

## Investigating the Catalytic Effect of Magnetic Palladium Nanohybrid Based on Graphite Carbon Nitride in the Degradation of Methyl Orange Dye Under Visible Light Irradiation

Razieh Nejat

Chemistry Department, Faculty of Science, Kosar University of Bojnord, P.O. Box: 9415615458, Bojnord, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20-01-2024

Accepted: 13-04-2024

Available online: 26-05-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

**DOR: 20.1001.1.17358779.1403.18.1.1.7**

#### Keywords:

Methyl orange

Photocatalyst

Palladium

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Magnetism

### ABSTRACT

Magnetic nanohybrid imine-palladium complex based on graphitic carbon nitride ( $Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4$ ), ( $Im=1,10$ -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 using XRD, FT-IR, TEM, SEM, DRS, and VSM techniques. 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 nanohybrid in the optical degradation of methyl orange is higher compared to g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 the photocatalyst's reusability 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH = 4 and a temperature of 40 °C under visible light irradiation after 20 minutes by the catalyst is 91 %.

\*Corresponding author: \* [organochem.nejat@kub.ac.ir](mailto:organochem.nejat@kub.ac.ir)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



## بررسی اثر کاتالیزوری نانوهیبرید پالادیم 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، صندوق پستی: ۹۴۱۵۶۱۵۴۵۸.

### چکیده

نانوهیبرید مغناطیسی کمپلکس ایمین - پالادیم بر پایه نیتريد کربن گرافیتی  $(Pd-Im@Fe_3O_4@g-C_3N_4)$ ، (۱، ۱۰، ۱۰۰-فنانترویلین-۹، ۲-دی کاربالدئید  $Im$ )، به عنوان یک کاتالیزور نوری بسیار فعال و پایدار با رویکردی آسان ساخته و برای تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی به کار برده شد. کاتالیزور مذکور با روش های  $TEM$ ،  $XRD$ ،  $FT-IR$ ،  $SEM$ ،  $DRS$  و  $VSM$  شناسایی شد. طبق نتایج آزمون  $TEM$ ، اندازه متوسط نانوذرات پالادیم بروی اکسید آهن، ۹۰ تا ۱۰۰ نانومتر می باشد. نتایج حاکی از آن است که فعالیت کاتالیزوری نوری نانوهیبرید مذکور در تخریب نوری متیل اورانژ در مقایسه با  $g-C_3N_4$  و کمپلکس مغناطیسی پالادیم بیشتر می باشد. تأثیر پارامترهای مختلف مانند زمان، وابستگی تخریب به حضور کاتالیزور و تابش نور،  $pH$  و همچنین قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور نوری بر بازده تخریب بررسی شد. نتایج نشان داد که بازده تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ با غلظت  $20 ppm$  و  $20 \times 10^{-6} M$   $H_2O_2$  در  $pH=4$  و دمای  $40^\circ C$  تحت تابش نور مرئی بعد از گذشت ۲۰ دقیقه توسط کاتالیزور مذکور، ۹۱ درصد می باشد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱/۲۵

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۳/۶

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1403.18.1.1.7

### واژه های کلیدی:

متیل اورانژ

کاتالیزور نوری

پالادیم

نیتريد کربن گرافیتی

مغناطیس.



## ۱- مقدمه

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 کاتالیزوری نوری به دلیل سازگاری با محیط‌زیست، مصرف انرژی کم و هزینه پایین، راه حل جدید و امیدوار کننده‌ای برای بحران فوق ارائه می‌دهد (۳، ۴).

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

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

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

بررسی‌ها نشان داده است که در راستای حفاظت از محیط‌زیست و تصفیه فاضلاب‌ها با استفاده از کاتالیزورهای نوری، نیتريد کربن گرافیتی ( $g-C_3N_4$ ) و نانوکامپوزیت‌های آن گزینه‌های بسیار خوبی هستند که برای 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 کاتالیزور نوری، استفاده از نیمه‌هادی نیتريد کربن گرافیتی ( $g-C_3N_4$ ) به دلیل خواص منحصر به فردش یک موضوع داغ امروزی است (۱۲).

نیتريد کربن گرافیتی یک نانو ماده دوبعدی با ساختار لایه‌ای شبیه گرافیت است که سیستم مزدوج  $\pi$  در ساختار لایه‌ای آن، منجر به پایداری حرارتی و شیمیایی بالا می‌شود و مهم‌تر از آن،  $g-C_3N_4$  دارای یک گاف نواری<sup>۱</sup> مناسب ۲٫۷ eV است که آن را به یک کاتالیزور نوری

1-Band gap

ایده‌آل در حضور نور مرئی تبدیل می‌کند (۱۶-۱۳) با این حال،  $g-C_3N_4$  از نوترکیبی سریع الکترون - حفره و وجود سطح ویژه کوچک رنج می‌برد، که منجر به عملکردهای کاتالیزوری نوری 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 مغناطیسی، برخلاف روش‌های دیگر مانند صاف کردن و گریزانه، دارای مزایای منحصر به فردی مانند استفاده آسان، مقرون‌به‌صرفه بودن و جداسازی سریع است. بنابراین، مشکل بازیافت ذرات  $g-C_3N_4$  را می‌توان با جفت کردن  $g-C_3N_4$  با گونه‌های مغناطیسی حل کرد (۱۸).

همچنین، برخی گزارش‌ها حاکی از استفاده موثر کاتالیزورهای نوری نانویی شامل اتصال انواع فلزات نجیب مانند طلا، نقره، پلاتین و پالادیم با  $g-C_3N_4$  است (۱۹-۲۲). استفاده از چنین فلزات نجیبی به عنوان یک چاه الکترون، باز ترکیب الکترون - حفره را کاهش می‌دهند. زیرا الکترون‌های تهییج شده توسط فوتون نور، تمایل دارند به فلزات نجیب مهاجرت کرده که سطح فرمی پایین‌تری دارند و این در حالی است که حفره‌ها در  $g-C_3N_4$  باقی می‌مانند. در میان تمام فلزات نجیب، پالادیم (Pd) به عنوان جذاب‌ترین فلز به دلیل اثر هم‌افزایی بارز آن با  $g-C_3N_4$  برای بهبود عملکرد کاتالیزوری نوری، مطرح است (۲۳). استفاده از نانو ذرات  $Fe_3O_4$  علاوه بر تأثیر در بازیافت ساده مغناطیسی  $g-C_3N_4$ ، می‌تواند اثرات مثبت دیگری را نیز ایجاد کند. نانو ذرات  $Fe_3O_4$  می‌توانند نقش چاه الکترونی تکمیلی برای الکترون‌هایی که از نانو صفحات Pd یا نانو صفحات  $g-C_3N_4$  منتقل می‌شوند را بازی کنند (۲۴). در این کار، یک نانوهیبرید پالادیم مغناطیسی بر روی نیتريد کربن گرافیتی نشانده و به عنوان یک کاتالیزور نوری 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 غیرسمی بودن کاتالیزور از مهم‌ترین مزایای این کار هستند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

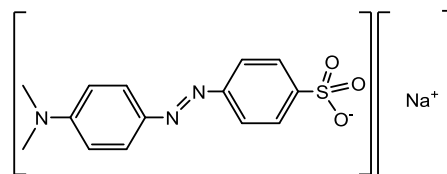
تمام حلال‌ها و مواد شیمیایی خریداری شده از شرکت سیگما - آلدریچ و مرک، بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. مشخصات ماده رنگزای متیل اورانژ و ساختار شیمیایی آن به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: مشخصات ماده رنگزای متیل اورانژ.

Table 1: Specifications of methyl orange dye.

Molecular Weight	$\lambda_{max}$ (nm)	Molecular formula	Molecular Weight
Methyl Orange	460-470	$C_{14}H_{14}N_3NaO_5S$	327.33 g/mol

ارتوسیلیکات (TEOS؛ ۶ میلی لیتر) به آرامی اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت تحت چرخش قرار گرفت و سپس به مدت ۲۲ ساعت تحت فرایند تقطیر برگشتی قرار گرفت. در نهایت، جامد با استفاده از آهن ربای خارجی جمع آوری شد و با اتانل شسته و در خلأ خشک شد. در مرحله بعدی ۰٫۵ گرم از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  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.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  در  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  به منظور تهیه ایمین (Im)، نیم گرم از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  در متانل خشک (۱۵ میلی لیتر) با کمک فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه معلق شد و ۱۰۱۰-فنانترویلین-۲،۹-دی کاربالدئید دی اکسیم (۰٫۰۱ گرم) در متانل خشک (۱۰ میلی لیتر) اضافه و سپس به مدت ۲۴ ساعت با گاز آرگون تحت فرایند تقطیر برگشتی قرار گرفت. ماده جامد صاف و بعد از شستشو با متانل در خلأ ( $\text{Im}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) خشک شد. برای نشان دادن پالادیم،  $\text{Im}@\text{Fe}_3\text{O}_4$  (۰٫۵ گرم) در متانل خشک (۱۵ میلی لیتر) تعلیق شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (۰٫۲۵ گرم) اضافه شد و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در جو آرگون تحت فرایند تقطیر برگشتی قرار گرفت. جامد با استفاده از آهن ربا جدا و با متانل شسته شد و در خلأ ( $\text{Pd}-\text{Im}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) خشک گردید.



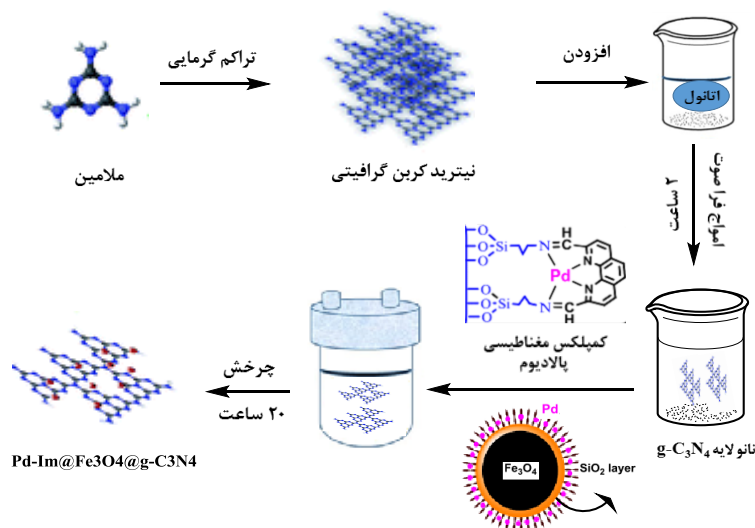
شکل ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای متیل اورانژ.

Figure 1: The Chemical structure of methyl orange dye.

## ۲-۲-۲ روش کار

### ۲-۲-۲-۱ سنتز کاتالیزور $\text{Pd}-\text{Im}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$

ابتدا نیتريد کربن گرافیتی ( $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ ) با استفاده از روش تراکم حرارتی ملامین (۲۵) و نانو هیبرید آلی پالادیم مغناطیسی ( $\text{Pd}-\text{Im}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) مطابق روش گزارش شده در مقالات قبلی، سنتز شد (۲۶). برای سنتز نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، ۱٫۰۸ گرم از  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NaAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (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 سانتی گراد گرم شد. پودر سیاه به دست آمده با آب مقطر و اتانل شسته و خشک شد. مرحله بعد شامل سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  است که نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (۲ گرم) در مخلوطی از الکل خالص (۱۶۰ میلی لیتر)، آب مقطر (۴۰ میلی لیتر) و  $\text{NH}_4\text{OH}$  (۶ میلی لیتر) به مدت ۱۰ دقیقه معلق شدند. سپس تترا اتیل



شکل ۲: طرحواره روند ساخت نانو هیبرید  $\text{Pd}-\text{Im}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ .

Figure 2: Schematic representation of the synthesis of  $\text{Pd}-\text{Im}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  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<sup>pert</sup> 1710 استفاده از تابش  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ) ثبت شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه با 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 (USA) به دست آمده است. نور مرئی توسط یک لامپ ۴۰۰ وات (لامپ بخار جیوه با فشار بالا و  $\lambda = 546.8$  نانومتر) فراهم شده است. خواص مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و کاتالیزور با یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی / مغناطیس سنج نیروی گرادیان متناوب (MDK Co، ایران، [www.mdk-magnetic.com](http://www.mdk-magnetic.com)) اندازه گیری شد.

## ۳- نتایج و بحث

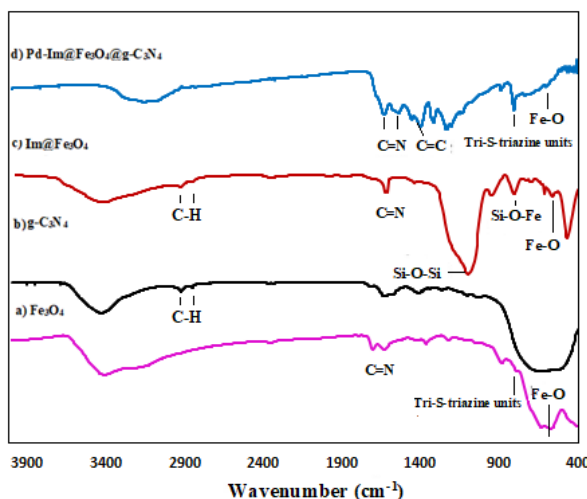
### ۳-۱-۱- تحلیل آنالیز طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (b)،  $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$  (c) و  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@-\text{g-C}_3\text{N}_4$  (d) در محدوده  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). نوار مشخصه Fe-O در حدود  $560 \text{ cm}^{-1}$  در تمام ترکیبات حاوی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $800 \text{ cm}^{-1}$  را می توان به ارتعاش تنفسی واحدهای تری آزین نسبت داد (b). قله مشخص در  $3280 \text{ cm}^{-1}$  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 در  $1070$ ،  $975$  و  $800 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Si-O-Si، Si-OH، Si-O-Fe است که نشان می دهد پوسته  $\text{SiO}_2$  واقعاً وجود دارد و بر روی سطوح نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشانده شده است. نوارهای جذبی در  $1076$ ،  $889$  و  $804 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Si-OH، Si-O-Si و Si-O-Fe است که نشان می دهد پوسته  $\text{SiO}_2$  واقعاً وجود دارد و بر روی سطوح نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشش داده شده است. واکنش بین ذرات حاوی گروه های آمین و  $101$  - فنانترویلین  $92$  - دی کاربالدئید یک پیوند  $\text{C}=\text{N}$  را تشکیل می دهد و تشکیل این پیوند از طیف FT-IR با نوار جذب در  $1612 \text{ cm}^{-1}$  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 قلیل موجود در

$1624$  و  $1541$ ،  $1426$ ،  $1400 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به باندهای  $\text{C}=\text{C}$  و  $\text{C}=\text{N}$  ترکیب اختصاص داده می شوند.

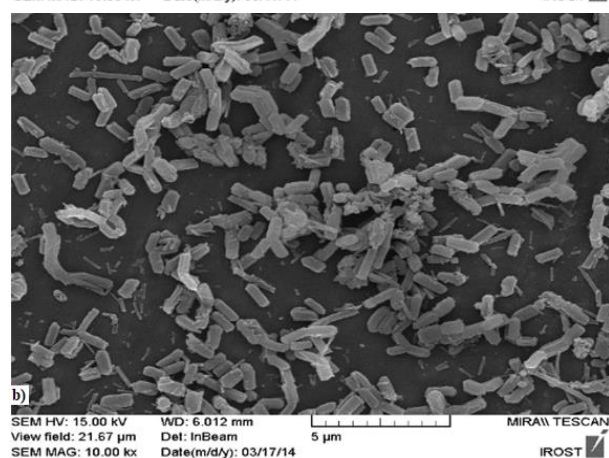
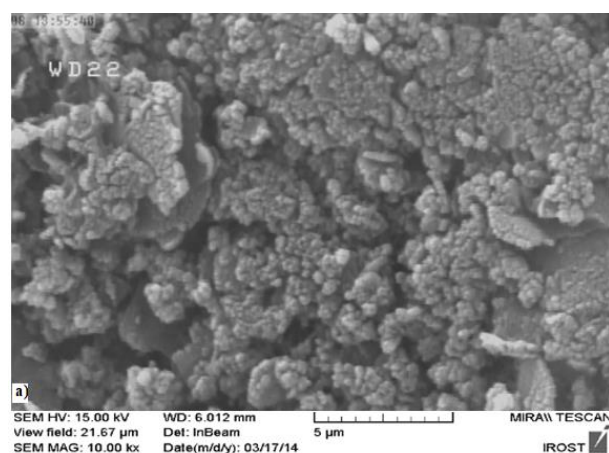
### ۳-۲- تحلیل الگوهای آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس (XRD)

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به ترکیب  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در شکل ۴a با فاز مکعبی استاندارد  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  منطبق است (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  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  هستند که با شماره کارت (JCPDS 65-3107) مطابقت می کند (۳۷، ۳۸). در الگوی XRD مربوط به ترکیب  $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$ ، شکل 4c، قلیل موجود در گستره در  $20-28^\circ$ ، مربوط به سیلیس بی شکل و گروه های آلی می باشند و همچنین پیک های مشخصه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  کاملاً مشهود هستند. در شکل 4d، الگوی پراش XRD مربوط به کاتالیزور  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@-\text{g-C}_3\text{N}_4$  نشان دهنده شدت قابل قبول در صفحه (۱۰۰) و موید وجود ساختاری شبیه گرافیت در  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  است. همچنین پیک مشخصه در صفحه (۳۱۱) مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است. پیک موجود در  $46.1$  درجه به بازتاب صفحه (۱۱۱) در Pd مربوط بوده که حاکی از تثبیت موفقیت آمیز نانوذرات Pd در کاتالیست است. در این الگو شدت پیک های پراش مربوط به پالادیم و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بسیار ضعیف هستند، زیرا مقدار نانوذرات Pd و ذرات مغناطیسی نسبت به حامل اصلی  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  بسیار کم است.



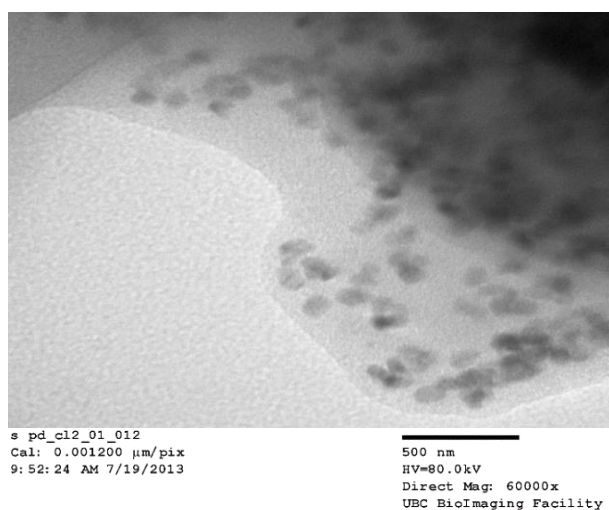
شکل ۳: تصاویر FT-IR از (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (b)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، (c)  $\text{Im@Fe}_3\text{O}_4$  و (d)  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@-\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

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



شکل ۵: تصاویر SEM از نمونه‌های (a) کاتالیزور  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$  و (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Figure 5: SEM images of (a)  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$  catalyst and (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



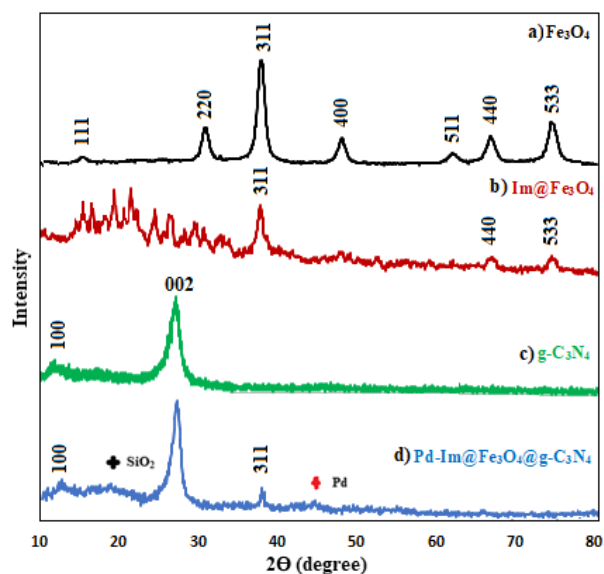
شکل ۶: تصویر TEM با وضوح بالا از نمونه کاتالیزور  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

Figure 6: TEM image of  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$  catalyst.

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  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$  هم قله‌های پراش مرسوم در نانو هیبرید پالادیم مغناطیسی و هم قله‌های پراش  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  را نشان می‌دهد و بیانگر آن است که کمپلکس  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4$  روی  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  به خوبی بارگذاری شده است.

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

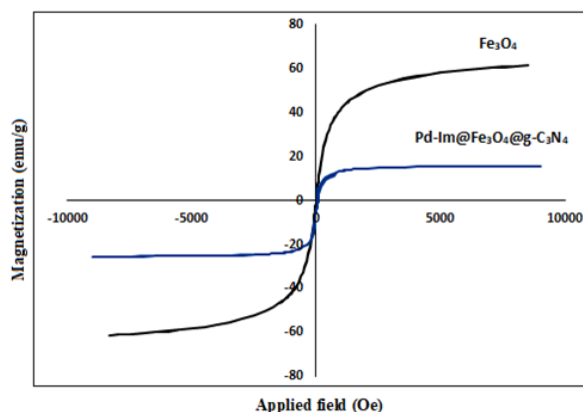
ریخت‌شناسی و ویژگی‌های ساختاری نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و نانوهیبرید مغناطیسی  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$  با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵a مربوط به کاتالیزور مغناطیسی است. شکل ۵b مربوط به نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بوده که یک ساختار میله مانند در تصاویر SEM نشان داده شده است. این ساختار به دلیل تحرک الکترون بالا برای کاتالیزور نوری مناسب است و همان‌طور که در شکل ۵a، دیده می‌شود، نانوذرات مغناطیسی  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4$  به صورت نقاط برجسته ظاهر شده و به طور یکنواخت بر روی سطح نانوکامپوزیت  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  قرار گرفته‌اند. تصویر TEM از کاتالیزور نشان داد که نانوذرات پالادیوم - اکسید آهن به خوبی بر روی کربن نیتريد گرافیتی نشاندن شده‌اند (تصویر ۶). لکه‌های سیاه و خاکستری تیره روی چین و چروک کربن نیتريد گرافیتی مربوط به نانوذرات پالادیم بر روی اکسید آهن با اندازه متوسط ذرات  $90$  تا  $100$  نانومتر است.



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

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





شکل ۸: منحنی VSM کاتالیزور Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> در مقایسه با Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Figure 8: VSM curve of Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst compared to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### ۳-۶- بهینه‌سازی شرایط تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ

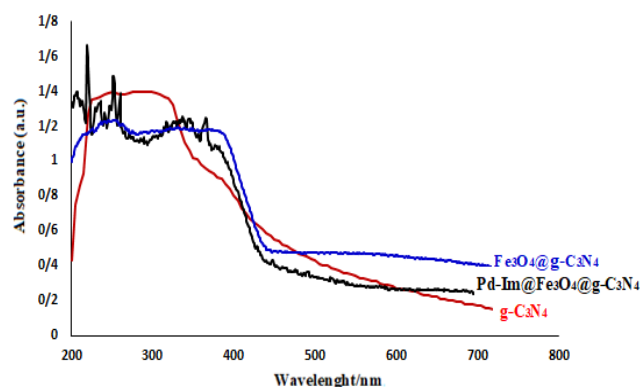
برای یافتن شرایط بهینه برای فرایند رنگ‌زدایی کاتالیزوری نوری، عوامل مختلف موثر بر عملکرد کاتالیزور نوری در تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ از جمله استفاده از مقادیر متفاوت کاتالیزور، کاتالیزورهای مختلف، وابستگی تخریب به حضور کاتالیزور، تابش نور و آب اکسیژنه و همچنین pHهای متفاوت محلول، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج جدول ۲ نشان داد که واکنش در غیاب کاتالیزور انجام نمی‌شود (ردیف‌های ۱ و ۲). از طرفی تخریب ماده رنگزا در حضور و عدم حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که در عدم حضور آب اکسیژنه، بازده بسیار کم و زمان تخریب نسبت به زمان حضور آن بسیار طولانی‌تر است. (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 برای مقایسه میزان عملکرد کاتالیزوری نوری، فعالیت Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> نسبت به g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> خالص و Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه، نانوهیبرید Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، فعالیت بیشتری در تخریب ماده رنگزا نسبت به کمپلکس خالص پالادیم مغناطیسی و نیتريد کربن گرافیتی نشان داد؛ که به دلیل جذب زیاد نور مرئی و انتقال سریع الکترون‌ها و اثرات متقابل بین کمپلکس پالادیم و بستر است. بنابراین، این کاتالیزور بهترین عملکرد را تحت تابش نور مرئی، با استفاده از ۰٫۰۵ گرم از کاتالیزور Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> دارد.

### ۳-۴- تحلیل نتایج آنالیز طیف‌سنجی بازتابی (DRS)

ارزیابی آستانه جذب نور و انرژی گاف نوار کاتالیزورها، دو ویژگی نوری مهم در فرایند کاتالیزوری نوری هستند که به طور وسیعی استفاده می‌گردند. نتیجه آنالیز DRS در جهت سنجش خواص نوری ترکیب g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> در شکل ۷ نشان داده شده است. جذب نور g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> در ناحیه فرابنفش تا ناحیه مرئی در ۴۶۴ نانومتر گسترش می‌یابد. در طیف کاتالیزور و Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> یک تغییر فرمز قابل مشاهده نسبت به g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> در پیک جذب مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده افزایش جذب نور و خواص کاتالیزوری نوری در ناحیه مرئی است. همچنین کمپلکس پالادیم بر روی کربن نیتريد گرافیتی نسبت به Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، افزایش در جذب نشان می‌دهد؛ بنابراین کربن نیتريد گرافیتی به طور مؤثری جذب نور مرئی کاتالیزور را بهبود می‌بخشد.

### ۳-۵- تحلیل نتایج آنالیز مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

شکل ۸ منحنی‌های مغناطیسی نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و نانوکامپوزیت Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> را با استفاده از مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) نشان می‌دهد. هم نانوذرات مغناطیسی و هم نانوهیبرید کاتالیزوری، هیچ یک 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> برابر با (۶۱٫۲۸ emu g<sup>-1</sup>) بوده که بیشتر از مقدار مغناطیسی اشباع (۱۳٫۵۰ emu g<sup>-1</sup>) در کاتالیزور Pd-Im@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> است. کاهش مقدار به دلیل حضور مواد غیرمغناطیسی در مورد کاتالیزور است. با این وجود، نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان براحتی با استفاده از آهن‌ربای دائمی بازیابی کرد.



شکل ۷: طیف DRS از نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و کاتالیزور.

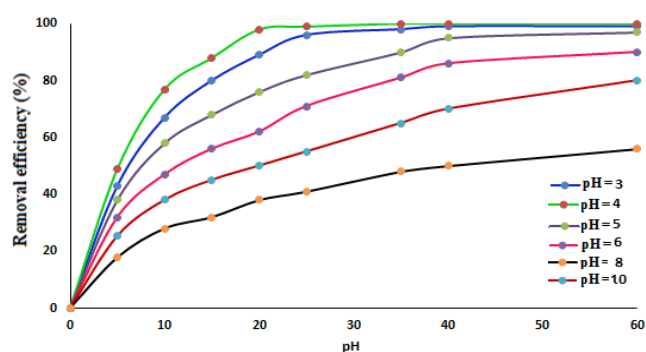
Figure 7: DRS of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and (b) catalyst.

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

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

Entry	Catalyst	Catalyst loading (g)	Oxidant	Time (min)	Yield (%)
1	-	-	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	-
2	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.05	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	-
3	Pd-Im@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.03	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	24
4	Pd-Im@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.03	air	20	Trace
5	Pd-Im@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.05	air	20	26
6	Pd-Im@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.05	-	20	Trace
7	Pd-Im@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.03	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	76
8	Pd-Im@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.05	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	90
9	Pd-Im@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.08	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	91

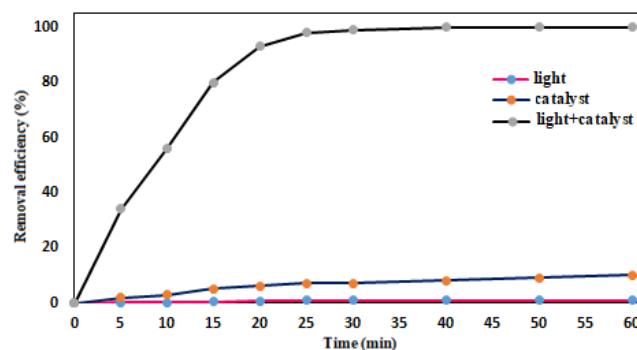
۳-۸- اثر pH محلول در فرایند تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ  
سنجش میزان pH بهینه در تخریب آلاینده‌های آلی مانند رنگزها یک عامل بسیار حائز اهمیت است زیرا pH بر خاصیت سطح کاتالیزورهای نوری تاثیرگذار بوده و از آنجایی که واکنش روی سطح کاتالیزور اتفاق می‌افتد، بررسی pH، فاکتور بسیار مهمی خواهد بود چراکه می‌تواند تأثیر زیادی بر عملکرد جذب و تخریب کاتالیزوری نوری داشته باشد. در این پژوهش، اثر pH‌های 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 می‌دهد. تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ در شرایط اسیدی با pH=۴ 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.

۳-۷- 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 کاتالیزور نوری 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 رنگزای، احتمالاً به جذب جزئی مولکول‌های آلی در سطح ذرات کاتالیزور نوری 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.



افزایش میزان کاتالیزور در ابتدا به علت افزایش سطح تماس، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. اما افزایش بیش از حد بهینه ممکن است باعث کاهش سرعت واکنش 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 میزان کاتالیزور، وقتی ۰,۰۳ گرم از کاتالیزور بکار برده شد، میزان تخریب ماده رنگزا را فقط ۷۲ درصد و افزودن مقدار کاتالیزور تا ۰,۰۸ گرم تأثیر چندانی بر میزان تخریب ندارد. بنابراین مقدار بهینه کاتالیزور در این کار معادل ۰,۰۵ گرم است.

### ۳-۱۱- غلظت اولیه ماده آلاینده

تعیین ارتباط سرعت تخریب و غلظت اولیه آلاینده حائز اهمیت است. تخریب کاتالیزوری ماده رنگزای متیل اورانژ با استفاده از کاتالیزور مذکور، با تغییر غلظت آلاینده از ۴۰-۱۰ ppm بررسی شد. نتایج نشان داد که سرعت تخریب ابتدا با افزایش غلظت تا ۲۰ ppm افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش غلظت آلاینده، مقدار بیشتری از مولکول‌های ماده رنگزا، روی سطح کاتالیزور 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 کاتالیزور می‌تواند باعث غیرفعال‌سازی مکان‌های فعال روی آن شود که نتیجه آن کاهش سرعت تخریب است. بنابراین مقدار بهینه غلظت ماده اولیه ماده رنگزای متیل اورانژ در حضور کاتالیزور مذکور، ۲۰ ppm است.

### ۳-۱۲- بررسی بازیابی کاتالیزور

به منظور ارزیابی میزان پایداری و بازیابی کاتالیزور نوری، 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 کاتالیزور نوری بازیافت شده، حتی پس از بازیافت برای بار پنجم کاهش قابل ملاحظه‌ای در فعالیت نشان نداده است.

### ۳-۱۳- اثر دما

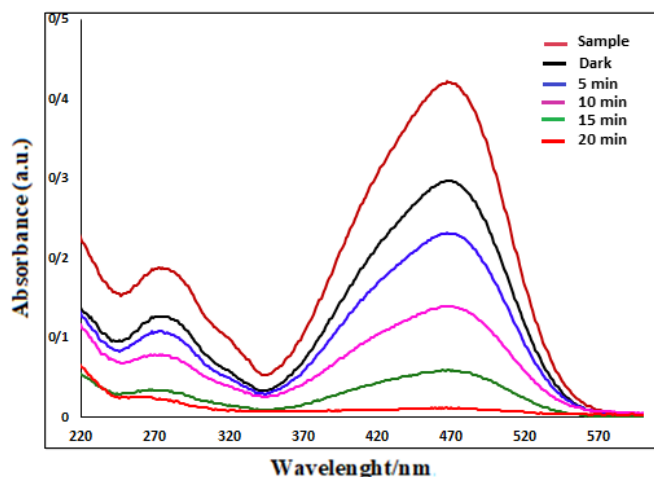
به منظور سنجش اثر دما بر روی خاصیت تخریب نوری ماده رنگزای متیل اورانژ توسط کاتالیزور در pH اسیدی برابر ۴، آزمایش‌ها در دماهای مختلف ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مطابق نتایج در شکل ۱۳، افزایش دما تا دمای ۴۰ °C باعث

### ۳-۹- ایزوترم تجزیه نوری ماده رنگزای متیل اورانژ

برای بررسی فعالیت‌های کاتالیزوری نوری برای کاتالیزور نوری مذکور، ۰,۰۵ گرم کاتالیزور را در ۵۰ میلی‌لیتر 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. کاهش در غلظت ماده رنگزا به علت جذب جزئی مولکول‌های آن بر روی سطح ذرات کاتالیزور نوری است. سپس پراکسید هیدروژن به مخلوط مذکور اضافه و تحت تابش نور مرئی لامپ جیوه فشار بالای W ۴۰۰ قرار گرفت. طیف جذب اشعه فرابنفش 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 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 می‌تواند به طور موثر توسط سیستم کاتالیزوری نوری مذکور تجزیه شوند.

### ۳-۱۰- بررسی غلظت کاتالیزور نوری

به طور کلی افزایش مقدار کاتالیزور نوری به علت جذب نور و تولید جفت‌های الکترون-حفره‌ی بیشتر منجر به افزایش سرعت واکنش تجزیه کاتالیزوری نوری می‌شود. بنابراین سرعت واکنش بستگی مستقیم به جرم کاتالیزور دارد. اما در مقادیر بالاتر از حد مشخصی، سرعت واکنش کاهش می‌یابد. تعیین مقدار بهینه کاتالیزور برای بهره‌وری سیستم ضروری است.



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.

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 است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

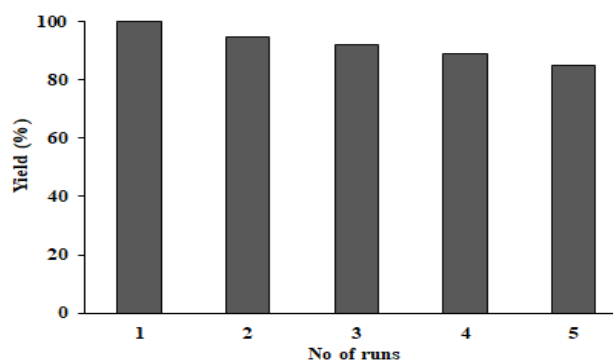
در این کار، یک نانوهیبرید آلی پالادیم مغناطیسی بر روی نیتريد کربن گرافیتی نشانده و به‌عنوان یک کاتالیزور نوری مؤثر در تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی، بررسی شد. عملکرد کاتالیزوری نوری  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$  در مقایسه با  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  خالص و  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4$  خالص، در تخریب ماده رنگزا به دلیل جذب زیاد نور مرئی و انتقال سریع الکترون‌ها و اثرات متقابل، نتایج بهتری نشان داد. بهترین عملکرد برای تخریب ماده رنگزای متیل اورانژ با غلظت ۲۰ ppm تحت تابش نور مرئی، با استفاده از ۰٫۰۵ گرم از کاتالیزور  $\text{Pd-Im@Fe}_3\text{O}_4@\text{g-C}_3\text{N}_4$  در شرایط اسیدی با pH=۴ و بعد از گذشت ۲۰ دقیقه در دمای ۴۰ °C مشاهده شد. فرآیند کاتالیزوری نوری مؤثر در این کاتالیزور را می‌توان وجود ساختار اصلاح شده و ساختارهای نواری منطبق بین  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، پالادیم و اکسید آهن دانست. عواملی مانند افزایش حجم تخلخل، سطح ویژه و انتقال بار مؤثر، می‌توانند باعث بهبود فعالیت کاتالیزور نوری شوند. بازده بالا، سرعت بالا و زمان کم واکنش، قابلیت مغناطیسی در بازیافت آسان و غیرسمی بودن کاتالیزور از مهم‌ترین مزایای این کار هستند. مطالعه این دسته از کاتالیزورهای نوری مغناطیسی مؤثر در نور مرئی، می‌تواند نقطه عطفی جهت حذف آلاینده‌های رنگی در تصفیه آب باشد.

#### تشکر و قدردانی

این پژوهش از طرف دانشگاه کوثر با شماره قرارداد (NO: ۱۰۸۱۱۱۶۱۳) حمایت شده است و بدین‌وسیله نویسنده این مقاله مراتب قدردانی و سپاس خود را از مسئولین ذی‌ربط اعلام می‌دارد.

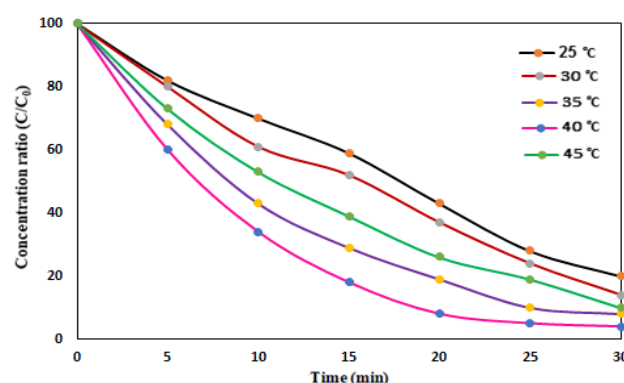
#### تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده 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.



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

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

افزایش سرعت تخریب نوری ماده رنگزای متیل اورانژ می‌شود اما دماهای بالاتر بازده رنگبری را کاهش می‌دهد. به نظر می‌رسد که افزایش دما تا ۴۰ °C، باعث افزایش سرعت حرکت و نفوذ بیشتر مولکول‌های ماده رنگزای متیل اورانژ به سمت نانوذرات کاتالیزوری شده است. بنابراین با افزایش دما، احتمال فراهم شدن جایگاه‌های جذبی بیشتری روی نانوذرات کاتالیزوری 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

#### ۵- مراجع

- Vignesh S, Palanisamy G, Srinivasan M, Elavarasan N, Bhuvanewari K, Venkatesh G, et al. Fabricating  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  anchored on  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with high surface area and nitrogen defects for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PW<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>40</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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. Badiie. Preparation and photocatalytic application of ternary Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GQD/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 review. *Appl Catal B Environ*. 2017; 217:388–406.
20. Samanta S, Martha S, Parida K, Facile synthesis of Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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>.

**How to cite this article:**

Nejat R. Investigating the Catalytic Effect of Magnetic Palladium Nanohybrid Based on Graphite Carbon Nitride in the Degradation of Methyl Orange Dye Under Visible Light Irradiation. *J Color Sci Tech*. 2024;18(1):67-77. <https://doi.org/10.1002/aoc.3745>. [In Persian].