

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: بررسی اثر کاتالیزوری نانوهیبرید پالادیوم مغناطیسی بر پایه نیتريد کربن گرافیتی در تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی

نویسندگان: راضیه نجات

JCST-2401-1221

شماره مقاله:

۱۴۰۲-۱۰-۲۹

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳-۰۱-۲۵

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۲-۰۱-۲۵

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

Accepted Manuscript

Title: Investigating the catalytic effect of magnetic palladium nano hybrid based on graphite carbon nitride in the degradation of methyl orange dye under visible light irradiation

Authors: Razieh Nejat



To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 18-01-2024

Revises date: 13-04-2024

Accepted date: 13-04-2024

Please cite this article as:

Nejat R. Investigating the catalytic effect of magnetic palladium nano hybrid based on graphite carbon nitride in the degradation of methyl orange dye under visible light irradiation. J Color Sci Tech. (2024): JCST-2401-1221.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.

بررسی اثر کاتالیزوری نانوهیبرید پالادیوم مغناطیسی بر پایه نیتريد کربن گرافیتی در تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی

راضیه نجات

دانشیار، بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران. organochem_nejat@yahoo.com

چکیده: نانوهیبرید مغناطیسی کمپلکس ایمین - پالادیوم بر پایه نیتريد کربن گرافیتی ($(\text{Pd-Im}@Fe_3O_4@g-C_3N_4)$)، (۱، ۱۰-فنانترولین-۲،۹-دی کاربالدئید=Im)، به عنوان یک فتوکاتالیست بسیار فعال و پایدار با رویکردی آسان ساخته و برای تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی به کار برده شد. کاتالیست مذکور با تکنیک‌های TEM، SEM، XRD، FT-IR، DRS و VSM شناسایی شد. طبق نتایج آنالیز TEM، اندازه متوسط نانوذرات پالادیوم بروی اکسید آهن، ۹۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. نتایج حاکی از آن است که فعالیت فتوکاتالیستی نانوهیبرید مذکور در تخریب نوری متیل اورانژ در مقایسه با $g-C_3N_4$ و کمپلکس مغناطیسی پالادیوم بیشتر می‌باشد. تأثیر پارامترهای مختلف مانند زمان، وابستگی تخریب به حضور کاتالیزور و تابش نور، pH و همچنین قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست بر بازده تخریب بررسی شد. نتایج نشان داد که راندمان تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ با غلظت ۲۰ ppm و H_2O_2 ۰/۰۰۶ M در $pH=4$ و دمای $40^\circ C$ تحت تابش نور مرئی بعد از گذشت ۲۰ دقیقه توسط کاتالیست مذکور، ۹۱ درصد می‌باشد.

کلیدواژه: متیل اورانژ، فتوکاتالیست، پالادیوم، نیتريد کربن گرافیتی، مغناطیس.

Investigating the catalytic effect of magnetic palladium nano hybrid based on graphite carbon nitride in the degradation of methyl orange dye under visible light irradiation

Magnetic nano hybrid imine-palladium complex based on graphitic carbon nitride ($(\text{Pd-Im}@Fe_3O_4@g-C_3N_4)$), (Im=1,10-phenanthroline-2,9-dicarbaldehyde), as a highly active and stable photocatalyst is fabricated via a facile approach, and is developed for the degradation of Methyl orange under visible light. The catalyst was identified by techniques XRD, FT-IR, TEM, SEM, DRS and VSM. According to the results of TEM analysis, the average size of palladium/iron oxide nanoparticles is 90-100 nm. The results indicate that the photocatalytic activity of the mentioned nano hybrid in the optical degradation of methyl orange is higher compared to $g-C_3N_4$ and palladium magnetic complex. The influence of reaction parameters such as time, the dependence of degradation on the presence of the catalyst and light irradiation, pH, and also the reusability of the photocatalyst on the degradation yield have been investigated. The results showed that the degradation efficiency of methyl orange with a concentration of 20 ppm and 0.006 M H_2O_2 at $pH = 4$ and a temperature of $40^\circ C$ under visible light irradiation after 20 minutes by the catalyst is 91%.

Keywords: Methyl orange, Photocatalyst, Palladium, $g-C_3N_4$, Magnetism.

امروزه بحران مربوط به مسائل محیط‌زیست و انرژی به دلیل رشد انفجاری جمعیت و صنعتی شدن به یک چالش جدی در سراسر جهان برای بشر تبدیل شده است (۱، ۲). عموماً منابع تولید آلاینده‌های رنگی خطرناک، صنایع نساجی، صنایع مواد غذایی و صنایع شیمیایی می‌باشند. در سال‌های اخیر، فناوری فتوکاتالیستی به دلیل سازگاری با محیط زیست، مصرف انرژی کم و هزینه‌ی پایین، راه حل جدید و امیدوار کننده‌ای برای بحران فوق ارائه می‌دهد (۳ و ۴).

بسیاری از تکنیک‌های شیمیایی و فیزیکی، از جمله لخته‌سازی - انعقاد، تبادل یونی، جذب سطحی، سیستم‌های تخریب فتوکاتالیستی و رسوب شیمیایی، برای حل چالش حذف رنگ از آب آلوده استفاده شده‌اند. در این میان، تخریب مواد رنگی در حضور نور از تکنیک‌های مورد توجه می‌باشد (۵).

با وجود این پیشرفت‌ها، تعداد محدودی از فتوکاتالیست‌ها می‌توانند برای غیرفعال کردن آلاینده‌های میکروبی و رنگی توسط نور استفاده شوند. پژوهش‌ها نشان داده است که عملکرد فتوکاتالیست‌ها تا حد زیادی تحت تأثیر مساحت سطح آن‌ها، جداسازی حامل‌های بار ناشی از نور (۶) و سطح سایت‌های واکنش‌پذیر (۷) قرار می‌گیرد.

ویژگی‌های مذکور نیاز به نسل جدیدی از فتوکاتالیست‌ها با فعالیت بسیار کارآمد و مقرون به صرفه اقتصادی را نشان می‌دهد. تکنیک فتوکاتالیز از زمان کشف "اثر هوندا - فوجی شیما" در تقسیم فتوکاتالیستی آب، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفت. در این راستا نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که نیمه‌هادی‌ها به صورت بالقوه قادر به جذب فوتون با فرکانس‌های معین و ایجاد جفت الکترون-حفره بوده و با تولید رادیکال‌های آزاد فعال، خواص فتوکاتالیستی خوبی را از خود نشان می‌دهند (۸-۱۰).

بررسی‌ها نشان داده است که در راستای حفاظت از محیط‌زیست و تصفیه فاضلاب‌ها با استفاده از فتوکاتالیست‌ها، نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$) و نانوکامپوزیت‌های آن گزینه‌های بسیار خوبی هستند که جهت سنجش و حذف آلاینده‌های سمی مختلف در هوا و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۱). در مقایسه با نیمه‌هادی‌های مبتنی بر فلزات واسطه به عنوان فتوکاتالیست، استفاده از نیمه‌هادی نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$) به دلیل خواص منحصر به فردش یک موضوع داغ امروزی می‌باشد (۱۲).

نیتريد کربن گرافیتی یک نانو ماده‌ی دوبعدی با ساختار لایه‌ای شبیه گرافیت است که سیستم کوانتوم π در ساختار لایه‌ای آن، منجر به پایداری حرارتی و شیمیایی بالا می‌شود و مهمتر از آن، $g-C_3N_4$ دارای یک شکاف باندهی مناسب 2.7 eV است که آن را به یک فتوکاتالیست ایده‌آل در حضور نور مرئی تبدیل می‌کند (۱۳-۱۶) با این حال، $g-C_3N_4$ از نوترکیبی سریع الکترون-حفره و وجود سطح ویژه کوچک رنج می‌برد، که منجر به عملکردهای فتوکاتالیستی رضایت بخشی نمی‌شود (۱۷).

همچنین جداسازی $g-C_3N_4$ ، دغدغه مهم دیگری است که در این رابطه می‌توان به جداسازی مغناطیسی اشاره کرد. جداسازی

مقاله پذیرفته شده

مغناطیسی، برخلاف روش های دیگر مانند فیلتراسیون و سانتریفیوژ، دارای مزایای منحصر به فردی مانند استفاده آسان، مقرون به صرفه بودن و جداسازی سریع است. بنابراین، مشکل بازیافت ذرات $g-C_3N_4$ را می توان با جفت کردن $g-C_3N_4$ با گونه های مغناطیسی حل کرد (۱۸).

همچنین، برخی گزارش ها حاکی از استفاده ی موثر فتوکاتالیست های شامل انواع فلزات نجیب مانند طلا، نقره، پلاتین و پالادیم با $g-C_3N_4$ می باشد (۱۹-۲۲). استفاده از چنین فلزات نجیبی به عنوان یک چاه الکترون، باز ترکیب الکترون - حفره را کاهش می دهند. زیرا الکترون های تهییج شده توسط فوتون نور، تمایل دارند به فلزات نجیب مهاجرت کرده که سطح فرمی پایینتری دارند و این در حالی است که حفره ها در $g-C_3N_4$ باقی می مانند. در میان تمام فلزات نجیب، پالادیوم (Pd) به عنوان جذابترین فلز به دلیل اثر هم افزایی بارز آن با $g-C_3N_4$ برای بهبود عملکرد فتوکاتالیستی، مطرح است (۲۳). استفاده از نانو ذرات Fe_3O_4 علاوه بر تاثیر در بازیافت ساده مغناطیسی $g-C_3N_4$ ، می تواند اثرات مثبت دیگری را نیز ایجاد کنند. نانو ذرات Fe_3O_4 می توانند نقش چاه الکترونی تکمیلی برای الکترون هایی که از نانو صفحات Pd یا نانو صفحات $g-C_3N_4$ منتقل می شوند را بازی کنند (۲۴). در این کار، یک نانوهیبرید پالادیوم مغناطیسی بر روی نیتريد کربن گرافیتی نشانده و به عنوان یک فتوکاتالیست موثر در تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی، بررسی شد. بازده بالا، سرعت بالا و زمان کم واکنش، قابلیت مغناطیسی در بازیافت آسان و غیر سمی بودن کاتالیزور از مهمترین مزایای این کار می باشند.

۲- بخش تجربی

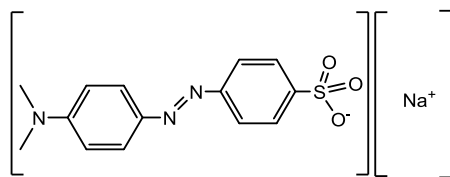
۲-۱- مواد

تمام حلال ها و مواد شیمیایی خریداری شده از شرکت سیگما - آلدريج و مرک، بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. مشخصات ماده رنگزای متیل اورانژ و ساختار شیمیایی آن به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: مشخصات ماده رنگزای متیل اورانژ

Table 1: Specifications of methyl orange dye.

وزن مولکولی	فرمول مولکولی	λ_{max} (nm)	نام شیمیایی
۳۲۷/ ۳۳ g/mol	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	۴۶۰-۴۷۰	متیل اورانژ



شکل ۱) ساختار شیمیایی ماده رنگزای متیل اورانژ

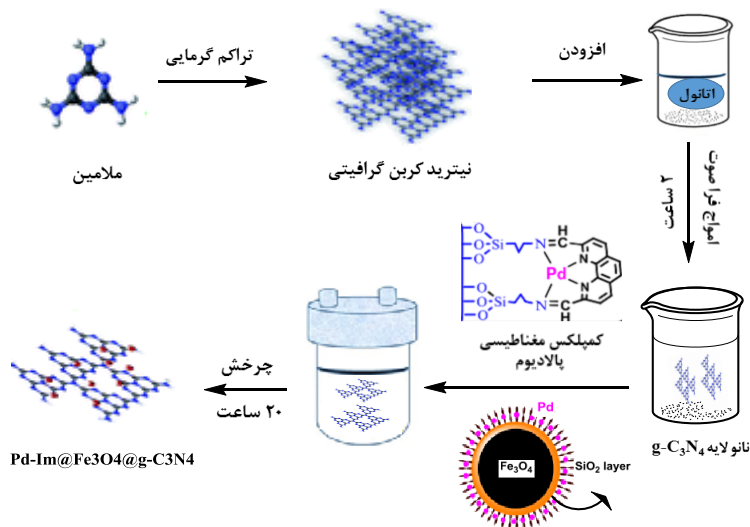
Figure 1. The Chemical structure of methyl orange dye.

۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز کاتالیزور Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄

ابتدا نیتريد کربن گرافیتی (g-C₃N₄) با استفاده از روش تراکم حرارتی ملامین (۲۵) و نانو هیبرید آلی پالادیوم مغناطیسی (Pd-Im@Fe₃O₄) مطابق روش گزارش شده در مقالات قبلی، سنتز شد (۲۶). جهت سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، ۱/۰۸ گرم از FeCl₃·6H₂O و NaAc·3H₂O (۲/۸۸ گرم) در اتیلن گلیکول (۳۰۰ میلی لیتر) به یک فلاسک ۵۰۰ میلی لیتری ته گرد اضافه و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. سپس محلول همگن مایل به زرد حاصل در اتوکلاو فولاد ضد زنگ با پوشش تفلون مهر و موم شد. اتوکلاو به مدت ۸ ساعت تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد گرم شد. پودر سیاه به دست آمده با آب مقطر و اتانول شسته و خشک شد. مرحله بعد شامل سنتز Fe₃O₄@SiO₂ می باشد که نانوذرات Fe₃O₄ (۲ گرم) در مخلوطی از الکل خالص (۱۶۰ میلی لیتر)، آب مقطر (۴۰ میلی لیتر) و NH₄OH (۶ میلی لیتر) به مدت ۱۰ دقیقه معلق شدند. سپس تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS؛ ۶ میلی لیتر) به آرامی اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تحت چرخش قرار گرفت و سپس به مدت ۲۲ ساعت رفلکس شد. در نهایت، جامد با استفاده از آهنربای خارجی جمع آوری شد و با اتانول شسته و در خلاء خشک شد. در مرحله بعدی ۰/۵ گرم از Fe₃O₄@SiO₂ به مخلوطی از الکل و آب مقطر (۳:۲) اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس APTES (۰/۵ میلی لیتر) به آرامی اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت تحت آرگون رفلکس شد. جامد جدا و با تولوئن و کلروفرم شسته شد و در دمای اتاق خشک گردید (Fe₃O₄@SiO₂.NH₂). به منظور تهیه ایمین (Im)، نیم گرم از Fe₃O₄@SiO₂.NH₂ در متانول خشک (۱۵ میلی لیتر) با کمک فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه معلق شد و ۱۰-فنانترویلین-۲،۹-دی کاربالدئید دی اکسیم (۰/۰۱ گرم) در متانول خشک (۱۰ میلی لیتر) اضافه و سپس به مدت ۲۴ ساعت تحت آرگون رفلکس گردید. ماده جامد فیلتر و بعد از شستشو با متانول در خلاء (Im@Fe₃O₄) خشک شد. جهت نشان دادن پالادیوم، Im@Fe₃O₄ (۰/۵ گرم) در متانول خشک (۱۵ میلی لیتر) تعلیق شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس Pd(OAc)₂ (۰/۲۵ گرم) اضافه شد و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در جو آرگون رفلکس شد. جامد با استفاده از آهنربا جدا و با متانول شسته شد و در خلاء (Pd-Im@Fe₃O₄) خشک گردید.

مقاله پذیرفته شده



شکل ۲: طرح شمایی روند ساخت نانو هیبرید Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄.

Figure 2. Schematic representation of the synthesis of Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄ nanohybrid.

۲-۲-۲- مشخصه یابی نمونه ها

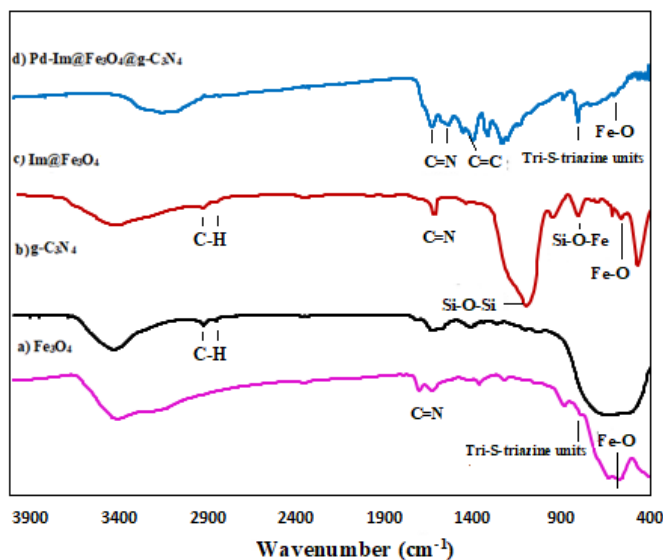
طیف FT-IR در محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ با دستگاه مدل (NICOLET IR100) با استفاده از قرص KBr به دست آمده است. الگوهای XRD در دمای اتاق با پراش سنج فیلیپس X'pert 1710 با استفاده از تابش $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.78897\text{ \AA}$) ثبت شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه از مدل Philips XL-300 و تصویر TEM با دستگاه Philips CM 30 ثبت گردید. طیفسنجی بازتابی (UV/Vis DRS) با استفاده از دستگاه طیفسنجی فرابنفش - مرئی مدل UV-Visible Thermo Scientific Evolution 300/600 با استفاده از دستگاه Philips XL-300 ثبت گردید. نور مرئی توسط یک لامپ ۴۰۰ وات (لامپ بخار جیوه با فشار بالا و $\lambda = 546.8$ نانومتر) فراهم شده است. (USA) به دست آمده است. خواص مغناطیسی Fe_3O_4 و کاتالیست با یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی / مغناطیس سنج نیروی گرادیان متناوب (MDK Co)، ایران، اندازه گیری شد. (www.mdk-magnetic.com)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) از Fe_3O_4 (a)، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (b)، $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$ (c) و $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ (d) در محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). نوار مشخصه Fe-O در حدود 560 cm^{-1} در تمام ترکیبات حاوی Fe_3O_4 ظاهر می شود. قله های اصلی برای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص، واقع در محدوده $1700-1200\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی معمولی هتروسیکل های CN

نسبت داده می شود و نوار مشخصه مهم در 800 cm^{-1} را می توان به ارتعاش تنفسی واحدهای تریازین نسبت داد (b). قله مشخص در 3280 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی واحدهای NH در $\text{g-C}_3\text{N}_4$ است که به طور گسترده گسترش می یابد. شکل (c) نوارهای جذبی را در 1070 ، 975 و 800 cm^{-1} نشان می دهد که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Si-O-Si، Si-OH و Si-O-Fe است که نشان می دهد پوسته SiO_2 واقعاً وجود دارد و بر روی سطوح نانوذرات Fe_3O_4 پوشانده شده است. نوارهای جذبی در 1076 ، 889 و 804 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Si-O-Si، Si-OH و Si-O-Fe است که نشان می دهد پوسته SiO_2 واقعاً وجود دارد و بر روی سطوح نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده است. واکنش بین ذرات حاوی گروه های آمین و ۱،۱۰-فنانترولین-۲،۹ دی کاربالدئید یک پیوند $\text{C}=\text{N}$ را تشکیل می دهد و تشکیل این پیوند از طیف FT-IR با باند جذب در 1612 cm^{-1} مشخص می شود. نوارها در محدوده $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ با ارتعاش کششی پیوندهای C-H گروه های متیلن مطابقت دارند که نشان دهنده پیوند موفقیت آمیز گروه های آلی به سیلیس است. در طیف کاتالیزور قفل موجود در 1400 ، 1426 ، 1541 و 1624 cm^{-1} به ترتیب به باندهای $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}=\text{C}$ ترکیب اختصاص داده می شوند.



شکل ۳. تصاویر FT-IR از (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، (c) $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$ و (d) $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$.

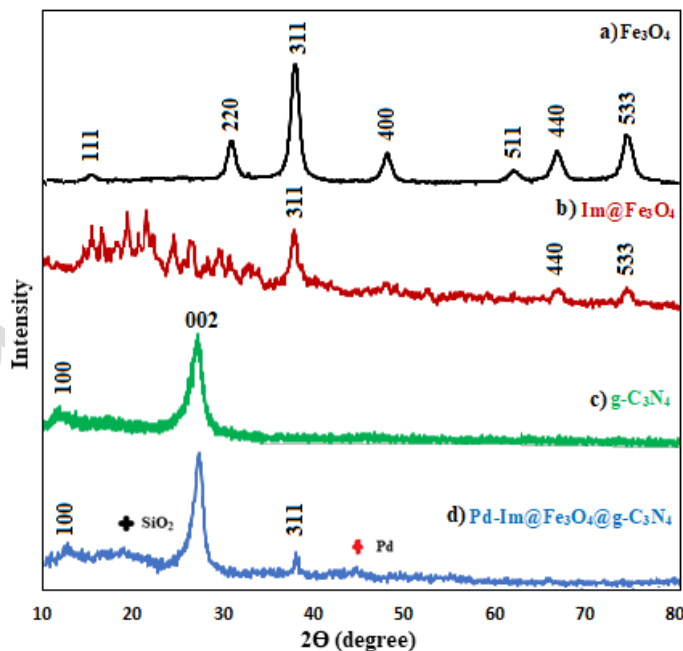
Figure 3. The FT-IR spectrum of (a) Fe_3O_4 (b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (c) $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$ and (d) $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$.

۳-۲- تحلیل الگوهای آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس (XRD)

آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مربوط به ترکیب Fe_3O_4 در شکل ۴a با فاز مکعبی استاندارد Fe_3O_4 منطبق می باشد (JCPDS 65-3107). در شکل 4b، قله های پراش در $13/0$ و $27/2$ درجه به ترتیب مربوط به بازتاب صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) در ترکیب $\text{g-C}_3\text{N}_4$

مقاله پذیرفته شده

می‌باشند که با شماره کارت (JCPDS 65-3107) مطابقت می‌کند [۳۷، ۳۸]. در الگوی XRD مربوط به ترکیب $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$ ، شکل 4c، قله موجود در گستره در $\theta = 20-28^\circ$ ، مربوط به سیلیس آمورف و گروه‌های آلی می‌باشند و همچنین پیک‌های مشخصه Fe_3O_4 کاملاً مشهود هستند. در شکل 4d، الگوی پراش XRD مربوط به کاتالیزور $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ نشان‌دهنده شدت قابل‌قبول در صفحه (۱۰۰) و موید وجود ساختاری شبیه گرافیت در $\text{g-C}_3\text{N}_4$ می‌باشد. همچنین پیک مشخصه در صفحه (۳۱۱) مربوط به Fe_3O_4 است. پیک موجود در $46/1^\circ$ درجه به بازتاب صفحه (۱۱۱) در Pd مربوط بوده که حاکی از تثبیت موفقیت‌آمیز نانوذرات Pd در کاتالیست است. در این الگو شدت پیک‌های پراش مربوط به پالادیوم و Fe_3O_4 بسیار ضعیف هستند، زیرا مقدار نانوذرات Pd و ذرات مغناطیسی نسبت به حامل اصلی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ بسیار کم است. حضور قله پراش قوی در الگوی XRD از کاتالیزور در $27/2^\circ$ درجه نشان‌دهنده چیدمان بین لایه‌ای مربوط به سیستم‌های آروماتیک می‌باشد. بنابراین الگوی مربوط به $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ هم قله‌های پراش مرسوم در نانو هیبرید پالادیوم مغناطیسی و هم قله‌های پراش $\text{g-C}_3\text{N}_4$ را نشان می‌دهد و بیانگر آن است که کمپلکس Pd- $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$ روی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به خوبی بارگذاری شده است.



شکل ۴. الگوهای پراش پرتوی اشعه X (XRD) از (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$ ، (c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و (d) $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

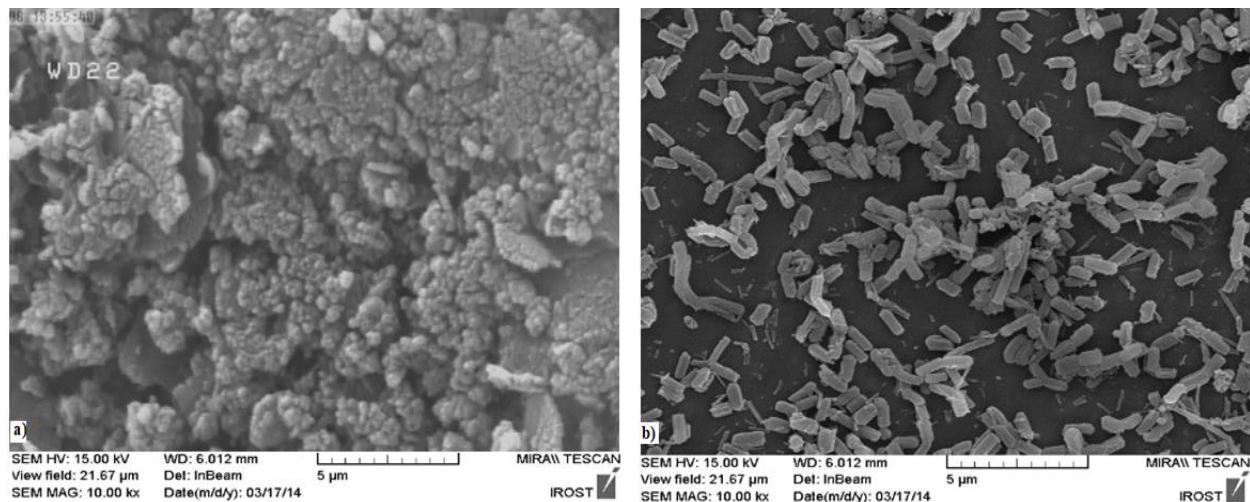
Figure 4. XRD of (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$ (c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and (d) $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

۳-۳- تحلیل نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

ریخت‌شناسی و ویژگی‌های ساختاری نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و نانو هیبرید مغناطیسی $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با استفاده از

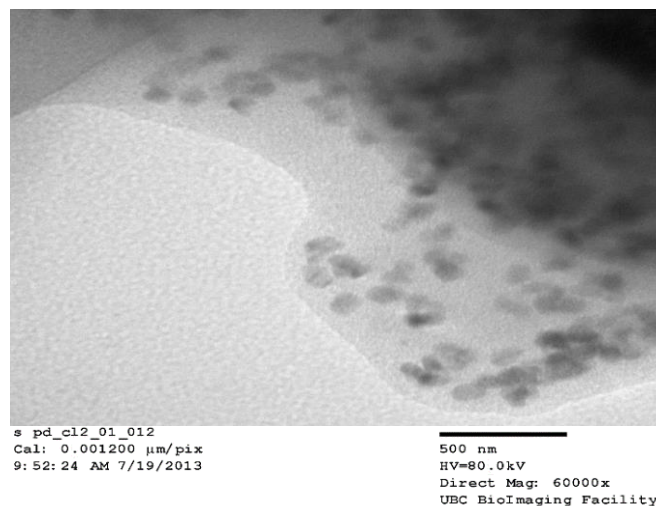
مقاله پذیرفته شده

میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵a مربوط به کاتالیزور مغناطیسی می‌باشد. شکل ۵b مربوط به نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 بوده که یک ساختار میله مانند در تصاویر SEM نشان داد. این ساختار به دلیل تحرک الکترون بالا برای فتو کاتالیز مناسب است و همان طور که در شکل ۵a، دیده می‌شود، نانوذرات مغناطیسی $Pd-Im@Fe_3O_4$ به صورت نقاط برجسته ظاهر شده و به طور یکنواخت بر روی سطح نانوکامپوزیت $g-C_3N_4$ قرار گرفته اند. تصویر TEM از کاتالیزور نشان داد که نانوذرات پالادیوم - اکسید آهن به خوبی بر روی کربن نیتريد گرافیتی نشانده شده‌اند (تصویر ۶). لکه‌های سیاه و خاکستری تیره روی چین و چروک کربن نیتريد گرافیتی مربوط به نانوذرات پالادیوم بر روی اکسید آهن با اندازه متوسط ذرات ۹۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۵. تصاویر SEM از نمونه های (a) کاتالیزور $Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4$ و (b) Fe_3O_4

Figure 5. SEM images of (a) $Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4$ catalyst and (b) Fe_3O_4 .

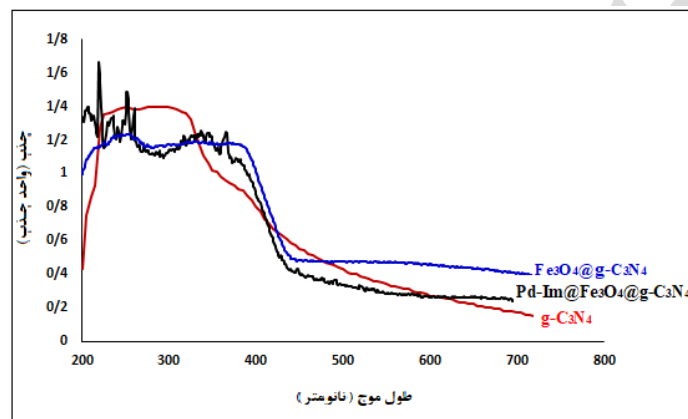


شکل ۶. تصویر TEM با وضوح بالا از نمونه کاتالیزور $Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4$.

Figure 6. TEM image of $Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4$ catalyst.

۳-۴- تحلیل نتایج آنالیز طیف سنجی بازتابی (DRS)

ارزیابی آستانه جذب نور و انرژی شکاف باندی فتوکاتالیست‌ها، دو ویژگی نوری مهم در فرایند فتوکاتالیستی می‌باشند که به طور وسیعی استفاده می‌گردند. نتیجه آنالیز DRS در جهت سنجش خواص نوری ترکیب $g-C_3N_4$ ، $Fe_3O_4@g-C_3N_4$ و $Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4$ در شکل ۷ نشان داده شده است. جذب نوری $g-C_3N_4$ در ناحیه فرابنفش تا ناحیه مرئی در ۴۶۴ نانومتر گسترش می‌یابد. در طیف کاتالیزور و $Fe_3O_4@g-C_3N_4$ یک تغییر قرمز قابل مشاهده نسبت به $g-C_3N_4$ در پیک جذب مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده افزایش جذب نور و خواص فتوکاتالیستی در ناحیه مرئی است. همچنین کمپلکس پالادیوم بر روی کربن نیتريد گرافیتی نسبت به $Fe_3O_4@g-C_3N_4$ افزایش در جذب نشان می‌دهد؛ بنابراین کربن نیتريد گرافیتی به طور مؤثری جذب نور مرئی کاتالیزور را بهبود می‌بخشد.

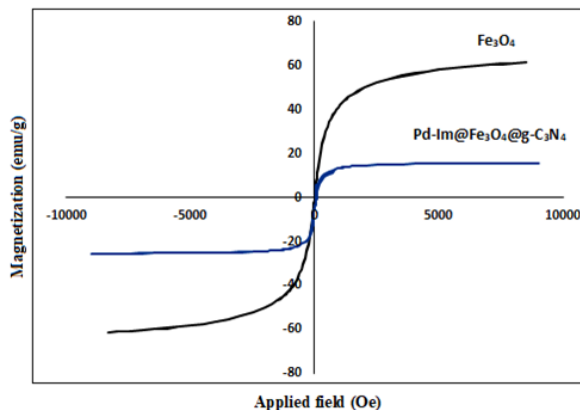


شکل ۷. طیف DRS از نمونه‌های $g-C_3N_4$ ، $Fe_3O_4@g-C_3N_4$ و کاتالیست.

Figure 7. DRS of $g-C_3N_4$, $Fe_3O_4@g-C_3N_4$ and (b) catalyst.

۳-۵- تحلیل نتایج آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

شکل ۸ منحنی‌های مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4$ را با استفاده از مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) نشان می‌دهد. هم نانوذرات مغناطیسی و هم نانوهیبرید کاتالیزوری، هیچ اثر تاخیری را در منحنی‌های مغناطیسی در دمای اتاق از خود نشان نمی‌دهند که بیانگر ویژگی ابر پارامغناطیسی در این مواد است. مقدار مغناطیسی اشباع در هسته Fe_3O_4 برابر با $(61/28 \text{ emug}^{-1})$ بوده که بیشتر از مقدار مغناطیسی اشباع $(13/50 \text{ emug}^{-1})$ در کاتالیزور $Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4$ است. کاهش مقدار به دلیل حضور مواد غیرمغناطیسی در مورد کاتالیست می‌باشد. با این وجود، نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان براحتی با استفاده از آهنربای دائمی بازیابی کرد.



شکل ۸. منحنی VSM کاتالیزور Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄ در مقایسه با Fe₃O₄.

Figure 8. VSM curve of Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄ catalyst compared to Fe₃O₄.

۳-۶- بهینه سازی شرایط تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ

جهت یافتن شرایط بهینه برای فرایند رنگ‌زدایی فتوکاتالیستی، فاکتورهای مختلف موثر بر عملکرد فتوکاتالیست در تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ از جمله استفاده از مقادیر متفاوت کاتالیزور، کاتالیزورهای مختلف، وابستگی تخریب به حضور کاتالیزور، تابش نور و اکسیدان و همچنین pHهای متفاوت محلول، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج جدول ۲ نشان داد که واکنش در غیاب کاتالیزور انجام نمی‌شود (ردیف‌های ۱ و ۲). از طرفی تخریب ماده رنگزای در حضور و عدم حضور اکسیدان H₂O₂ بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که در عدم حضور اکسیدان، بازده بسیار کم و زمان تخریب نسبت به زمان حضور آن بسیار طولانی‌تر می‌باشد. (ردیف‌های ۴، ۵ و ۶). در ارزیابی فاکتور میزان کاتالیزور، کاهش مقدار کاتالیزور از ۰/۰۵ گرم، میزان تخریب ماده رنگزا را کم کرده (ردیف ۷) و افزودن مقدار کاتالیزور تأثیر چندانی بر میزان تخریب ندارد. همچنین جهت مقایسه میزان عملکرد فتوکاتالیستی، فعالیت Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄ نسبت به g-C₃N₄ خالص و Pd-Im@Fe₃O₄ مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه، نانوهیبرید Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄، فعالیت بیشتری در تخریب ماده رنگزا نسبت به کمپلکس خالص پالادیوم مغناطیسی و نیتريد کربن گرافیتی نشان داد؛ که به دلیل جذب زیاد نور مرئی و انتقال سریع الکترون‌ها و اثرات متقابل بین کمپلکس پالادیوم و بستر می‌باشد. بنابراین، این کاتالیزور بهترین عملکرد را تحت تابش نور مرئی، با استفاده از ۰/۰۵ گرم از کاتالیزور Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄ دارد.

مقاله پذیرفته شده

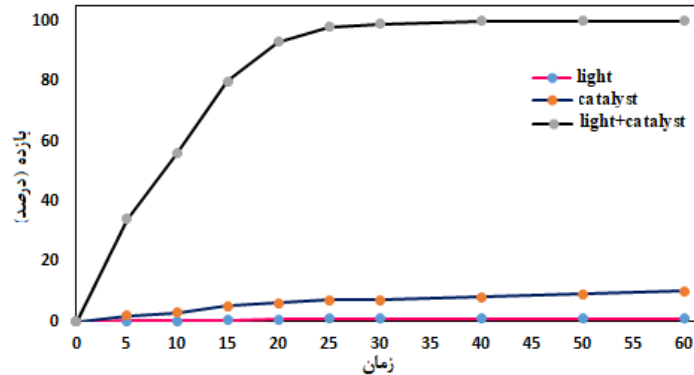
۴۰°C و دمای pH=۲۰ تحت تابش نور مرئی در ۴ppm جدول ۲: بهینه سازی شرایط تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ با غلظت

Table 2. Optimization of methyl orange dye degradation with a concentration of 20 ppm under visible light irradiation at pH = 4 and 40 °C

ردیف	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (گرم)	اکسیدان	زمان/دقیقه	راندمان (%)
۱	بدون کاتالیزور	-	H ₂ O ₂	۶۰	-
۲	g-C ₃ N ₄	۰/۰۵	H ₂ O ₂	۶۰	-
۳	Pd-Im@Fe ₃ O ₄	۰/۰۳	H ₂ O ₂	۲۰	۲۴
۴	Pd-Im@Fe ₃ O ₄	۰/۰۳	air	۲۰	ناچیز
۵	Pd-Im@Fe ₃ O ₄ @g-C ₃ N ₄	۰/۰۵	air	۲۰	۲۶
۶	Pd-Im@Fe ₃ O ₄ @g-C ₃ N ₄	۰/۰۵	-	۲۰	ناچیز
۷	Pd-Im@Fe ₃ O ₄ @g-C ₃ N ₄	۰/۰۳	H ₂ O ₂	۲۰	۷۶
۸	Pd-Im@Fe ₃ O ₄ @g-C ₃ N ₄	۰/۰۵	H ₂ O ₂	۲۰	۹۰
۹	Pd-Im@Fe ₃ O ₄ @g-C ₃ N ₄	۰/۰۸	H ₂ O ₂	۲۰	۹۱

۳-۷- اثر نور و کاتالیزور در تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ

وابستگی تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ به حضور کاتالیزور و تابش نور در شکل (۹) نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که در غیاب فتوکاتالیست و تحت تابش نور مرئی، هیچ تخریب ماده رنگزایی مشاهده نمی‌شود. اما پس از انجام واکنش در حضور کاتالیزور و در غیاب تابش نور، مقدار جزئی از غلظت ماده رنگزای متیل اورانژ در تاریکی کاهش نشان داده است. این کاهش جزئی در غلظت ماده رنگزا، احتمالاً به جذب جزئی مولکول‌های آلی در سطح ذرات فتوکاتالیست مربوط می‌شود. اما وقتی مخلوط ماده رنگزای مذکور با فتوکاتالیست در معرض تابش نور مرئی قرار گرفت، به دلیل جذب زیاد نور مرئی و انتقال سریع الکترون‌ها و بازده تخریب را تا ۹۱ افزایش داده است.

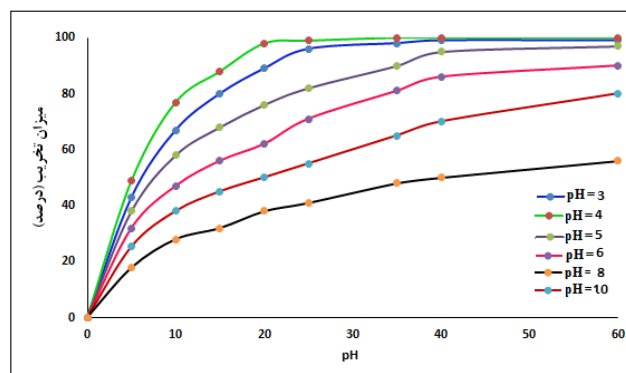


شکل ۹. اثرات نور، کاتالیزور و (نور + کاتالیزور) برای تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ

Figure 9. Effects of light, catalyst and (light + catalyst) to degrade methyl orange dye.

۳-۸- اثر pH محلول در فرایند تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ

سنجش میزان pH بهینه در تخریب آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌ها یک فاکتور بسیار حائز اهمیت می باشد زیرا pH بر خاصیت سطح فتوکاتالیست‌ها تاثیر گذار بوده و از آنجائیکه واکنش روی سطح کاتالیزور اتفاق می افتد، بررسی pH، فاکتور بسیار مهمی خواهد بود چراکه می تواند تأثیر زیادی بر عملکرد جذب و تخریب فتوکاتالیستی داشته باشد. در این پژوهش، اثر pH های مختلف مانند ۳ تا ۱۰ طی مدت ۶۰ دقیقه، در فرایند تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ مورد مطالعه قرار گرفت. . برای تنظیم pH از محلولهای کلریدریک اسید و NaOH استفاده گردید. شکل ۱۰ درصد تخریب را به عنوان تابعی از pH نشان می دهد. تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ در شرایط اسیدی با $pH=4$ مطلوب است.

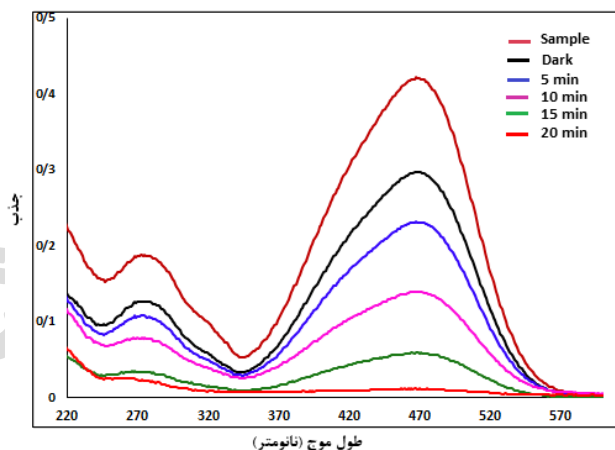


شکل ۱۰. اثر pH محلول برای تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ در حضور کاتالیزور.

Figure 10. Effect of solution pH for degradation of methyl orange dye.in the presence of catalyst.

۳-۹- ایزوترم تجزیه نوری ماده رنگزای متیل اورانژ

جهت بررسی فعالیت‌های فتوکاتالیستی برای فتوکاتالیست مذکور، ۰/۰۵ گرم کاتالیست را در ۵۰ میلی لیتر محلول رنگزای متیل اورانژ با غلظت ۲۰ ppm و pH=۴ اضافه می‌کنیم. مخلوط مذکور به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی تحت هم زدن مغناطیسی قرار می‌گیرد تا تعادل جذب / واجذب بین آلاینده ماده رنگزا و سطح کاتالیزور ایجاد گردد و کاهش در غلظت ماده رنگزا به علت جذب جزئی مولکولهای آن بر روی سطح ذرات فتوکاتالیست می باشد. سپس پراکسید هیدروژن به مخلوط مذکور اضافه و تحت تابش نور مرئی لامپ جیوه ی فشار بالای ۴۰۰ W قرار گرفت و طیف جذب اشعه ماوراء بنفش تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانطور که در منحنی‌ها مشخص است، پیک مشخصه‌ی ماده رنگزای متیل اورانژ در ۴۷۰ نانومتر ظاهر شده است و نتایج حاکی از آن است که در مقایسه با نمونه اولیه با غلظت ۲۰ ppm (sample) شدت پیک مشخصه با گذشت زمان تابش نور، کاهش یافته و پس از ۲۰ دقیقه تحت تابش نور، ناپدید می‌گردد. بنابراین ماده رنگزای متیل اورانژ می تواند به طور موثر توسط سیستم فتوکاتالیستی مذکور تجزیه شوند.



شکل ۱۱. طیف جذبی UV-Vis از تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ در pH = ۴ و در حضور نور و کاتالیزور.

Figure 11. UV-Vis absorption spectrum of methyl orange dye degradation at pH = 4 and in the presence of light and catalyst.

۳-۱۰- بررسی غلظت فتوکاتالیست

بطور کلی افزایش مقدار فتوکاتالیست به علت جذب نور و تولید جفت های الکترون -حفره‌ی بیشتر منجر به افزایش سرعت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی می‌شود. بنابراین سرعت واکنش بستگی مستقیم به جرم کاتالیست دارد. اما در مقادیر بالاتر از حد مشخصی، سرعت واکنش کاهش می‌یابد. تعیین مقدار بهینه کاتالیست برای بهره‌وری سیستم ضروری است. افزایش میزان کاتالیست در ابتدا باعث افزایش سطح تماس، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. اما افزایش بیش از حد بهینه ممکن است باعث کاهش سرعت واکنش

مقاله پذیرفته شده

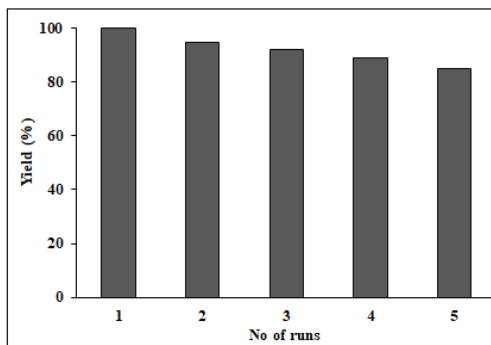
و کاهش کیفیت محلول و ایجاد کدروت شده که جذب نور را کاهش می‌دهد. در واقع افزایش بیش از حد کاتالیست، موجب تجمع ذرات کاتالیستی و کاهش تعداد نقاط فعال سطحی می‌گردد. در ارزیابی فاکتور میزان کاتالیزور، وقتی $0/03$ گرم از کاتالیزور بکار برده شد، میزان تخریب ماده رنگزا را فقط ۷۲ درصد و افزودن مقدار کاتالیزور تا $0/08$ گرم تأثیر چندانی بر میزان تخریب ندارد. بنابراین مقدار بهینه کاتالیست در این کار معادل $0/05$ گرم می‌باشد.

۳-۱۱- غلظت اولیه ماده آلاینده

تعیین ارتباط سرعت تخریب و غلظت اولیه آلاینده فاکتور حائز اهمیتی می‌باشد. تخریب فتوکاتالیستی ماده رنگزای متیل اورانژ با استفاده از کاتالیست مذکور، با تغییر غلظت آلاینده از $40-10$ ppm بررسی شد. نتایج نشان داد که سرعت تخریب ابتدا با افزایش غلظت تا 20 ppm افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش غلظت آلاینده، مقدار بیشتری از مولکولهای ماده رنگزا، روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند، و مقدار رادیکال OH موجود، برای تخریب آلاینده‌ها در غلظت‌های بالا کافی نیست پس سرعت تخریب کاهش می‌یابد. همچنین افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا روی سطح کاتالیست می‌تواند باعث غیر فعال سازی مکان‌های فعال روی آن شود که نتیجه آن کاهش سرعت تخریب است. بنابراین مقدار بهینه غلظت ماده اولیه ماده رنگزای متیل اورانژ در حضور کاتالیست مذکور، 20 ppm می‌باشد.

۳-۱۳- بررسی بازیابی کاتالیزور

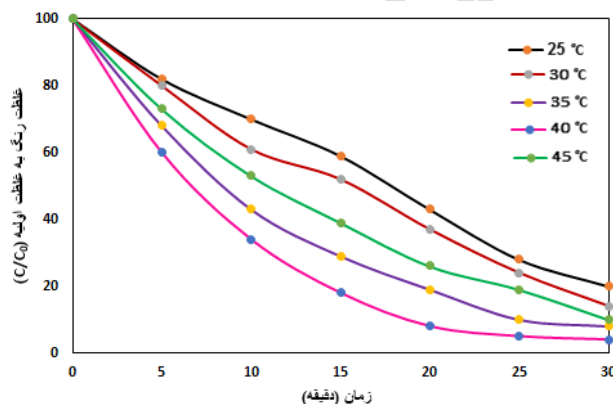
به منظور ارزیابی میزان پایداری و بازیابی فتوکاتالیست، آزمایشات مربوط به تخریب نوری ماده رنگزای متیل اورانژ تحت شرایط بهینه صورت گرفت. بعد از جداسازی کاتالیزور توسط آهنربای خارجی از مخلوط واکنش، کاتالیزور سه مرتبه توسط آب دیونیزه، شستشو داده شد، سپس خشک و در پایان به منظور تخریب محلول ماده رنگزای بعدی، به طور مستقیم استفاده گردید. نتایج در شکل ۱۲ نشان داد که فتوکاتالیست بازیافت شده، حتی پس از بازیافت برای بار پنجم کاهش قابل ملاحظه‌ای در فعالیت نشان نداده است.



شکل ۱۲. قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور در تخریب نوری ماده رنگزای متیل اورانژ

Figure 12. Reusability of the catalyst for optical degradation of methyl orange dye.

به منظور سنجش اثر دما بر روی خاصیت تخریب نوری ماده رنگزای متیل اورانژ توسط کاتالیزور در pH اسیدی برابر ۴، آزمایش‌ها در دماهای مختلف ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مطابق نتایج در شکل ۱۳، افزایش دما تا دمای ۴۰ °C باعث افزایش سرعت تخریب نوری ماده رنگزای متیل اورانژ می‌شود اما دماهای بالاتر بازده رنگبری را کاهش می‌دهد. به نظر می‌رسد که افزایش دما تا دمای ۴۰ °C باعث افزایش سرعت حرکت و نفوذ بیشتر مولکول‌های ماده رنگزای متیل اورانژ به سمت نانوذرات کاتالیستی شده است. بنابراین با افزایش دما، احتمال فراهم شدن جایگاه‌های جذبی بیشتری روی نانوذرات کاتالیستی به وجود می‌آید. بدین ترتیب فرآیند جذب، کنترل شده و مکان‌های جذب برای مولکول‌های رنگزا بر روی سطح نانوذرات راحت‌تر قابل دسترس قرار خواهند گرفت. از طرفی نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که افزایش دما تا حد خاصی باعث جذب و افزایش بازده حذف ماده رنگزا از محلول می‌گردد و افزایش بیشتر دما، بازده جذب را کاهش می‌دهد. زیرا فرآیند جذب می‌تواند برگشت‌پذیر باشد و در دماهای بالاتر از آن، احتمال شکست پیوندهای بین نانوذرات و مولکول‌های رنگزا وجود دارد که بازده حذف ماده رنگزا را کاهش می‌دهد. بنابراین موثرترین دما در تخریب نوری ماده رنگزای متیل اورانژ توسط کاتالیزور در pH اسیدی برابر ۴، ۴۰ °C می‌باشد.



شکل ۱۳. اثر دما بر روی خاصیت تخریب نوری ماده رنگزای متیل اورانژ توسط کاتالیزور.

Fig. 13. Effect of temperature on the degradation of methyl orange dye by catalyst.

۴- نتیجه گیری

در این کار، یک نانوهیبرید آلی پالادیوم مغناطیسی بر روی نیتريد کربن گرافیتی نشانده و به‌عنوان یک فتوکاتالیست مؤثر در تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی، بررسی شد. عملکرد فتوکاتالیستی $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$ در مقایسه با $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص و $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4$ خالص، در تخریب ماده رنگزا به دلیل جذب زیاد نور مرئی و انتقال سریع الکترون‌ها و اثرات متقابل، نتایج بهتری نشان داد. بهترین عملکرد جهت تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ با غلظت ۲۰ ppm تحت تابش نور مرئی، با استفاده از ۰/۰۵

گرم از کاتالیزور Pd-Im@Fe₃O₄@g-C₃N₄ در شرایط اسیدی با pH=4 و بعد از گذشت ۲۰ دقیقه در دمای ۴۰ °C مشاهده شد. فرایند فتوکاتالیستی مؤثر در این کاتالیست را می‌توان وجود ساختار اصلاح شده و ساختارهای نواری منطبق بین g-C₃N₄، پالادیوم و اکسید آهن دانست. عواملی مانند افزایش حجم تخلخل، سطح ویژه و انتقال بار مؤثر، می‌توانند باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیست شوند. بازده بالا، سرعت بالا و زمان کم واکنش، قابلیت مغناطیسی در بازیافت آسان و غیرسمی بودن کاتالیزور از مهم‌ترین مزایای این کار می‌باشند. مطالعه این دسته از فتوکاتالیست‌های مغناطیسی مؤثر در نور مرئی، می‌تواند نقطه عطفی جهت حذف آلاینده‌های رنگی در تصفیه آب باشد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است."

۵- تشکر و قدردانی

این پژوهش از طرف دانشگاه کوثر با شماره قرارداد (۱۰۸۱۱۶۱۳ : NO) حمایت شده است و بدین‌وسیله نویسنده این مقاله مراتب قدردانی و سپاس خود را از مسئولین ذی‌ربط اعلام می‌دارد.

۶- مراجع

1. Vignesh S, Palanisamy G, Srinivasan M, Elavarasan N, Bhuvanewari K, Venkatesh G, et al. Fabricating SnO₂ and Cu₂O anchored on g-C₃N₄ nanocomposites for superior photocatalytic various organic pollutants degradation under simulated sunlight exposure, *Diam. Relat. Mater.* 2021; 120:108606. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108606>.
2. Xu JC, Xin PH, Gao YQ, Hong B, Jin HX, Jin DF, et al. Magnetic properties and methylene blue adsorptive performance of CoFe₂O₄/activated carbon nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.* 2014; 147(3):915–919. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.037>.
3. Shi WL, Liu C, Li MY, Lin X, Guo F, Shi JY, Fabrication of ternary Ag₃PO₄/Co₃(PO₄)₂/g-C₃N₄ heterostructure with following type II and Z-scheme dual pathways for enhanced visible-light photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 2020; 389:121907. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121907>.
4. Chen HD, Xu JK, Wei JQ, Wang PF, Han YB, Xu JC, et al. Mesoporous CoFe₂O₄ nanowires: nanocasting synthesis, magnetic separation and enhanced catalytic degradation for ciprofloxacin, *J. Phys. Chem. Solids*, 2019; 132:138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.04.008>.
5. Vishnu D, Dhandapani B, Authilingam S, Sivakumar SV, A comprehensive review of effective adsorbents used for the removal of dyes from wastewater. *Curr. Anal. Chem.* 2022; 18(14):255–268. <https://doi.org/10.2174/1573411016999200831111155>.

6. Fei B, Tang Y, Wang X, Dong X, Liang J, Fei X, et al. One-pot synthesis of porous g-C₃N₄ nanomaterials with different morphologies and their superior photocatalytic performance. *Mater. Res. Bull.* 2018; 102:209–217. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.041>.
7. Azeez F, Al-Hetlani E, Arafa M, Abdelmonem Y, Nazeer AA, Amin MO, et al. **The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles.** *Sci. Rep.* 2018; 8:7104.
8. Wu M, Gong Y, Nie T, Zhang J, Wang R, Wang H, et al. Template-free synthesis of nanocage-like g-C₃N₄ with high surface area and nitrogen defects for enhanced photocatalytic H₂ activity. *J. Mater. Chem. A*, 2019; 7:5324–5332. <https://doi.org/10.1039/C8TA12076E>.
9. Zhu D, Zhou Q, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: a review, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2019; 12:100255. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>.
10. Chen S, Takata T, Domen K, **Particulate photocatalysts for overall water splitting, *Nat. Rev. Mater.* 2017; 2:17050.**
11. Melchionna M, Fornasiero P, Updates on the roadmap for photocatalysis, *ACS Catal.* 2020; 10(10):5493–5501. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01204>.
12. M. Fakhrol Ridhwan Samsudin, N. Bacho, S. Sufian, Recent Development of Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalyst for Environmental Pollution Remediation. In *Nanocatalysts*; IntechOpen: London, UK, 2019.
13. Liu X, Ma R, Zhuang L, Hu B, Chen J, Liu X, Wang X, Recent developments of doped g-C₃N₄ photocatalysts for the degradation of organic pollutants, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2021; 51:751–790. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1734433>.
14. Nejat R, Najminejad Z, Fazlali F, Shahraki S, Khazaei Z, g-C₃N₄/H₃PW₄Mo₈O₄₀ S-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic oxidation of alcohols and sulfides, *Inorg. Chem. Commun.* 2021; 132:108842-108849. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108842>.
15. Zhu H, Yang B, Yang J, Yuan Y, Zhang J, Persulfate-enhanced degradation of ciprofloxacin with SiC/g-C₃N₄ photocatalyst under visible light irradiation. *Chemosphere.* 2021; 276:130217. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130217>.
16. Huang Z, Jia S, Wei J, Shao Z, A visible light active, carbon–nitrogen–sulfur codoped TiO₂/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction as an effective photocatalyst to remove dye pollutants. *RSC Adv.* 2021; 11:16747-16754. <https://doi.org/10.1039/D1RA01890F>.
17. Wei L, Wang X, Yu YN, Liu H, Li Y, Zhang YN, CoB/C₃N₄ photocatalyst for rapid hydrogen evolution from hydrolysis of sodium borohydride under light irradiation, *Funct. Mater. Lett.* 2021; 14(2):2150013. <https://doi.org/10.1142/S1793604721500132>.

18. Mirzaei H, Ehsani MH, Shakeri A, Ganjali MR, A. Badiei. Preparation and Photocatalytic application of Ternary Fe₃O₄/GQD/ g-C₃N₄ Heterostructure Photocatalyst for RhB Degradation, Pollution, 2022; 8:779-791. <https://doi.org/10.22059/poll.2022.331685.1202>.
19. Jiang L, Yuan X, Pan Y, Liang J, Zeng G, Wu ., Wang H, Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A reveiw. *Appl. Catal. B Environ.* 2017; 217():388–406.
20. Samanta S, Martha S, Parida K, Facile Synthesis of Au/g-C₃N₄ Nanocomposites: An Inorganic/Organic Hybrid Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Gas Evolution Under Visible-Light Irradiation. *Chem. Cat. Chem.* 2014; 6(5):1453–1462. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300949>.
21. Li Y, Yan Y, Li Y; Zhang H, Li D, Yang D, Size-controlled synthesis of Pd nanosheets for tunable plasmonic properties. *Cryst. Eng. Comm.*, 2015; 17:1833–1838. <https://doi.org/10.1039/C4CE02062F>.
22. Le S, Jiang T, Zhao Q, Liu X, Li Y, Fang B, Gong M, Cu-doped mesoporous graphitic carbon nitride for enhanced visible-light driven photocatalysis. *RSC Adv.* 2016; 6:38811–38819. <https://doi.org/10.1039/C6RA03982K>
23. Wang N, Wang J, Hu J, Lu X, Sun J, Shi F, Liu Z. H, Lei Z, Jiang R, Design of Palladium-Doped-g-C₃N₄ for Enhanced Photocatalytic Activity toward Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Energy Mater.* 2018; 1(6):2866–2873. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00526>.
24. Wei XN, Wang HL, Preparation of magnetic g-C₃N₄/Fe₃O₄/TiO₂ photocatalyst for visible light photocatalytic application. *J. Alloys Compd.* 2018; 763:844–853.
25. Ye L, Liu J, Jiang Z, Peng T, Zan L, Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, *Appl. Catal. B.* 2013; 142:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.058>.
26. Nejat R, Chamack M, Mahjoub A, Active and recyclable ordered mesoporous magnetic organometallic catalyst as high-performance visible light photocatalyst for degradation of organic pollutants. *Appl Organometal Chem.* 2017; 31(11):3745-3753. <https://doi.org/10.1002/aoc.3745>.