

تبدیل آلاینده خطرناک H_2S به سوخت هیدروژن و عنصر گوگرد با استفاده از کاتالیست نوری بیسموت سولفید

مجید غنیمتی، محسن لشگری*

دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه، زنجان، ایران

چکیده: هیدروژن سولفید یک گاز سمی و گشنده برای موجودات زنده است که در مقیاس وسیع به صورت صنعتی و طبیعی روی کره زمین تولید می‌شود. روش مورد استفاده برای حذف این ترکیب فراوان و خطرناک، فرایند صنعتی کلاوس است که H_2S را به گوگرد تبدیل کرده، فرآورده‌های جانبی زیان‌آور SO_x/NO_x تولید نموده و از سوخت هیدروژن ذخیره شده در ترکیب صرف نظر می‌نماید. تخریب/تبدیل کاتالیست نوری H_2S به سوخت پاک هیدروژن و عنصر ارزشمند گوگرد یک استراتژی نوین، سبز و جایگزین برای روش کلاوس است که می‌تواند به صورت کارآمد برای تبدیل آلاینده خطرناک H_2S به هیدروژن و گوگرد مورد استفاده قرار گیرد. برای این منظور طراحی و سنتز مواد کاتالیست نوری مؤثر، دوست‌دار محیط زیست و ارزان‌قیمت بسیار مورد نیاز است. در این پژوهش، یک ترکیب نیم‌رسانای گوگردی مزوحفره نوع n دارای جذب قوی فوتون در ناحیه‌ی فرابنفش - مرئی به روش ساده‌ی هیدروترمال سنتز شد و به‌طور موفقیت‌آمیز برای انجام واکنش شکافت نوری محیط قلبایی دارای هیدروژن سولفید با هدف تولید هیدروژن و گوگرد به کار رفت. هم‌چنین، پدیده‌ی تبدیل نوری از دیدگاه مکانیسمی تفسیر شد و نمودار انرژی نشان داد کاتالیست نوری سنتز شده (بیسموت سولفید) دارای ساختار نواری مناسب برای کاهش پروتون و اکسایش آنیون بی سولفید است که سرانجام می‌تواند گاز هیدروژن و فرآورده‌ی گوگرد را تولید نماید.

واژه‌های کلیدی: شکافت نوری H_2S ؛ تولید هیدروژن؛ کاتالیست نوری نانوساختار؛ نمودار ساختار نواری؛

حذف آلاینده، Bi_2S_3

KEYWORDS: H_2S photo splitting; Hydrogen production; Nanostructured photocatalyst; Band-structure diagram; Pollutant elimination; Bi_2S_3 .

مقدمه

عامل اصلی باران‌های اسیدی و عامل خوردگی تجهیزات صنایع نفت و گاز به شمار می‌رود [۴]. این آلاینده مضر طی فرایندهای گوناگون طبیعی (شامل فعالیت باکتری‌های کاهنده گوگرد/ سولفات و فعالیت‌های زمین‌گرمایی / آتشفشانی) و مصنوعی (مانند استخراج نفت و گاز، گوگردزایی هیدروژنی^(۱) نفت خام و ...) در حجم گسترده‌ای تولید می‌شود. نفت و گاز ترش به‌عنوان بزرگ‌ترین منبع مولد H_2S

H_2S ترکیبی خورنده، بدبو، آتشگیر، بسیار سمی و خطرناک بوده که به‌عنوان تهدیدی جدی برای صنایع، محیط زیست و حیات موجودات زنده به شمار می‌رود [۱،۲]. این گاز حتی در غلظت‌های بسیار پایین (۱۰ ppm)؛ به‌عنوان آستانه خطر معرفی شده است) به موجودات زنده آسیب زده و در غلظت‌های بالای ۵۰۰ ppm باعث مرگ فوری می‌شود [۳]. هیدروژن سولفید هم‌چنین به‌عنوان

*E-mail: lashgari@iasbs.ac.ir

*عجده دار مکاتبات

(۱) Hydrodesulfurization

گاف نواری باریک (به تقریب $1/3$ الکترون‌ولت)، نوار هدایت با سطح انرژی مناسب و سازگاری با محیط زیست به‌عنوان کاتالیست نوری کارآمد برای تولید هیدروژن، تخریب رنگ و مواد آلی در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۱-۱۳]. این ترکیب همچنین دارای کاربردهای بسیاری همچون استفاده در ساخت سل‌های خورشیدی، حسگرهای گازی^(۳)، استفاده در تصویر برداری با پرتو ایکس^(۴)، ذخیره الکتروشیمیایی هیدروژن، مواد ترموالکتریک و حساسگرها^(۵) است [۱۴، ۱۵].

با توجه به توضیح‌های بالا، در این پژوهش نیم‌رسانای کارآمد، ارزان، فراوان و دوستدار محیط زیست Bi_2S_3 به روش هیدروترمال سنتز شده و برای تبدیل نوری محلول بازی دارای H_2S با هدف تولید هم‌زمان هیدروژن و گوگرد مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

سنتز کاتالیست نوری

برای سنتز ترکیب Bi_2S_3 از روش هیدروترمال بیان شده در مقاله‌ها با اندکی تغییر استفاده شد [۱۶]. بدین منظور برای سنتز ترکیب بیسموت سولفید نخست ۵۰ میلی لیتر محلول دارای ۶ میلی مول از بیسموت نترات ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) ساخت شرکت فلوکا با درجه خلوص ۹۸٪ و ۱۸ میلی مول از تیو استامید (C_2H_5NS) ساخت شرکت شارلو^(۶) با درجه خلوص ۹۸٪ ساخته شد. سپس این محلول درون اتوکلاو به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس گرما داده شد [۱۷]. در ادامه، رسوب به دست آمده پس از چند بار شستشو با آب مقطر به آون منتقل شده و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس (در جو معمولی) به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

روش‌های مشخصه‌یابی کاتالیست نوری

الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب سنتز شده توسط دستگاه فیلیپس با پرتو CuK_{α} ($\lambda=1.5\text{\AA}$) تعیین شد. طیف فرابنفش - مرئی بازتاب نفوذی کاتالیست نوری با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Cary5 در بازه‌ی طول موج‌های ۱۲۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت شد. منحنی جذب و واجذب نیتروژن و آزمایش‌های تخلخل‌سنجی در دمای ۷۷ درجه کلونین توسط دستگاه BELSORB-max (Japan)

به شماررفته که با افزایش تقاضا و کاهش میزان ذخیره‌های نفت و گاز شیرین، تولید آن به طرز چشمگیری در حال افزایش است [۵]. افزون بر تولید H_2S در فرایند پالایش و استخراج، این گاز خطرناک طی فرایندهای متابولیکی توسط باکتری‌های کاهنده گوگرد/ سولفات در پساب‌ها و آب‌های زیرزمینی نیز تولید می‌شود. میزان تولید H_2S همچنین با افزایش مصرف ترکیب‌های آلی‌گوگردی (همچون تیوسولفات‌ها) در کشاورزی و شوینده‌ها رو به افزایش است [۶]. در حال حاضر تنها راه‌حل صنعتی موجود برای تخریب این ماده سمی و استفاده مفید از آن، فرایند کلاوس^(۱) بوده که در فاز گازی و دمای بالا انجام شده و در آن تنها فراورده‌ی گوگرد به دست می‌آید و در مقابل از استخراج سوخت پاک هیدروژنی نهفته در آن چشم‌پوشی شده و این ماده ارزشمند به هدر می‌رود [۷]. همچنین در این فرایند فراورده‌های آلاینده‌ی جانبی نظیر گازهای سمی SO_x و NO_x تولید می‌شود [۸]. از این‌رو ارایه یک روش جایگزین سبز و مناسب با هدف تولید سوخت پاک هیدروژن و عنصر ارزشمند گوگرد (دارای کاربرد فراوان در کشاورزی (کود، قارچ‌کش، کنه‌کش و ...))، صنایع شیمیایی و مولکول‌های زیستی دارای گوگرد، یکی از نیازهای اساسی برای جایگزینی روش کلاوس و استفاده بهینه از ماده سمی هیدروژن سولفید است. فوتوشکافت محیط دارای H_2S روشی کارآمد، مؤثر، اقتصادی و سبز برای این منظور است [۹]. در این روش به دلیل مسائل ایمنی، گاز H_2S نخست در محیط آبی به‌صورت HS^- حل شده [۱۰]، سپس برای انجام فرایند تخریب نوری از راهبرد تبدیل فوتون به بار در حضور ترکیب‌های نیم‌رسانا^(۲) (SC) استفاده می‌شود (معادله (۱)):



لازمه انجام فرایند تخریب زیستی H_2S و تولید هیدروژن و عنصر گوگرد به‌صورت مؤثر، ساخت کاتالیست نوری کارآمد، پایدار، سازگار با محیط زیست و ارزان‌قیمت بوده که در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری در این زمینه انجام شده است [۵]. نیم‌رساناهای سولفیدی به‌دلیل پایداری شیمیایی در محیط‌های دارای H_2S ، جذب خوب فوتون (در مقایسه با ترکیب‌های اکسیدی) و امکان تشکیل پیوند شیمیایی با پروتون [۲]، گزینه کاتالیست نوری مناسبی برای این منظور هستند. Bi_2S_3 یکی از نیم‌رساناهای سولفیدی نوع n بوده که به‌دلیل داشتن

(۱) Claus process

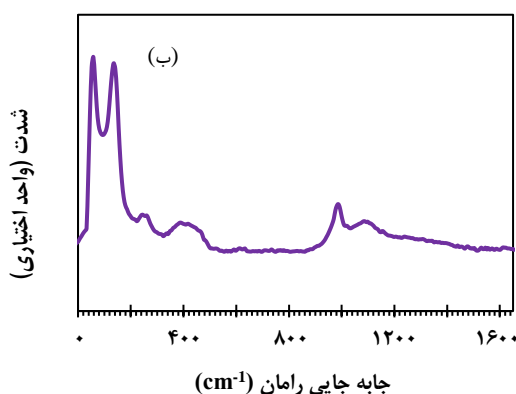
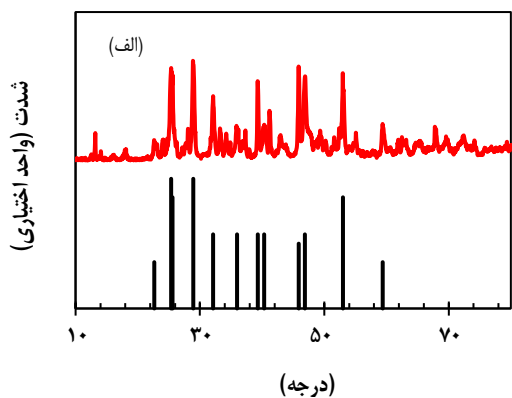
(۲) Semiconductor (SC)

(۳) Gas sensors

(۴) X-ray computed tomography imaging

(۵) Sensitizers

(۶) Scharlau



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس (الف) و طیف رامان (ب) کاتالیست نوری سنتزی.

با استاندارد JCPDS No. 17-0320 مطابقت داشته که این پیک‌ها نشان‌دهنده‌ی ساختار اورتورمبیک برای این ترکیب است [۱۶]. با استفاده از پهنا‌ی پیک در نصف شدت بیشینه و فرمول دبای شرر اندازه ذره‌های ۱۹ نانومتر به صورت تخمینی به دست آمد [۱۷]. طیف رامان ترکیب (شکل ۱ ب) با گزارش‌های پیشین مطابقت داشته و پیک‌های پهن دیده شده در حوالی ۶۴/۶، ۱۳۷/۸، ۲۳۶، ۴۳۲ و $981/4 \text{ cm}^{-1}$ به عنوان پیک‌های مشخصه بیسموت سولفید شناخته شده و سنتز ترکیب را مورد تأیید قرار می‌دهند [۱۳، ۱۸].

همچنین آنالیز طیف سنجی پرتو ایکس بر اساس تفکیک انرژی (EDS) حضور بیسموت و سولفید با نسبت استوکیومتری مولی مورد نظر را نشان داد (شکل ۲). نتیجه‌های این بررسی‌ها سنتز موفق کاتالیست نوری را مورد تأیید قرار می‌دهد.

انجام شد. همچنین ریخت‌شناسی^(۱) و ساختار میکروسکوپی نیم‌رسانای سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (دستگاه Mira3-XMU) بررسی شد. طیف رامان کاتالیست نوری سنتز شده در دمای اتاق با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Guard Rigaku-First با منبع تابش لیزر با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر ثبت شد. برای ترسیم منحنی مات - شاتکی از یک سامانه سه الکترودی شامل صفحه پلاتینی، الکترودی نوری ساخته شده از نیم‌رساناها به روش دکتر بلید [۵] و الکترودی کامل اشباع به ترتیب به عنوان الکترودهای کمکی، کار و مرجع در الکترولیت ۰/۵ مولار سدیم سولفید (pH=۱۱) با استفاده از دستگاه Ivium/Vertex استفاده شد.

آزمون رآکتور نوری

برای انجام فرایند شکافت نوری محلول قلیایی دارای H₂S، به ۵۰ میلی لیتر محلول نیم مولار NaOH گاز H₂S (با رعایت نکات ایمنی کار با گازهای خطرناک) دمیده شد تا محلول از هیدروژن سولفید اشباع شود. از آنجایی که میزان آزادسازی هیدروژن به pH محلول وابسته است و بیش‌ترین میزان آزادسازی گاز طبق گزارش‌های پیشین در pH=۱۱ یعنی pH ای که در آن گونه‌ی بی‌سولفید غالب است رخ می‌دهد [۱۰]، در نتیجه pH محلول یازده تنظیم شد. سپس محلول واکنش به سل دوجداره منتقل شده و ۰/۲ گرم از کاتالیست نوری به آن افزوده شد و همراه هم‌زدن مغناطیسی زیر تابش لامپ زنون با شدت نور فرودی ۱۰۰ میلی وات بر سانتی‌متر مربع قرار داده شد. هیدروژن آزاد شده به روش حجم‌سنجی اندازه‌گیری شد [۱۷]. برای تولید گوگرد، محلول به دست آمده از فرایند فوتوشکافت را پس از جدا کردن کاتالیست نوری از آن با اسید ۱ مولار HCl تیتیر شد. پس از کامل شدن واکنش (رسیدن به pH به تقریب ۵) ذره‌های معلق زرد رنگ (گوگرد) به کمک کاغذ صافی از محلول واکنش جدا شده و به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد. برای اطمینان از فرآورده‌ی گوگرد، ذره‌های زرد رنگ به دست آمده درون حاوان چینی ساییده شد و از آن طیف XRD تهیه شد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی کاتالیست نوری

الگوی پراش پرتو ایکس بیسموت سولفید سنتز شده به همراه پیک‌های مشخصه آن در (شکل ۱ الف) آورده شده است. پیک‌های دیده شده با پیک‌های گزارش شده برای Bi₂S₃

(۱) Morphology

(۲) Energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)

قرارگرفت. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد کاتالیست نوری سنتز شده دارای مساحت سطح $۱۳/۶۶$ متر مربع و قطر متوسط روزنه $۳۶/۵$ نانو متر بوده و از نوع مزوحفره (قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر [۱۹]) است که این موضوع به صورت لوپ تأخیری نیز در نمودارهای هم‌دمای جذبی (شکل ۴) دیده می‌شود.

طیف بازتابی نفوذی کاتالیست نوری سنتز شده به همراه شکاف نواری آن در شکل ۵ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود ترکیب بیسموت سولفید از جذب بالایی در ناحیه گسترده ای از طیف برخوردار است. با استفاده از طیف فرابنفش - مرئی و روش کوبلکا - مونک [۱۷] شکاف نواری $۱/۳۶$ الکترون‌ولت به دست آمد که با مقدار گزارش شده در مقاله‌ها مطابقت دارد [۱۱].

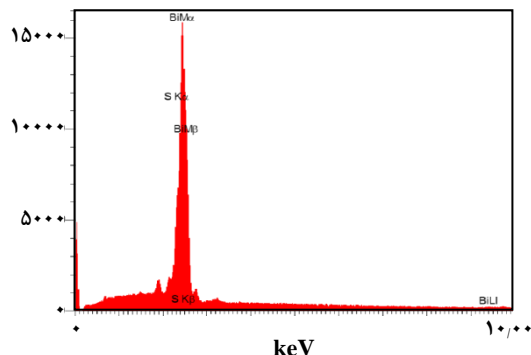
نمودار مات شاتکی کاتالیست نوری سنتز شده در شکل ۶ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود این منحنی دارای شیب مثبت بوده و نشان می‌دهد نیم‌رسانای سنتز شده از نوع n بوده و با استفاده از این نمودار پتانسیل نوار مسطح $-۰/۴۹$ ولت نسبت به الکتروود کالومل اشباع به دست آمد و بر اساس مقدار پتانسیل نوار مسطح پتانسیل نوار هدایت $-۰/۵۹$ ولت محاسبه شد [۲۰].

با استفاده از پتانسیل نوار هدایت و انرژی شکاف نواری کاتالیست نوری (به دست آمده از نمودارهای مات - شاتکی و کوبلکا - مونک) نمودار انرژی برای این ترکیب ترسیم شد (شکل ۷). این نمودار نشان می‌دهد ترکیب سنتزی افزون بر توانایی تولید هیدروژن قادر به اکسایش بی‌سولفید/ سولفید و تبدیل آن به دی‌سولفید (و سرانجام گوگرد) است (نوار ظرفیت مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش بی‌سولفید/ سولفید و نوار هدایت منفی‌تر از پتانسیل احیای پروتون است).

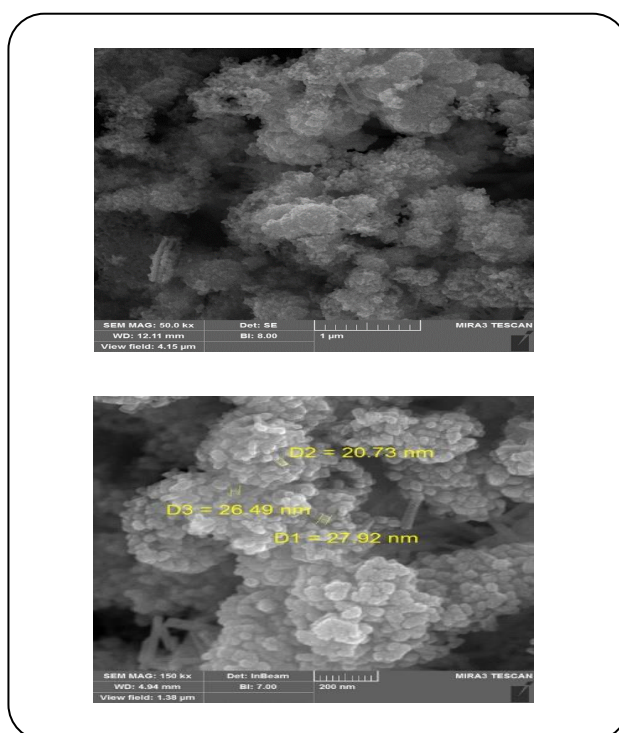
عملکرد کاتالیست نوری در فوتوتبدیل هیدروژن سولفید و تولید

هیدروژن و گوگرد

میزان هیدروژن آزاد شده و گوگرد تولید شده بعد از سه ساعت انجام واکنش شکافت نوری محلول بازی دارای هیدروژن سولفید اشباع، به ترتیب ۴۰ میلی‌لیتر (۱۶۴۰ میکرو مول) و ۴۸ میلی‌گرم به دست آمد. همچنین بازده کوانتومی برای این کاتالیست نوری، طبق دستورالعملی که در گزارش پیشین به طور مفصل آورده شده است، با یک ساعت تابش فوتون با شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتیمتر مربع در طول موج ۳۳۴ نانومتر مربوط به دیود نور گسیل (LED) آبی، مقدار ۱۳ درصد به دست آمد [۵]. راندمان به دست آمده نشان می‌دهد



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



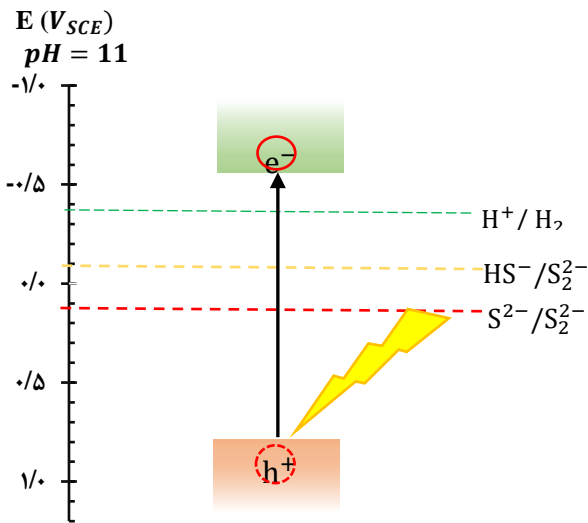
شکل ۳- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM) نمونه سنتزی.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل^(۱) (FESEM) ترکیب Bi_2S_3 سنتز شده در شکل ۳ آورده شده است. بیسموت سولفید سنتز شده در کار حاضر به روش هیدروترمال به صورت مجموعه‌ای از نانوذره‌ها و نانومیله‌ها بود.

ساختار مزومتخلخلی که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) دیده شد نیز توسط آنالیز BET^(۲) مورد تأیید

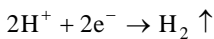
(۱) Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

(۲) Brunauer-Emmett-Teller (BET)

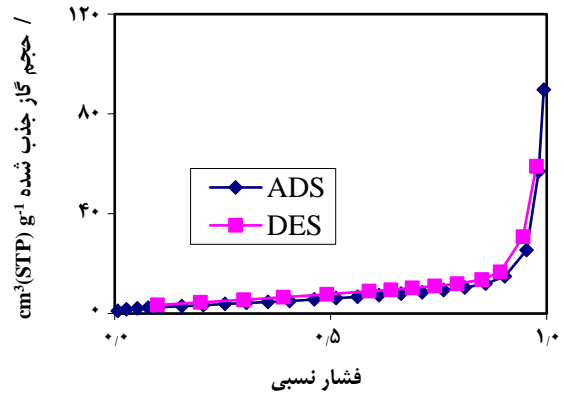


شکل ۷- نمودار انرژی ترسیم شده برای ترکیب Bi₂S₃.

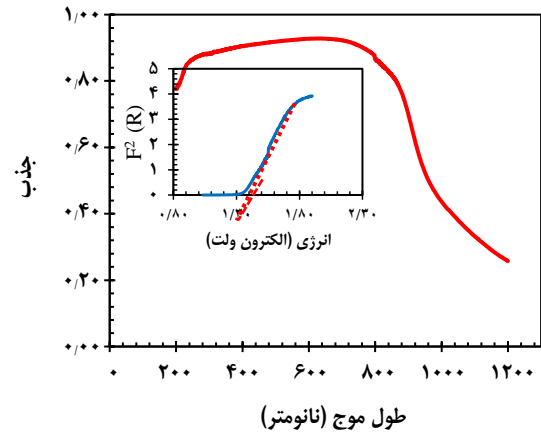
ترکیب بیسموت سولفید توانایی کاتالیست نوری خوبی برای تخریب نوری H₂S داشته و می‌تواند به‌طور مؤثر برای این منظور مورد بهره‌برداری قرار گیرد که این امر با توجه به توانایی جذب بالای فوتون، مساحت سطح بالا و موقعیت مناسب نوار هدایت و ظرفیت این ترکیب قابل پیش‌بینی بود. مکانیسم تولید کاتالیست نوری هیدروژن از H₂S را می‌توان با استفاده از زوج الکترون-روزنه تولید شده در اثر برخورد فوتون با انرژی مناسب به نیم‌رسانا (معادله‌ی (۱)) به شرح زیر نوشت (معادله‌های (۲) و (۳)):



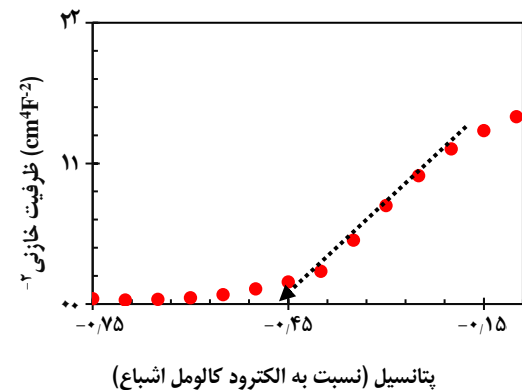
برای تولید گوگرد، محلول دارای دی‌سولفید به دست آمده از سه ساعت واکنش تولید هیدروژن را پس از جدا کردن کاتالیست نوری از آن با اسید تا رسیدن به pH=۵ تیتر شد. در این گونه‌ی دی‌سولفید با پروتون واکنش داده و ذره‌های معلق زرد رنگ گوگرد درون محیط واکنش پدیدار می‌شود [۲۱] (معادله‌ی (۴)):



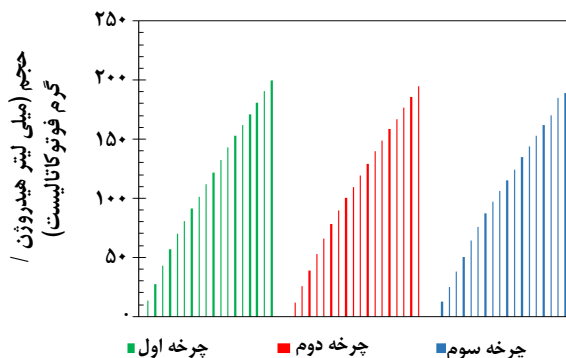
شکل ۴- نمودار جذب-وا جذب نیتروژن نیم‌رسانای Bi₂S₃.



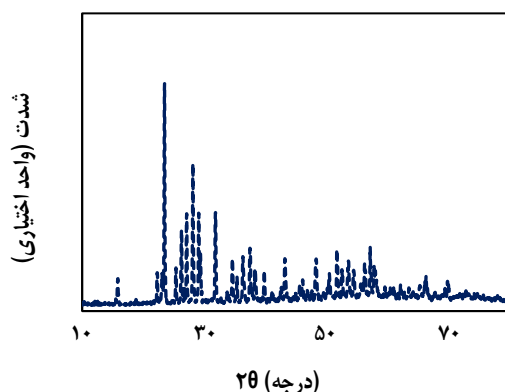
شکل ۵ - طیف فرابنفش-مرئی نمونه سنتز شده و نمودار کولبکا مونک به دست آمده از آن.



شکل ۶ - نمودار مات-شاتکی ترکیب سنتز شده در کار حاضر.



شکل ۹ - حجم گاز هیدروژن تولید شده به ازای یک گرم کاتالیست نوری سنتز شده در سه چرخه متوالی سه ساعته (حجم گاز آزاد شده هر ده دقیقه ثبت و pH محلول واکنش در ۱۱ تنظیم شد).



شکل ۸ - الگوی پراش پرتو ایکس گوگرد به دست آمده از تیتراسیون محلول واکنش فوتوشکافت پس از جدا کردن کاتالیست نوری از آن.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش ترکیب نیم‌رسانای سولفیدی نوع n ارزان قیمت، پایدار و دوست‌دار محیط زیست Bi_2S_3 به روش هیدروترمال سنتز شد و از آن در انجام فرایند شکافت نوری محیط قلیایی دارای H_2S و با هدف تولید هم‌زمان عنصر گوگرد و سوخت هیدروژن با بازده خوب استفاده شد. بررسی‌های XRD (دبای شرر) و آنالیزهای BET و SEM نشان داد ترکیب سنتز شده متشکل از نانوذره‌ها و نانومیله‌ها با اندازه‌های متوسط ۱۸ نانومتر بوده و دارای ساختار مزومتخلخل با مساحت سطح $13/6$ متر مربع بر گرم است. ترسیم ساختار نوار نشان داد کاتالیست نوری مورد استفاده از توانایی لازم برای کاهش پروتون و اکسایش هیدروژن بی‌سولفید (و در نتیجه تولید گوگرد) برخوردار بوده و به دلیل داشتن شکاف نواری باریک و جذب بالای فوتون در ناحیه گسترده‌ای از طیف می‌تواند به‌طور مؤثر برای شکافت نوری هیدروژن سولفید مورد بهره‌برداری قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳۰

الگوی پراش پرتو ایکس ذره‌های جامد زرد رنگ تولید شده در شکل ۸ آورده شده است. پیک‌های دیده شده با پیک‌های گزارش شده برای گوگرد (JCPDS No. ۰۷۳۳-۲۴) مطابقت داشته که این امر نشان‌دهنده‌ی تولید گوگرد است.

همچنین بررسی دقیق مقدارهای هیدروژن و گوگرد به دست آمده از فرایند فوتوتبدیل نشان می‌دهد مقدار (جرم) گوگرد به دست آمده از واکنش فوتوشکافت محیط دارای H_2S با استفاده از کاتالیست نوری سنتزی با مقدار نظری پیش‌بینی شده ($\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$; $1\text{mol H}_2 \sim 1\text{mol S}$) به کمک میزان گاز تولید شده از سازگاری خوبی برخوردار بوده و استوکیومتری ۱:۱ برقرار است. برای بررسی پایداری نوری نیم‌رسانای سنتز شده حجم گاز آزاد شده در سه چرخه متوالی ۳ ساعته برای این نمونه اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های این بررسی‌ها در شکل ۹ آورده شده است. همان‌گونه که این شکل نشان می‌دهد استفاده از کاتالیست نوری در چرخه‌های متوالی کاهش چشمگیری در حجم گاز تولیدی ایجاد نکرده و کاتالیست نوری از پایداری نوری خوبی برخوردار است.

مراجع

- [1] Apte S.K., Garaje S.N., Naik S.D., Waichal R.P., Kale B.B., *Environmentally Benign Enhanced H_2 Production from Abundant Copious Waste H_2S Using Size Tuneable Cubic Bismuth (Bi^0) Quantum Dots GeO_2 Glass Photocatalyst under Solar Light*, *Green Chem.*, **15**: 3459-3467 (2013).

- [2] Dan M., Zhang Q., Yu S., Prakash A., Lin Y., Zhou Y., [Noble-Metal-Free MnS/In₂S₃ Composite as Highly Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for H₂ Production from H₂S](#), *Appl. Catal. B.*, **217**: 530-539 (2017).
- [3] Subramanian E., Baeg J.O., Lee S.M., Moon S.J., Kong K.J., [Nanospheres and Nanorods Structured Fe₂O₃ and Fe_{2-x}Ga_xO₃ Photocatalysts for Visible-Light Mediated \(\$\lambda \geq 420\$ nm\) H₂S Decomposition and H₂ Generation](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 8485-8494 (2009).
- [4] Zhao L., Wang Y., Li X., Wang A., Song C., Hu Y., [Hydrogen Production via Decomposition of Hydrogen Sulfide by Synergy of Non-Thermal Plasma and Semiconductor Catalysis](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**: 14415-14423 (2013).
- [5] Lashgari M., Ghanimati M., [A New Efficient Eco-Friendly Quaternary Solid-Solution Nanoenergy Material for Photocatalytic Hydrogen Fuel Production from H₂S Aqueous Feed](#), *Chem. Eng. J.*, **358**: 153-159 (2019).
- [6] Agrahari G.K., Rawat A., Verma N., Bhattacharya P.K., [Removal of Dissolved H₂S from Wastewater Using Hollow Fiber Membrane Contactor: Experimental and Mathematical Analysis](#), *Desalination*, **314**: 34-42 (2013).
- [7] Preethi V., Kanmani S., [Performance of Four Various Shapes of Photocatalytic Reactors with Respect to Hydrogen and Sulphur Recovery from Sulphide Containing Waste Streams](#), *J. Clean. Prod.*, **133**: 1218-1226 (2016).
- [8] Sassi M., Gupta A.K., [Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High-Temperature Air Combustion \(Hitac\) Technology](#), *Am. J. Environ. Sci.*, **4**: 502-511 (2008).
- [9] Preethi V., Kanmani S., [Performance of Nano Photocatalysts for the Recovery of Hydrogen and Sulphur from Sulphide Containing Wastewater](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**: 3920-3934 (2018).
- [10] Lashgari M., Ghanimati M., [Photocatalytic Degradation of H₂S Aqueous Media Using Sulfide Nanostructured Solid-Solution Solar-Energy-Materials to Produce Hydrogen Fuel](#), *J. Hazard. Mater.*, **345**: 10-17 (2018).
- [11] Liu C., Yang Y., Li W., Li J., Li Y., Chen Q., [A Novel Bi₂S₃ Nanowire @ TiO₂ Nanorod Heterogeneous Nanostructure for Photoelectrochemical Hydrogen Generation](#), *Chem. Eng. J.*, **302**: 717-724 (2016).
- [12] Wu T., Zhou X., Zhang H., Zhong X., [Bi₂S₃ Nanostructures: A New Photocatalyst](#), *Nano Res.*, **3**: 379-386 (2010).
- [13] Kadam S. R., Panmand R.P., Sonawane R.S., Gosavi S.W., Kale B.B., [A Stable Bi₂S₃ Quantum Dot-Glass Nanosystem: Size Tuneable Photocatalytic Hydrogen Production under Solar Light](#), *RSC Advances*, **5**: 58485-58490 (2015).
- [14] Aresti M., Saba M., Piras R., Marongiu D., Mula G., Quochi F., Mura A., Cannas C., Mureddu M., Ardu A., Ennas G., Galzia V., Mattoni A., Musinu A., Bongiovanni G., [Colloidal Bi₂S₃ Nanocrystals: Quantum Size Effects and Midgap States](#), *Adv. Funct. Mater.*, **24**: 3341-3350 (2014).

- [15] Brnechea M., Cao Y., Konstantatos G., [Size and Bandgap Tunability in Bi₂S₃ Colloidal Nanocrystals and its Effect in Solution-Processed Solar Cell](#), *J. Mater. Chem. A*, **3**: 20642-20648 (2015).
- [16] Kim J., Kang M., [High Photocatalytic Hydrogen Production Over the Band Gap-Tuned Urchin-Like Bi₂S₃-Loaded TiO₂ Composites System](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 8249-8256 (2012).
- [17] Lashgari M., Ghanimati M., [A Highly Efficient Nanostructured Quinary Photocatalyst for Hydrogen Production](#), *Int. J. Energy Res.*, **39**: 516-524 (2015).
- [18] Trentelman K., [A Note on the Characterization of Bismuth Black by Raman Microspectroscopy](#), *J. Raman Spectrosc.*, **40**: 585-589 (2009).
- [19] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., "[Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications](#)", Academic Press, San Diego (1999).
- [20] Sato N., "[Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes](#)", 1st ed. Elsevier Science; Amsterdam (1998).
- [21] Linkous C.A., Muradov N.Z., Ramser S.N., [Consideration of Reactor Design for Solar Hydrogen Production from Hydrogen Sulfide Using Semiconductor Particulates](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**: 701-709 (1995).