O. F. & Gascon, J., (2022). Insight into the role of reduced graphene oxide in enhancing photocatalytic hydrogen evolution in disordered carbon nitride. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24, 11213-11221.
- [17] Kangukar, R. S., Walko, P., K, A., Manjanna, J. & Devi, R. N., (2024). Environment friendly synthesis of reduced graphene oxide from spent lithium-ion battery graphite and its nanocomposite with MoO<sub>3</sub> nanorods for photocatalytic hydrogen evolution. *Energy & Fuels*, 38, 22376–22392.
- [18] Ghanimati, M., Lashgari, M., Masaki Takeguchi, M., Montagnaro, F., Balsamo, M., (2025). Highly adsorptive/effective rGO/pn-junction nanocomposite to generate hydrogen fuel using H<sub>2</sub>S: Rational photocatalyst design and magnetic boosting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 105, 1217-1229.
- [19] Han, G. S., Song, Y. H., Jin, Y. U., Lee, J. W., Park, N. G., Kang, B. K., & Jung, H. S. (2015). Reduced graphene oxide/mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocomposite based perovskite solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 7(42), 23521-23526.
- [20] Jo, J., Lee, S., Gim, J., Song, J., Kim, S., Mathew, V., & Kim, J. (2019). Facile synthesis of reduced graphene oxide by modified Hummer's method as anode material for Li-, Na-and K-ion secondary batteries. *Royal Society open science*, 6(4), 181978.
- [21] Zhang, P., Liu, H., & Li, X. (2021). Plasmon-driven engineering in bimetallic CuCo combined with reduced graphene oxide for photocatalytic overall water splitting. *Applied Surface Science*, 559, 149865.
- [22] Balsamo, M., Cimino, S., De Falco, G., Erto, A., & Lisi, L. (2016). ZnO-CuO supported on activated carbon for H<sub>2</sub>S removal at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 304, 399-407.
- [23] Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2015). A highly efficient nanostructured quinary photocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*, 39(4), 516-523.
- [24] Wang, Y., Hu, G., Cao, Y., Peng, Z., & Du, K. (2021). One-pot synthesis of pre-reduced graphene oxide for efficient production of high-quality reduced graphene oxide and its lithium storage application. *Materials Chemistry and Physics*, 265, 124523.



- [25] do Nascimento, J. R., D'Oliveira, M. R., Veiga, A. G., Chagas, C. A., & Schmal, M. (2020). Synthesis of reduced graphene oxide as a support for nano copper and palladium/copper catalysts for selective NO reduction by CO. *ACS omega*, 5(40), 25568-25581.
- [26] Kumar, A., Sadanandhan, A. M., & Jain, S. L. (2019). Silver doped reduced graphene oxide as a promising plasmonic photocatalyst for oxidative coupling of benzylamines under visible light irradiation. *New Journal of Chemistry*, 43(23), 9116-9122.
- [27] Saranya, P. E., & Selladurai, S. (2018). Efficient electrochemical performance of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with rGO nanosheets for electrodes in supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 3326-3339.
- [28] Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L. A. L., Zhong, Y., & Loh, K. P. (2009). Hydrothermal dehydration for the "green" reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950-2956.
- [29] Akiya, N., & Savage, P. E. (2002). Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical reviews*, 102(8), 2725-2750.
- [30] Lashgari, M., & Ghanimati, M. (2019). A new efficient eco-friendly quaternary solid-solution nanoenergy material for photocatalytic hydrogen fuel production from H<sub>2</sub>S aqueous feed. *Chemical Engineering Journal*, 358, 153-159.
- [31] Zhang, L., Yang, C., Xie, Z., & Wang, X. (2018). Cobalt manganese spinel as an effective cocatalyst for photocatalytic water oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 886-894.

