

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir Journal of Color Science and Technology, 18, 2(2024), 135-150 Article type: Research article Open access

www.jcst.icrc.ac.ii

Investigating the Effect of Various Precursors in the Synthesis and Improvement of the Photocatalytic Performance of Graphite Carbon Nitride in the Degradation of Rhodamine B Dye Under Visible Light

Sarina Dousti, Bahaaddin Mahmoodi, Mehran Bijari, Afsaneh Shahbazi* Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, P.O. Code: 1983969411, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history: Received: 09-03-2024 Accepted: 13-07-2024 Available online: 16-09-2024 Print ISSN: 1735-8779 Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/JCST.2024.167291.1224

Keywords: Photocatalytic process Graphite carbon nitride Rhodamine B Decolorization

ABSTRACT

Photocatalytic processes using solar energy are one of the new chemical purification methods in the purification of colored organic pollutants, attracting much attention. Graphite carbon nitride photocatalyst (g-C₃N₄) was synthesized using the thermal polymerization method and using (single or combined) melamine, thiourea, and ammonium chloride precursors. Synthesized photocatalysts based on g-C₃N₄ were analyzed to investigate their structure, morphology, and properties using XRD, FT-IR, SEM, EDX, BET, PL, and DRS analyses and to degrade the cationic dye Rhodamine B (RhB) used. The results of the experiments showed that the graphite carbon nitride synthesized with the combined precursor of melamine, thiourea, and ammonium chloride (MTA) with a dose of 0.2 g/l and a color concentration of 50 mg/l has the highest performance on the degradation of RhB color and after 2 hours, caused 100% decolorization of the dye solution. Also, the photocatalytic efficiency of MTA in the degradation of RhB dye was almost constant in five consecutive cycles. In addition, according to the results of the trapping experiments, the active species of superoxide radical (O_2) was the dominant species for the degradation process of RhB. Hence, MTA can be considered an efficient catalyst due to its advantages, such as one-step synthesis, effective photocatalytic performance, and reusability.

*Corresponding author: * a_shahbazi@sbu.ac.ir

x) (I)



دسترسی آنلاین: www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۸، (۱۴۰۳)۲، ۱۵۰ـ۱۳۵ نوع مقاله: پژوهشی دسترسی آزاد



بررسی اثر پیشمادههای مختلف در سنتز و بهبود عملکرد کاتالیزور نوری کربن نیترید گرافیتی در تخریب ماده رنگزای رودامین بی توسط نور مرئی

سارینا دوستی'، بهاءالدین محمودی'، مهران بیجاری'، افسانه شهبازی"

۱ـ کارشناسی ارشد، گروه فناوریهای محیطزیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، کدپستی:۱۹۸۳۹۶۹۴۱۱ ۲ـ دانشجوی دکترا، گروه فناوریهای محیطزیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، کدپستی:۱۹۸۳۹۶۹۴۱۱ ۳ـ دانشیار، گروه فناوریهای محیطزیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، کدپستی:۱۹۸۳۹۶۹۴۱۱

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله: تاریخ دریافت: ۱۴۰۲٬۱۲٬۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳٬۰۴٬۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳٬۰۶٬۲۶ شاپا الکترونیکی: ۲۱۶۹-۲۳۸۳

DOI: 10.30509/JCST.2024.167291.1224

واژەھاي كليدى:

فرایند کاتالیزور نوری کربن نیترید گرافیتی رودامین بی رنگزدایی

چکیدہ

فرایندهای کاتالیزور نوری با استفاده از انرژی خورشید، در زمره روشهای تصفیه شیمیایی نوین در تصفیه آلایندههای آلی رنگی می باشد که در حال حاضر توجه بسیاری را بـه خـود جلب نموده است. کاتالیزور نـوری کـربن نیتریـد گرافیتـی (۵-۲-۶) بـا اسـتفاده از روش بسپارش حرارتی و با بهرهگیری (تکی و یا ترکیبی) از پیشمادههای ملامین، تیوره و کلرید آمونیم سنتز شد. کاتالیزورهای نوری سنتز شده برپایه g-C3N4 برای بررسی ساختار، ريختشناسي و خواص آنها بـا اســتفاده از آنـاليزهـاي BET ،EDX SEM ،FT-IR ،XRD، PL، و DRS مورد بررسی قرار گرفتند و به منظور تخریب ماده رنگزای کاتیونی رودامین بی (RhB) استفاده شدند. نتایج آزمایشات نشان داد که کربن نیترید گرافیتی سنتز شده با پیش ماده ترکیبی ملامین، تیوره و کلرید آمونیم (MTA) با دوز ۰٫۲ گرم بر لیتـر و غلظـت ماده رنگزای ۵۰ میلی گرم بر لیتر بیشترین عملکرد را بر تخریب RhB داشته و در بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه (۲ ساعت) سبب رنگزدایی ۱۰۰ درصدی از محلول رنگزا شد. همچنـین کارایی کاتالیزوری نوری MTA در تخریب ماده رنگزای RhB در پنج چرخه متـوالی تقریباً ثابت بوده است. علاوه بر این، طبق نتایج آزمایشات به دام انداختن گونههای فعال رادیکال سوير اكسيد (O2•) گونه غالب براي فرآيند تخريب RhB بود. از اين رو، MTA را مي توان به دلیل مزایایی مانند سنتز یک مرحلهای، عملکرد کاتالیزور نوری موثر و قابلیت استفاده مجدد، یک کاتالیزور کارآمد در نظر گرفت.

*Corresponding author: * a_shahbazi@sbu.ac.ir



۱_ مقدمه

از کل آبهای موجود کره زمین، ۹۷ درصد آب شور است و تنها ۳ درصد کل آب شیرین را تشکیل میدهد که به صورت نابرابر در سراسر زمین به شکل رودخانهها، نهرها، یخچال ها و غیره پراکنده شده است. با این حال انتشار آلاینده های مختلف از صنایع به اکوسیستمهای آبی، همین منابع آبی محدود را از نظر تامین آب شرب مورد نیاز انسانها و حیات آبزیان تهدید می کند (۱، ۲). بر این اساس، افزایش مداوم آلودگی آبها یکی از مشکلات اساسی جوامع انسانی کنونی است (۳،۴). آلودگی آب مستقیماً منجر به کمبود جدی منابع آب شیرین می شود. بر اساس گزارش شورای جهانی آب (WWC)، نزدیک به ۳٫۸ میلیارد نفر تا سال ۲۰۳۰ با کمبود آب مواجه خواهند شد (۵). لذا با توسعه صنعت چاپ و رنگرزی، مقدار زیادی از رنگزاهای آلی و سایر آلایندهها به منابع آب شیرین ریخته می شوند و به محیط زیست آسیب جدی وارد می کنند (۶). در بین صنایع مختلف، صنایع نساجی حجم زیادی از یساب خود را که شامل رنگزاها میباشد، به محیطهای آبی تخلیه میکنند. آلودگی آب ناشی از رنگزاها یک نگرانی زیستمحیطی قابـل توجـه اسـت، بـه ویـژه در صنایعی مانند نساجی، کاغذ و فرآوری چرم، که در آن رنگزاهای زیادی استفاده می شود (۷). رنگزاها می توانند از طریق مسیرهای مختلف وارد پیکرههای آبی شوند که منجر به اثرات نامطلوب بر اکوسیستمهای آبی و به طور بالقوه بر سلامت انسان می شود (۸،۹). در این میان، گروه زانتن به دلیل خواص فتوفیزیکی عالی خود از جمله بازده كوانتومى فلورسانس بالا، ضريب خاموشى مولى، مقاومت در برابر سفیدکننده نوری و حلالیت متوسط در آب به خوبی شناخته شده هستند (۱۲–۱۰). این ویژگیهای منحصر به فرد، رنگزاهای زانتن را تبدیل به گزینه مناسبی برای صنایع نساجی، داروسازی و چاپ تبدیل کرده است. یکی از آلایندههای گروه زانتن که اغلب در صنايع نساجي، لاستيک و کاغذ يافت مي شود رودامين بي است. رودامین بی(RhB) یک مادہ رنگزای کاتیونی است. به این معنے کے می تواند در محلول آبی به یون های دارای بار مثبت تفکیک شود. RhB مي تواند با گروه هاي منفي روي مولكول هاي الياف تعامل كند و نمکهایی را تشکیل دهد که محکمتر به الیاف متصل شود و درنتیجه الیاف را رنگدار کند. این ماده رنگزا دارای یک ساختار زنجیره کربنی طویل در دو طرف حلقه بنزن با نیتروژن در وسط همراه با یک گروه کربوکسیل است (۱۳،۱۴). RhB برای انسان سمی بوده و در بدن انباشته می شود، سیستم غدد درون ریز را مختل می کند، باروری را مختل می کند و باعث آسیب ژنتیکی می شود (۱۵). قرار گرفتن در معرض آلایندههای حاوی RhB می تواند باعث یرقان و نار کوزیس در انسان شود (۱۶، ۱۷). علاوه بر این، RhB نیز به عنوان یک ماده رنگزای نوروتوکسیک در انسان و حیوانات طبقهبندی می شود که در صورت بروز آلودگی می تواند باعث عفونت در چشم، پوست، دستگاه

گوارش و دستگاه تنفسی شود (۱۸). رنگزا RhB مولکول های ضعیف قلیایم، هستند که جدا می شوند و کاتیون های رنگارنگی تولید مىكنند كه پايدار بوده و قابل تجزيه زيستى نيستند (۱۹،۲۰). بنابراین، نیاز فوری به توسعه روشهای کارآمد، پایدار و سازگار با محیط زیست برای حذف آلاینده ها از پساب وجود دارد. در حال حاضر روشهای رایج حذف مواد رنگزای آلی در صنعت شامل جداسازی غشایی، جذب سطحی، رسوب شیمیایی و الکتروشیمیایی، اکسایش صوتی و کاتالیزوری نوری می باشند (۲۱). در میان آن ها، کاتالیزوری نوری یک فناوری تصفیه آلودگی کارآمد و سازگار با محیطزیست است که میتواند مواد آلی را به طور کامل معدنی کرده و آنها را از طریق واکنشهای ناشی از نور به دی اکسید کربن و آب تجزیه کند و در نتیجه از آلودگی ثانویه جلوگیری کند. در تحقیقات متعددی فناوری کاتالیزور نوری نیمههادی بر روی تصفیه پساب مواد رنگزای آلی مورد مطالعه قرار گرفته است (۲۲، ۲۳). به عنوان منبع نور برای فرایند کاتالیزور نوری، نور خورشید با مزیتهای برجسته از جمله منبع سازگار با محيطزيست و پايان ايذير، به عنوان ایدهآل ترین قدرت برای رفع کمبود انرژی و حذف آلودگی استفاده شده است (۲۴). به منظور استفاده مؤثرتر از نور خورشید یا پرتوهای ناشی از منابع مصنوعی در واکنشهای کاتالیزوری نوری، کاتالیزورهای نوری با جذب قوی در ناحیه مرئی باید ایجاد شوند (۲۵). در بین کاتالیزورهای نوری نیمهرسانای نور مرئی قوی و پایدار، نیترید کربن گرافیتی (g-C3N4)، اخیرا توجه فوق العاده ای را به خود جلب کرده است. ساختار حلقه هپتازین و درجه چگالش بالا، این نانوماده بدون فلز را قادر میسازد تا دارای مزایای بسیاری مانند پايداري فيزيكي - شيميايي خوب و همچنين ساختار الكترونيكي جذاب همراه با شکاف باند متوسط (۲,۷ eV) باشد (۲۸-۲۶). این ویژگیهای منحصر به فرد، g-C₃N4 را به یک گزینه امیدوارکننده برای کاربردهای کاتالیزور نوری با استفاده از انرژی مرئی تبدیل می کند. همچنین عدم سمیت و پایداری شیمیایی و حرارتی بالاتر کاتالیزورهای نوری مبتنی بر g-C₃N4، آن را برای کاربردهای متنوعی مانند توليد پراکسيد هيدروژن، توليـد هيـدروژن، تثبيـت نيتـروژن و تصفيه پساب ايدهآل مي كند (۲۹، ۳۰). علاوه بر اين، g-C3N4 فراوان است و به راحتی از طریق بسپارش یک مرحله ای مواد اولیه ارزان قیمت مانند سیانامید (۲۶، ۳۱)، اوره (۳۲، ۳۳)، تیواوره (۳۵ .۳۴)، ملامین (۳۶، ۳۷) و دیسیانامید (۳۸، ۳۹) تهیه میشود که باعث می شود کاتالیزوری نوری مبتنی بر g-C₃N4 در مقایسه با سایر کاتالیزورهای نوری مرسوم انتخاب بهتری باشد (۴۰). با این حال، به دلیل جذب ناکافی نور مرئی و بازترکیب سریع جفت های الکترون-حفره تولید شده، عملکرد کاتالیزوری نوری g-C₃N₄ نیازمند بهبود است (۲۴).

نوآوری این پژوهش ادغام یکمرحلهای دو روش مختلف برای

اصلاح کربن نیترید گرافیتی به منظور افزایش کیفیت کربن نیترید گرافیتی اصلاح شده است. در این مطالعه، پژوهشگران از ترکیب همزمان روشهای دویینگ غیر فلزی عنصر گوگرد در کنار لایهبرداری توسط عامل دمنده شيميايي آمونيم كلريد براي افزايش عملكرد کاتالیزوری نوری کربن نیترید گرافتی اصلاح شده بهره بردهاند. یک روش کارآمد و شناخته شده برای تنظیم شکاف گاف نوار ⁽ g-C₃N₄ دوب کردن عنصر گوگرد است که به طور قابلتوجهی جذب نور را افزایش میدهد. رایج ترین روش برای سنتز کربن نیترید گرافیتی دوپشده با عنصر گوگرد، استفاده از پیشماده تیواوره در فرایند بسپارش حرارتی است. استفاده از این روش با دو چالش اساسی همـراه است. چالش اول، بازده تولید بسیار پایین کربن نیترید گرافیتی از ییشماده تیواوره نسبت به پیشمادههای دیگر همچون ملامین است که در این مطالعه برای حل این مشکل از ترکیب پیش مادههای ملامین و تيواوره به عنوان پيش ماده استفاده شده است. دومين جالش نرخ بالای بازترکیبی الکترون- حفرهها در نمونههای سنتز شده با پیشماده تیواوره است. پژوهشگران در این مطالعه برای حل این مشکل از آمونیم کلرید به عنوان عامل دمنده به منظور افزایش مساحت سطح و فاصله بین لایهای در کربن نیترید گرافیتی و در نتیجه کاهش نرخ بازترکیبی الکترون- حفرهها استفاده کردهاند. به این ترتیب در یک سنتز یکمرحلهای بهصورت همزمان روشهای دوپکردن غیرفلزی عنصر گوگرد و لایهبرداری توسط عامل دمنده آمونیم کلرید مورد استفاده قرار گرفت. عملکرد کاتالیزور نوری نانومواد سنتز شده و تعیین کاتالیزور نوری بهینه با استفاده از آزمایش حذف ماده رنگزای کاتیونی RhB تحت شرايط ثابت انجام شد. به منظور تعيين شرايط بهينه براي حـذف

ماده رنگزای RhB، پارامترهای موثر همچون PH، مقدار کاتالیزور نوری و غلظت ماده رنگزا با استفاده از نمونه اصلاح شده بررسی شد. به منظور بررسی عملکرد نمونه سنتز شده در شرایط طبیعی آزمایش حذف ماده رنگزا RhB تحت نور طبیعی خورشید انجام شد. مطالعات پایداری کاتالیزور نوری اصلاح شده طی ۵ چرخه حذف با کاتالیزور نوری و احیا انجام شد. همچنین مطالعات تکمیلی برای بررسی سینتیک تخریب آلاینده های رنگی و مطالعات سازوکار فرایندهای کاتالیزوری نوری به منظور بررسی رفتار حذف کاتالیزور نوری ماده رنگزای RhB توسط کربن نیترید گرفیتی اصلاح شده در این مطالعه

۲_ بخش تجربی ۲_1_ مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش شامل ملامین ^۲، تیواوره ^۲، آمونیوم کلرید ^۱، رنگزا رودامین بی ^۵، هیدروکلریک اسید ^۲ و سدیم هیدروکسید ^۷ هستند. تمامی مواد استفاده شده از شرکت مرک خریداری شدند. مشخصات رنگزای رودامین بی و ساختار شیمیایی آن به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ توضیح داده شده است.

- 1- Band gap
- 2- Melamine
- 3- Thiourea
- 4- Ammonium chloride
- 5- Rhodamine B dye
- 6- Hydrochloric acid
- 7- Sodium hydroxide

جدول ۱: مشخصات رنگزا RhB.
Table 1: The characteristics of the RhB dye

Dye	Acronyms	Molecular Weight (g/mol)	λ max (nm)	Classification	Linear Molecular Structure	Melting Point	Solubility in Water
Rhodamine B	RhB	472.02	553	Xanthene	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	210-211	8-15



Figure 1: The molecular structure of the RhB dye.

۲_ روش کار

ابتدا محلولی از ماده رنگزا، تحت تابش نور مرئی قرار داده شد. این کار در غیاب کاتالیزور نوری انجام گرفت تا از مقاومت ماده رنگزا در برابر تخريب مستقيم توسط نور در طول مدت مورد نظر اطمينان حاصل گردد. همچنین آزمایشهای کنترلی نیز به منظور مقایسه تاثیر متغیرهای مختلف موثر بر فرایند تخریب در شرایط مختلف انجام شد. فعالیت کاتالیزوری نوری نانوماده برای تخریب رودامین بی در دمای اتاق و هوای آزاد با استفاده از تابش نور مرئی توسط یک لامب ۵۰ وات با فاصله ۵ سانتی متری بین محلول و منبع تابش نور، مورد بررسی قرار گرفت. قبل از تابش نور، محلول با استفاده از همزن مغناطیسی در محیط تاریک به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا تعادل جذب- واجذب برقرار گردد. همه متغیرهای موثر درتمامی بررسیها ثابت در نظر گرفته شده و متغیری که تاثیر آن بر میزان تخریب مورد بررسی قرار می گیرد، به عنوان تنها متغیر سیستم تعریف شد. اثر متغیرهای مانند pH، مقدار کاتالیزور نوری مصرفی و غلظت محلول رنگی بر میزان تخریب سنجیده شد. علاوه بر این، به منظور بررسی میزان تاثیر نور خورشید بر فرایند رنگبری و مقایسه آن با منبع نور مصنوعی، فعالیت کاتالیزوری نوری نانوماده تحت نور خورشید در محيط طبيعي نيز انجام گرديد.

۲_۲_۱ سنتز کاتالیزور نوری کربن نیترید گرافیتی

در این روش، ابتدا ۱۰ گرم پودر ملامین به قایقک آلومینا منتقل گردید. سپس قایقک در کوره لولهای در دمای ℃ ۵۵۰ با نرخ افزایش دمای C/min ۵ ۹۲ به مدت ۳ ساعت در اتمسفری از گاز نیتروژن حرارت داده شد. پس از خنک شدن کوره تا دمای اتاق، پودر حاصل که کربن نیترید گرافیتی پایه می باشد M نام گذاری شد. سپس در مرحله بعد، ۱۰ گرم مخلوط پودر ملامین و آمونیم کلرید با نسبت (۱:۱) به مدت یک ساعت در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه هم زده شد تا محلول همگن شود. سپس محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای ^C ۱۰۰ خشک شد. در ادامه، یودر حاصل به قایقک آلومینا منتقل گردیده و در کوره لولهای در شرایط مشابه با ماده پایه حرارت داده شد. پس از خنک شدن کوره تا دمای اتاق، یودر حاصل MA نام گذاری شد. در پایان، ۱۰ گرم مخلوط پودر ملامین، تیواوره و آمونیم کلرید با نسبت ۱:۱:۱ به مدت یک ساعت در ۱۰۰ ml آب دیونیزه به وسیله همزن مغناطیسی، هم زده شد. سپس محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای C[°] ۱۰۰ در آون خشک شد و پودر حاصل، در قایقک آلومینا قرار گرفته و به مدت ۳ ساعت در کوره لولهای در دمای C° ۵۵۰ با نرخ افزایش دمای C/min و در اتمسفری از گاز نیتروژن حرارت داده شد. پس از خنک شدن کوره در دمای اتاق، پودر شیری رنگ حاصل، کربن نیترید گرافیتی سنتز شده با بهره گیری ترکیبی از پیشمادههای ملامین، تیواوره و آمونیم کلرید است که با عنوان MTA نامگذاری شد.

۳_ نتایج و بحث

۳_۱_ نتایج شناسایی ویژگیهای فیزیکی- شیمیایی و نــوری کاتالیزور نوری سنتز شده

۳-۱–۱– تحلیل آزمون طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریـه (FTIR)

به منظور تعیین ساختارهای گرافیتی نمونههای سنتز شده، طیف -FT IR گرفته شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. همه نمونهها قلههای ارتعاشی مشابهی را نشان دادند. بنابراین، نتیجه گرفته شد که گروههای عاملی مشابهی روی سطح نمونههای سنتز شده وجود دارد. این قلهها مشابه ساختار گزارش شده کربن نیترید گرافیتی در پژوهشهای قبلی بودند (۴۱، ۴۲).

قله جذب قوی با مرکزیت تقریباً ۲۰ ۸۱۰ و ۸۹۱ به ترتیب با مشخصه واحدهای تری-اس-تری آزین و حالت تغییر شکل N-H در گروههای آمینو مطابقت دارد. این مورد با آنچه قبلا در مطالعات گذشته (۴۳، ۴۴) گزارش شده بود، مشابهت داشت.

همچنـین در ایـن شـکل فرکـانسهـای ارتعاشـات کششـی هتروسـیکلهـای C-۸ در محـدوده ^{۱-} ۲۰۰۳ تـا ۱۶۳۹ نشـان داده شده است. در این محدوده، قله موجود در ناحیه ^{۱-} ۲۵۹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=۵، قلههای موجـود در ناحیـه ^{۱-} ۱۹۴۱ و ۱۵۷۵ cm و دو قله ^{۱-} ۲۵۸ cm و ^{۱-} ۲۰۰۹ مربـوط بـه ارتعاشـات کششی پیوند -CO0- است (۴۵). علاوه بر این، قلههای وسیع در ناحیه ۱۰- ۲۰۰۰ cm تـا ۲۰۰۰ مربـوط بـه حالـتهـای ارتعـاش کششی اسـ میاشد (۴۶). دوپ شدن گوگرد در قله ^{۱-} ۲۳۶ آشکار شـد کـه بـه حالتهای ارتعاش کششی C-3 نسبت داده شد (۴۷). نتایج طیـف FT استان میدهد که نانوماده مورد نظر به خوبی سنتز شده است.



Figure 2: The FT-IR spectra of the synthesized M, MA and MTA.

۲-۱-۳ تحلیل الگوهای آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۳ الگوهای XRD نمونههای سنتزشده کربن نیترید گرافیتی (MA و MTA) را همراه با الگو کربن نیترید گرافیتی پایه (M) نشان میدهد. همه نمونهها قلههای پراش مشابهی را نشان میدهند. بر اساس نتایج به دست آمده، قله قوی و واضح در ۲۷٫۶° به دلیل انباشته شدن سامانههای آروماتیک مزدوج است که برای مواد گرافیتی به عنوان قله (۰۰۲) (mr ۵٫۳۲۵) اختصاص داده شده است. اوج پراش در ۲۰۴٬ (mr ۱۳٬۲۵) اختصاص داده شده است. است که نشاندهنده بستهبندی ساختاری داخلی است. در مقایسه با ویژ گیهای الگوهای XRD نشان میدهد که ساختار کلی عمدتا حفظ میشود. با این حال، شدت قلهها ظاهراً ضعیف و پهنای آنها عریضتر شدهاند، که میتواند ناشی از تغییر ساختار شبکه ناشی از کاهش اندازه ذرات پس از دوپکردن باشد (۴۹).

۳–۱–۳– تحلیل نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جزئیات ساختار فیزیکی و مورفولوژی سطح نمونه سنتزشده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴ مشاهده میشود، نمونه سنتزشده دارای شکاف و تخلخل است. در طی سنتز کاتالیزور نوری، تجزیه ملامین و آمونیوم کلرید باعث تولید گاز آمونیاک میشود. بنابراین مقدار قابل توجهی از گاز نقش میکند. نتیجه انتشار گاز آمونیاک، گسترش سطح نمونه سنتزشده است. این عمل نه تنها باعث افزایش سطح ویژه کاتالیزور نوری و ایجاد مکانهای فعال بیشتر برای واکنش میشود، بلکه بار حاملهای تولید شده را نیز کاهش میدهد. علاوه بر این، وجود گاز آمونیاک در فرایند بسپارش باعث گسترش سطح کاتالیزور نوری

می شود (۵۰). همچنین، ساختار متخلخل MTA را می توان به وجود گاز H2S حاصل از پیش ماده تیواوره در طول فرایند کشته سازی نسبت داد. نتایج تجربی ذکر شده مطابقت خوبی با نتایج BET دارد (۴۸).

EDX) الـ4- طيفسنجى پراش انرژى پرتو ايكس

علاوه بر این، آنالیزهای EDX و mapping نیز برای آشکار کردن توزیع همگن عناصر C، N، O و S و محتوای هر یک در MTA استفاده شد. نتایج در شکل ۵ و جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، نسبت اتمی و نسبت وزنی گوگرد برای کاتالیزور نوری به ترتیب ۲٬۸۲ درصد و ۶٬۶۴ درصد بود که حضور گوگرد در ساختار نمونه را تایید میکند و نشان میدها د که این عنصر با موفقیت بر روی کاتالیزور نوری دوپ شده است.





شدہ (MTA)	فتوكاتاليست سنتز	تشکیل دهنده	عناصر	، ۲: مقادیر	جدوا
		<u>U</u> #			

Coble 2.	The emount	of the come	tituant alam.	anto of the o	unthorizod	mb at a a stal
able 2:	The amount	of the cons	lituent eleme	ents of the s	vnuiesizeu	DHOLOCALAIN

Elements	Weight Percentage	Atomic Percentage
С	41.7	47.42
Ν	46.53	45.38
0	5.12	4.38
S	6.64	2.83
Total	100.00	100.00

Tet Part and Series و توانایی جذب نور نمونه های سنتز شده از طریق ویژگیهای نوری و توانایی جذب نور نمونه های سنتز شده از طریق آنالیز DRS Vis-UV تعیین گردید. نتایج آنالیز برای نمونه های M، M و MTA در شکل ۴–۷ نشان داده شده است. همان طور که از شکل قابل مشاهده است، همه نمونه ها قادر به جذب نور در ناحیه مرئی بودند، اما شدت جذب توسط MTA بیشتر از گونه های دیگر بود. باباراین، مواد سنتز شده دارای ویژگی های مناسب برای فعالیت های کاتالیزوری نوری در ناحیه نور مرئی هستند. یکی از معیارهای مناسب و مهم که برای مطالعه تشکیل جفتهای الکترون – خفره القا شده توسط نور و انتقال آن ها مورد استفاده قرار می گیرد انرژی گاف نوار است نور و انتقال آن ها مورد استفاده قرار می گیرد انرژی گاف نوار است نور و محاسبه انرژی گاف نوار کاتالیزورهای نوری سنتز شده مورد بررسی نور از گرفت. در این تحقیق، از نمودار تاوک^۱ برای محاسبه انرژی گاف نوار به دست آمده از نتایج آنالیز UV

روش، همان گونه که در شکل ۶ قابل مشاهده میباشد، نمودار بر حسب (ahv) در محور عمودی و انرژی فوتون(Eg) در محور افقی رسم شد. سپس، خطی که کاملا با خط نمودار مماس بوده و در یک راستا قرار داشت و به طوری که ۰=۵ بود، رسم شد و نقطهای که این خط محور افقی را قطع می کرد، انرژی گاف نوار نوری مستقیم در نظر گرفته شد. برای محاسبه انرژی باند گپ از رابطه ۱ استفاده شد:

 $(\alpha hv)^2 = k(hv - E_g)$

 E_g ،(eV) انرژی فوتون (hv ماده، hv فریب جذب ماده، α انرژی فوتون (eV)، انرژی گاف نوار نوری(eV) و k یک ثابت تناسب است.



(1)

MTA شکل ۴: تصویر SEM نمونه Figure 4: The SEM analysis of the MTA.



.MTA شكل ۵: تصوير EDX و عناصر تشكيل دهنده نمونه Figure 5: The EDX analysis and elements of the MTA.





به کمک نتایج به دست آمده از این آزمونها مشخص شد که مقادیر E₈ برای نمونههای MA, MTA و M به ترتیب ۲,۹۲، ۲,۹ و ۲,۹۲ است. این نتایج نشان میدهد ساختار الکترونیکی نیترید کربن تغییرات جزئی داشته است که به تغییرات اندازه کوانتومی نسبت داده می شود (۵۲). در این نمودار فاصله نوار بعد از دوپ کردن گوگرد بیشتر شده است اما با این حال عملکرد جذب نوری به طور قابل توجهی بهبود یافته و کارایی استفاده از تابش افزایش یافته است که متعاقباً منجر به افزایش فعالیت کاتالیزوری نوری شده است (۲۲). همچنین وجود آمونیم کلرید و به دنبال آن وجود گاز آمونیم کلرید باعث اصلاح کربن نیترید گرافیتی پایه شده است (۵۰). از این رو، مشاهده شد که نمونه MTA در ناحیه نور مرئی، به دلیل ترکیب مجدد کمتر جفت الکترون – حفره القـا شـده بـا نـور، دارای فعالیت مجدد کمتر بوت ایکترون – دفره القـا شـده بـا نـور، دارای فعالیت

Sample	Band Gap (eV)	Adsorption Band Edge (nm)
М	2.72	466
MA	2.8	447
MTA	2.92	420



Fig. 7 The PL graph of the MTA, MA and M specimens

همان طور که از شکل ۸ مشاهده می شود، ایزوترم جذب و اجذب گاز نیتروژن نمونه MTA به ایزوترم نوع IV با حلقه پسماند ^۱ H3 نسبت داده شده است، که نشان از ساختار متخلخل نمونه دارد. با استفاده از نمودارهای BET، سطح ویژه M، AM و MTA به ترتیب مدود ۳٬۶۷، ۳٬۶۷ و BET، سطح ویژه M، AM و ATM به ترتیب M، مرود همچنین قطر حفرات M، M و MTA به ترتیب حدود ۱۹٫۵، ۱۹٫۴۱ و mTA بالاترین مساحت مطح را نسبت به M و MA داشته است. از آنجا که لایهبرداری شیمیایی توسط عامل دمنده آمونیم کلرید در کنار دوپ کردن غیر فلزی عنصر گوگرد به Ma C-3 می تواند مساحت سطح ویژه را افزایش فلزی عنصر گوگرد به S-3N بهبود می خشد. بدین ترتیب دهد، بنابراین مکانهای و اکنش فراوان تری را فراهم می کند و فعالیت کاتالیزوری نوری را برای تجزیه RhB بهبود می بخشد. بدین ترتیب ساختار متخلخل می باشد که نقش مهمی در فعالیت کاتالیزوری نوری ایفا می کند (۵۰).

1- Hysteresis

PL-1-7 طيف سنجي فوتولومينسانس (PL)

بازدهی جداسازی و انتقال جفت الکترون – حفره تولید شده از نور نقش اساسی را در بهبود عملکرد نیمههادیها بازی میکند. بدین منظور طیف نورتابی (PL) برای نمونههای سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). در مقایسه با M و MA، نمودار PL نمونه MTA تغییرات قابل توجهی داشته است. این تغییرات به دلیل اثر اندازه کوانتومی است که با آنالیز UV-vis DRS سازگار میباشد. همانطور که مشاهده می شود، شدت PL نمونه نهایی بسیار کمتر از نمونههای ديگر است که به وضوح نشان ميدهد افزايش مساحت سطح ويژه کربن نیترید گرافیتی در اثر لایهبرداری شیمیایی توسط عامل دمنده آمونیم کلرید که موجب افزایش فاصله بین لایهای در نمونه شده، در کنار دوپ کردن عنصر گوگرد بر روی سطح فتوکاتالیست فرایند بازتركيبي جفت الكترون- حفره توليد شده را تحت تاثير قرار داده است. این نتیجه نشان دهنده جداسازی کارآمدتر حامل های بار توسط كاتاليزور نوري MTA مىباشد. افزايش راندمان جداسازى MTA عمدتاً به این دلیل است که لایهبرداری به کمک عامل دمنده باعث افزایش مساحت سطح کاتالیزور نوری شده و مکانهای فعال بیشتری را برای جذب نور فراهم میکند و از سوی دیگر دوپکردن عنصر گوگرد را می توان به عنوان مکانهای به دام انداختن برای جلوگیری از نوترکیبی بار تصور كرد، از اين رو به طور موثرى از نوتركيب الكترون- حفره جلوگیری میکند و خواص کاتالیزوری نوری را ارتقا میدهد. علاوه بر این، ماده MTA دارای وسیع ترین محدوده طول موج پاسخ فتوولتائیک در مقایسه با M و MA است که نشان دهنده کار آمدترین ظرفیت جذب نور کاتالیزور MTA است که به خوبی با نتایج طیف جذبی UV-vis که در بالا ذکر شد مطابقت دارد (۴۲،۵۳).

BET) تخلخلسنجی (BET)

به منظور تجزیه و تحلیل سطوح سطح ویژه BET و تخلخل نمونهها که عوامل مهمی برای کارایی کاتالیزوری نوری هستند، آزمایشهای ایزوترم جذب و دفع گاز نیتروژن در دمای K° 77 انجام شد. نتایج اندازهگیریهای سطحBET ، حجم منافذ و قطر منافذ در جدول ۴ خلاصه شده است.



Figure 8: The Adsorption-Desorption analysis of the MTA.

۳_۲_ بررسی کارایی کاتالیزوری نوری نانومواد سنتز شده ۳_۲_۱_انتخاب کاتالیزور نوری بهینه

ابتدا، برای مقایسه عملکرد کاتالیزورهای نوری سنتز شده تحت تابش نور مرئی (۲۰۰ -۷۰۰)، شرایط عملیاتی مشابه در نظر گرفته شد (شکل ۹). در این راستا، رنگزای رودامین بی به عنوان آلاینده هـدف، با غلظت Δ۰ mg/L و pH طبیعی محلول (۴٫۰) تنظیم گردید. به منظور بررسی تخریب آلایندہ در غیاب کاتالیزور نوری، فرایند نورکافت تحت نور مرئی انجام شد. مشخص شد که رنگزا نمی تواند به راحتی تحت تابش مصنوعی تجزیه شود، زیرا یس از ۱۲۰ دقیقه تابش تخریب قابل توجهی در غلظت رنگزا مشاهده نگردید. پس از اطمینان از عدم تخریب آلاینده در غیاب کاتالیزور نوری، mg/l را ا هر کاتالیزور نوری به محلول اضافه گردید. پس از آمادهسازی، محلول به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی مخلوط شد تا به تعادل جذب-واجذب برسند. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است ۵٫۵۱ و ۱۴٫۸۸ درصد جذب به ترتیب توسط M و MA به دست آمد، در حالی که ۱۵٬۹۴ درصد توسط MTA جذب شد. این افزایش در جذب بیشتر مربوط به خصوصیات ساختار کاتالیزور نوری است. به گونهای که مساحت سطح ویژه بیشتر می تواند مکان های واکنش سطحی بیشتری برای جذب و واکنش کاتالیزوری را در طول تخریب

نوری فراهم کند (۴۱). سپس محلول تحت تابش نور مرئی با شدت نور ۲۰٫۵۵ هرار گرفت. پس از ۱۲۰ دقیقه تابش، ۴۶٫۲۱ درصد و ۲۰٫۰۳ درصد آلاینده به ترتیب توسط M و MA تجزیه شدند، در حالی که MTA با ۱۰۰ درصد تخریب، بیشترین فعالیت کاتالیزوری نوری را داشت. علاوه بر این، همان طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، عملکرد کاتالیزوری نوری ۹۹٫۲۷ و افزایش یافته در این مهدهد که کاتالیزور نوری سنتز شده ۹۹٫۴۷ درصد رنگزا را در ۶۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی تجزیه کرده است که کارایی کاتالیزوری نوری بالاتری نسبت به سایر مقادیر گزارش شده ایجاد میکند.

با توجه به مطالب عنوان شده، به دلیل ایـن کـه MTA بـالاترین عملکرد کاتالیزوری نوری را در تخریب آلاینده آلی از خود نشان داد، این ماده به عنوان کاتالیزور نـوری نهایی بـرای بررسـی تـاثیر سایر متغیرها بر فرایند تخریب رنگزا انتخاب گردید.



شکل ۹: مقایسه فعالیت کاتالیزوری نوری نمونههای MTA، MA و M برای تخریب نوری رنگزا تحت تابش نور مرئی در شرایط ۱۲۰ دقیقه تابش نور، ۴٫۰ pH، مقدار فوتوکاتالیست ۴٫۰۳گرم بر لیتر و غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی گرم بر لیتر.

Figure 9: The comparison between photocatalytic performance of MTA, MA and M specimens for dye photodegradation under visible light (irradiation time: 120 min, pH: 4/0, photocatalyst dosage: 0/3 g/l, initial concentration: 50 mg/l).

جدول ۴: ویژگیهای جذب گاز نیتروژن نمونههای M,MA,MTA. Table 4: The Nitrogen adsorption features of the MTA, MA and the M psecimens.

Sample	Pore Diameter (nm)	Pore Volume (cm ³ /g)	BET Surface Areas (m²/g)
М	16.508	0.0151	3.6729
МА	11.411	0.0323	11.337
MTA	6.8373	0.1462	85.503

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۸ (۲(۱٤۰۳)، ۱۳۵–۱۳۵

۳_۲_۲_ اثر متغیرها بر عملکرد فتوکاتالیست بهینه ۳_۲_۲_۱ اثر pH محلول در فرآیند تخریب رنگزا

در این بخش، اثرات تغییر PH محلول بر عملکرد فرایند کاتالیزوری نوری با شرایط عملیاتی مشابه (مقدار کاتالیزور ۲٫۹۱ منظت ۵۰۰mg/l رنگزا، شرایط منبع نور مشابه و زمان تابش ۱۲۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، ابتدا pH طبیعی محلول اندازه گیری شد (۴). سپس محلولهای رنگی با pHهای متفاوت (۳، ۵، ۶ و ۷) تهیه گردید که برای تنظیم pH محلولها از محلول های رقیق ICH و NaOH استفاده گردید.

بر طبق شکل ۱۰، راندمان حذف MTA در بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی در PHهای ۶،۵، ۴،۳ و ۷ به ترتیب ۸۶، ۸۶ ۶۷، ۱۲ و ۱۰ درصد بود که میتوان نتیجه گرفت سرعت تخریب رنگزا پس از افزایش PH محلول کاهش مییابد. به عبارت دیگر، میتوان مشاهده کرد که با افزایش مقدار H از مقدار طبیعی (۴)، بازده تخریب رنگزا به طور چشمگیری کاهش مییابد. این کاهش را میتوان به بار سطحی کاتالیست نسبت داد. طبق گزارش های قبلی نقطه بار صفر (pzc)، کربن نیترید گرافیتی H ۴٫۲ است (۵۴). بنابراین، سطح MTA زمانی که مقدار H از ۲٫۴ افزایش مییابد، بار منفی ایجاد میشود که باعث عدم واکنش گونه های فعال با سطح کاتالیست شده و این امر باعث کاهش راندمان تخریب رنگزا می شود (۵۵). از این رو، شرایط طبیعی با مقدار H ۴ برای آزمایش های بعدی انتخاب شد.

۲-۲-۲-۲ اثر مقدار کاتالیزور نوری در فرایند تخریب رنگزا در ادامه بررسی متغیرهای مختلف عملیاتی، اثرات تغییر مقدار کاتالیزور بر عملکرد حذف رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، مقادیر مختلف MTA (۰٫۱۵ ،۰٫۱ و ۰٫۳ mg/l) با شرایط عملیاتی مشابه (pH طبیعے (۴)، غلظت ۵۰ mg/l رنگزا، شرایط منبع نور مشابه و زمان تابش ۱۲۰ دقیقه) مورد استفاده قـرار گرفت. شکل ۱۱ نشان داد که بازده حذف با مقدار اولیه ۰٫۳ mg/l کاتالیست ۱۰۰ درصد بود و با کاهش این مقدار به ۲ mg/l، بازده حذف ثابت باقی ماند. اما با کاهش بیشتر مقدار کاتالیست از این مقدار به ۰٫۱۵ و ۰٫۱ mg/l مقدار حذف به ۹۶ و ۸۴ درصد کاهش یافت. این کاهش به دلیل مکانهای فعال کاتالیستی ناکافی است. بـر طبق مطالب ذکر شده، گونههای فعال OH ، ⁻O2 ، ⁻e و ⁺h و واکنش این گونهها با مولکولهای آلاینده نقش مهمی در فرایند تخریب كاتاليزورى نورى ايفا مى كنند. مساحت سطح بيشتر كاتاليزور و رسیدن فوتونهای تابیده شده به آنها باعث تولید بیشتر این رادیکالها می شود. بنابراین با کاهش مقدار کاتالیزور، مساحت سطح در دسترس برای مولکولهای آلاینده کاهش می یابد و رادیکالهای

فعال کمتری در طی فرایند تولید می شود که باعث کاهش میزان تخریب خواهد شد. با در نظر گرفتن این نتایج، ۰٫۲ mg/l مقدار بهینه کاتالیزور نوری برای آزمایش های بعدی در نظر گرفته شد.



شکل ۱۰: تاثیر pH اولیه رنگزا MTA بر فرایند تخریب نوری در شرایط ۱۲۰ دقیقه تابش نور، مقدار کاتالیزور نوری ۰٫۱ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ میلی گرم بر لیتر.

Fig. 10 The effect of initial pH of the dye solution on the photodegradation process (irradiation time: 120 min, photocatalyst dosage: 0.1 g/l, initial concentration: 50 mg/l).



شکل ۱۱: تاثیر مقدار اولیه کاتالیزور نوری بر فرایند تخریب نوری مرئی (زمان تابش ۱۲۰ دقیقه، ۴ pH و غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی گرم بر لیتر). Figure 11: The effect of initial dosage of photocatalyst on the

photodegradation process (irradiation time: 120 min, pH:4.0, initial concentration: 50 mg/l).

۲-۲-۲ اثر غلظت رنگزا در فرایند تخریب رنگزا

غلظت رنگزا ممکن است بر تجزیه آن و سپس بر فعالیت کاتالیزوری نوری تأثیر بگذارد. لذا در این مرحله تاثیر تغییرات غلظت رنگزا بر فرایند حذف مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، محلول هایی از رنگزا با غلظتهای ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ا/m ۷۲ تهیه گردید و سایر متغیرها شامل PH، شرایط تابش نور، مقدار کاتالیزور نوری و مدت زمان نوردهی ثابت در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده از این بخش (شکل ۱۲) نشان می دهد که زمان مورد نیاز برای تجزیه محلول رنگزا به طور قابل توجهی به غلظت اولیه رنگزا بستگی دارد و با افزایش غلظت آلاینده، مقدار و سرعت حذف کاهش می ابد. همچنین مشخص گردید که تخریب کامل رنگزا در کمتر از ۱۲۰ دقیقه برای مقادیر نسبتاً کم غلظت اولیه (ا/ ۳۰ – ۲۰) ممکن بوده اما برای غلظت های اولیه بالاتر (ا/ me

می توان نتیجه گرفت که سرعت تخریب نوری به شدت به غلظت اولیه رنگزا بستگی دارد. بازده تجزیه نـوری RhB بـا افـزایش غلظـت اولیه رنگزا کاهش یافت. این فرایند می تواند به این دلیل باشد کـه بـا افزایش غلظت اولیه رنگزا، مقدار بیشتری از مـاده رنگـزا روی سـطح کاتالیزور نوری جذب می شـود. بنـابراین، تولیـد رادیکـالهـای فعـال کاهش می یابد، زیرا مکانهای فعال توسـط رنگـزا اشـغال می شـوند (۸۸–۵۶). با افزایش غلظت اولیه رنگزا، مولکولهای جذب شده آن در سطح کاتالیزور افزایش می یابد و بر فعالیت کاتـالیزوری مـاده تـأثیر میگذارد (۵۹،۶۰). علاوه بر این، کاهش طول مسـیر نـور بـه دلیـل افزایش غلظت رنگزا را نیز نمی توان نادیده گرفت.



شکل ۱۲: تاثیر غلظت اولیه MTA بر فرایند تخریب نوری در ۱۲۰ دقیقه

تابش نور، ۴٫۰ pH و مقدار فوتوکاتالیست ۰٫۱ گرم بر لیتر.

Figure 12: The effect of initial concentration on the photodegradation process (irradiation time: 120 min, pH: 4/0, photocatalyst dosage: 0.1 g/l).

۳-۲-۲-۴ بررسی تخریب رنگزا با نور طبیعی (خورشید) فعالیت کاتالیزوری نوری MTA همراه با تجزیه نوری محلول RhB در غیاب کاتالیزور تحت تابش نور طبیعی با شدت نوری ۶۵۰ W/m² در شرایط ۱۲۰ دقیقه تابش نور، ۴ pH ، مقدار کاتالیزور نوری ۳۰٫۰ گرم بر لیتر و غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت (مکان: دانشگاه شهید بهشتی؛ تاریخ: ۱۴۰۲/۲۲٫۲۳ ؛ وضعیت آب و هوا: آفتابی) (شکل ۱۳). نتایج نشان میدهد که کاتالیزوری نوری MTA میتواند محلول RhB را تحت تابش نور طبیعی در فضای باز به طور کامل تخریب کند.

۲-۲-۲ مطالعات سینتیک فرایند

به منظور تفسیر دادههای تجربی و بررسی بیشتر فعالیت کاتالیزوری نوری، سینتیک تخریب رنگزا (شکل ۱۴) با شرایط عملیاتی مشابه با قبل (PH طبیعی (۴)، غلظت /۵۰ سرایگزا، شرایط منبع نور مشابه و زمان تابش ۱۲۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به معادله در ان تابش ۱۲۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به معادله مدل سینتیکی شبه مرتبه اول مطابقت دارد. نتایج سینتیکی ثبت شده تأیید می کند که علی رغم تفاوت ناچیز نرخ واکنش بین شده تأیید می کند که علی رغم تفاوت ناچیز نرخ واکنش بین ا/مm9 و ا/m9 ۵۰، ثابت سرعت شبه مرتبه اول ۳٫۱۸ (k) برای مدیرا ۲۰۱۳ (۱۹ می دود که نرخ ثابت کاتالیزور نوری با کاهش غلظت اولیه افزایش می یابد.



شکل ۱۳: بررسی تخریب رنگزا توسط MTA تحت نور خورشید در ۱۲۰ دقیقه تابش نور، ۴٫۰ pH، مقدار فوتوکاتالیست ۰٫۳ گرم بر لیتر و غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی گرم بر لیتر.

Figure 13: Investigation of the photodegradation of dye under sunlight (irradiation time: 120 min, pH:4.0, photocatalyst dosage: 0.3 g/l, initial concentration: 50 mg/l).



۳_۳_ سازوکار تخریب آلاینده

به طور کلی و بر اساس مطالب ذکر شده، گونههای فعال تولید شده در فرایند نقش مهم و اساسی در تخریب نوری ایفا میکنند. بر این اساس، به منظور بررسی سازوکار واکنش کاتالیزور نوری ماده سنتز شده، آزمایش به دام انداختن گونههای فعال^۱ انجام شد. در آزمایش، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA-2Na، ۱ میلیمولار)، ایزوپروپانول (IPA، ۱ میلیمولار)، نیترات نقره (AgNO3، ۱ میلیمولار) و اسید اسکوربیک (ویتامین C، ۱ میلیمولار) به ترتیب به عنوان عوامل جذب برای حفره، رادیکالهای هیدروکسیل، الکترونها و رادیکال های سوپراکسید تولید شده با نور استفاده شد. همان طور که در شکل ۱۵ نشان داده شده است، حضور گیراندازها^۲ همگی کارایی تخریب MTA را کاهش دادند. حضور میراندازها^۲ همگی کارایی تخریب MTA

جدول ۵: مقایسه عملکرد کاتالیزوری نوری در این پژوهش با مطالعات قبلی.

Ref.	Band gap (eV)	BET (m ² .g ⁻¹)	Degradation Percantage	Exposure Duration (min)	Photocatal yst Dosage (g.l ⁻¹)	Dye Concentration (mg.l ⁻¹)	Dye	Source of Light	Photocatalyst
(61)	1.78	-	84.25	120	1	30	RhB	Tungsten wire lamp, 300 W	S-d g-C ₃ N ₄
(48)	2.76	14.77	96.13	18	1	10	RhB	Xe lamp, 300W	S-d porous g- C ₃ N ₄
(62)	2.7	60.2	90	180	0.5	10	MO	Halogen lamp 100 W	SCNPNS ^a
(41)	2.56	52	85	120	1	10	RhB	Xe lamp, 500W	S-d g-C ₃ N ₄ porous rods
This Study	2.94	85.503	99.47 (in 60 min)	120	0.3	50	RhB	LED, 50 W	MTA

فرایند تخریب داشت و بازده تخریب را به ترتیب به ۹۸،۹، ۹۹،۹ و ۹۳٫۹ درصد کاهش داد، که نشان میدهد الکترونها، رادیکالهای هیدروکسیل و حفرات گونههای فعال اصلی نیستند. از سوی دیگر، افزودن اسکوربیک اسید^۲، تخریب نوری کاتالیزور نوری را به طور قابل توجهی (۲۶٫۸ درصد) کاهش داد. با بررسی این نتایج میتوان نتیجه گرفت که گونه فعال ⁻O2 نقش قابل توجهی در واکنش کاتالیزوری نوری ایفا میکند.



شکل ۱۵: تاثیرات گیراندازهای AgNO₃ ،IPA ،EDTA-2Na و AgNO₃ . acid بر فرایند کاتالیزور نوری.

Figure 15: The effects of EDTA-2Na, IPA, AgNO₃ and Ascorbic acid on photocatalytic process.

1- Trap experiment

2- Scavengers

3- Ascorbic Acid

۴_ نتیجه گیری

در این پژوهش، کات الیزور نوری کربن نیترید گرافیتی حاصل از ترکیب پیشمادههای ملامین، تیوره و آمونیم کلرید (MTA) همراه با مساحت سطح بالا و خواص کات الیزوری نوری مناسب از طریق بسپارش حرارتی یک مرحله ای با موفقیت سنتز شد. ساختار، ریخت شناسی و خواص نوری MTA با جزئیات مورد بررسی قرار گرفت. از طریق بررسی خصوصیات (شامل تجزیه و تحلیل XRD، گرفت. از طریق بررسی خصوصیات (شامل تجزیه و تحلیل XRD، موفق گوگرد در کاتالیزور نوری از طریق تشکیل پیوند S-S در -g موفق گوگرد در کاتالیزور نوری از طریق تشکیل پیوند S-S در -g کاتالیزور نوری سنتز شده برای رنگزدایی از محلول رنگزای RhB مورد استفاده قرار گرفت و تحت نور مرئی، فعالیت کات الیزور نوری بهبود یافته ای را نشان داد. با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد که تنها پس از ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی در حضور g ، کاتالیزور نوری سنتز شده و H ، عمل رنگزدایی به میزان ۱۰۰

۵_ مراجع

درصد انجام شد. همچنین فعالیت کاتالیزوری نوری MTA با نور طبیعی (خورشید) نیز مورد بررسی قرار گرفت که در حضور ۳g ۹٫۰ کاتالیزور نوری سنتز شده و ۴pH پس از ۱۲۰ دقیقه تابش خورشید عمل رنگزدایی به میزان ۱۰۰ درصد انجام شد. همچنین مشخص کردید که 2۰۰ تولید شده، نقش مهمی در فرآیند تخریب نوری ایفا میکند. به طور کلی میتوان نتیجه گرفت که MTA یک نانوماده بسیار مناسب برای کاربردهای کاتالیزوری نوری سازگار با محیطزیست جهت رنگزدایی مواد رنگزای صنعتی میباشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه شهید بهشتی که حمایت مالی این پژوهش را بر عهده داشته است کمال تشکر را دارند.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

- Taghipour S, Ataie-Ashtiani B, Hosseini SM, Yeung KL. Graphitic carbon nitride-based composites for photocatalytic abatement of emerging pollutants. Nanostructured Carbon Nitrides for Sustainable Energy and Environmental Applications: Elsevier; 2022 .p. 175-214. https://doi.org/10. 1016/B978-0-12-823961-2.00001-X.
- Ahmadpur M, Gokasar I. Spatial analysis and evaluation of road traffic safety performance indexes across the provinces of Turkey from 2015 to 2019. Int J Inj control Saf Promot. 2021;28(3):309-24. https://doi.org/10.1080/17457300.2021. 1925923.
- 3. Wang J, Liang Y, Wang Z, Huo B, Liu C, Chen X, et al. High efficiently degradation of organic pollutants via low-speed water flow activation of Cu₂O@ MoS₂/PVDF modified pipeline with piezocatalysis performance. Chem Eng J. 2023;458:141409. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.
- Wei Z, Cai C, Fu Y. Photothermal bio-based membrane via spectrum-tailoring and dual H-bonding networks strategies for seawater treatment and crude oil viscosity reduction. Energy Convers Manage. 2022;260:115645. https://doi.org/10.1016/ j.enconman.2022.
- Gu P, Liu S, Cheng X, Zhang S, Wu C, Wen T, Wang X. Recent strategies, progress, and prospects of two-dimensional metal carbides (MXenes) materials in wastewater purification: A review. Sci Total Environ. 2023:169533. https://doi.org/ 10.1016/j.scitotenv.2023.
- Jia M, Liu C, Dang Z, Zhao X, Chen K. Efficient Adsorption and Mechanism of Organic Dyes on Freeze-Dried Graphene. ChemistrySelect. 2023;8(19):e202204569. https://doi.org/10. 1002/slct.
- Arévalo-Fester J, Briceño A. Insights into selective removal by dye adsorption on hydrophobic vs multivalent hydrophilic functionalized MWCNTs. ACS Omega. 2023;8(12), 11233-11250. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08203.
- 8. Khezami L, Bessadok A, Aissa MAB, Ahmed AH, Modwi A,

Benhamadi N, Assadi AA. Revolutionizing dye removal: g-C3N4-Modified ZnO nanocomposite for exceptional adsorption of basic fuchsin dye Inorg Chem Commun. 2024;164:112413. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.

- Sachin, Pramanik BK, Gupta H, Kumar S, Tawale JS, Shah K, et al. Development of a ZnOS+ C composite as a potential adsorbent for the effective removal of fast green dye from real wastewater. ACS omega. 2023;8(10):9230-8. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06873.
- Dai M, Yang YJ, Sarkar S, Ahn KH. Strategies to convert organic fluorophores into red/near-infrared emitting analogues and their utilization in bioimaging probes. Chem Soc Rev. 2023:https://doi.org/10.1039/D3CS00475A.
- Khan Z, Sekar N. Deep Red to NIR Emitting Xanthene Hybrids: Xanthene-Hemicyanine Hybrids and Xanthene-Coumarin Hybrids. Chem Select. 2023;8(5):e202203377. https://doi.org/10.1002/slct.
- Khan Z, Sekar N. Far-red to NIR emitting xanthene-based fluorophores. Dyes Pigm. 2023;208:110735. https://doi.org/ 10.1016/j.dyepig.2022.
- 13. Xi M, Cui K, Cui M, Ding Y, Guo Z, Chen Y, et al. Enhanced norfloxacin degradation by iron and nitrogen co-doped biochar: Revealing the radical and nonradical co-dominant mechanism of persulfate activation. Chem Eng J. 2021; 420:129902. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.
- 14. He J, Xiao Y, Tang J, Chen H, Sun H. Persulfate activation with sawdust biochar in aqueous solution by enhanced electron donor-transfer effect. Sci Total Environ. 2019;690:768-77. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv. 2019.07. 043.
- 15. Kamaraj M, Babu PS, Shyamalagowri S, Pavithra M, Aravind J, Kim W, Govarthanan M. β-cyclodextrin polymer composites for the removal of pharmaceutical substances, endocrine disruptor chemicals, and dyes from aqueous solution-A review of recent trends. J Environ Manag.

2024;351:119830 .https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.

- Fathima JB, Pugazhendhi A, Oves M, Venis R. Synthesis of eco-friendly copper nanoparticles for augmentation of catalytic degradation of organic dyes. J Mol Liq. 2018;260:1-8. https://doi.org/10,1016/j.molliq.2018.03.033.
- Rafique M, Shafiq F, Gillani SSA, Shakil M, Tahir MB, Sadaf I. Eco-friendly green and biosynthesis of copper oxide nanoparticles using Citrofortunella microcarpa leaves extract for efficient photocatalytic degradation of Rhodamin B dye form textile wastewater. Optik. 2020;208:164053. https://doi. org/10.1016/j.ijleo.2019.
- Hamdaoui O. Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound. Desalin. 2011;271(1-3):279-86. https://doi.org/10.1016/j. desal. 2010.12.043.
- Yang C, Wu S, Cheng J, Chen Y. Indium-based metal-organic framework/graphite oxide composite as an efficient adsorbent in the adsorption of rhodamine B from aqueous solution. J Alloys and Compd. 2016;687:804-812. https://doi.org/10. 1016/j.jallcom.2016.06.173.
- Liu H, Ren X, Chen L. Synthesis and characterization of magnetic metal–organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution. J Ind Eng Chem. 2016;34:278-85. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015. 11.020.
- Ardani MR, Pang AL, Pal U, Haniff MASM, Ismail AG, Hamzah AA, et al. Ultrasonic-assisted of TiO₂-MWCNT nanocomposite with advanced photocatalytic efficiency for elimination of dye pollutions. Diamond Relat Mater. 2023;137:110066. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.
- 22. Pare B, Nagraj G, Solanki VS, Albakri GS, Alreshidi MA, Abbas M, et al. Eco-friendly LEDs radiation-assisted photocatalytic mineralization of toxic azure B dye using Bi₂MoZnO₇ nanocomposite. Inorg Chim Acta. 2024; 568:122109. https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.
- 23. Zhang P, Wang H, Lai Y, Xu Y, Chen L, Wu Q, et al. Synergistic Co/S co-doped CeO₂ sulfur-oxide catalyst for efficient catalytic reduction of toxic organics and heavy metal pollutants under dark conditions. J Water Process Eng. 2024;58:104820. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.
- 24. Jiang L, Yuan X, Pan Y, Liang J, Zeng G, Wu Z, Wang H. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a reveiw. Appl Catalysis B: Environ. 2017;217:388-406. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.003.
- Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of Sdoped TiO₂ photocatalyst under visible light. Chem lett. 2003;32(4):364-5. https://doi.org/10.1246/cl.2003.364.
- 26. Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. Nature mater. 2009;8:76-80. https://doi.org/10.1038/nmat2317.
- Balakrishnan A, Chinthala M. Effective sequestration of tetracycline from aqueous streams using metal-free chemically functionalized porous g-C3N4. Environ Pollut. 2023;333:122057. https://doi.org/10,1016/j.envpol. 2023.
- Balakrishnan A, Chinthala M, Polagani RK, Vo D-VN. Removal of tetracycline from wastewater using g-C3N4 based photocatalysts: a review. Environ Res. 2023;216:114660. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.
- 29. Kong W, Xing Z, Fang B, Cui Y, Li Z, Zhou W. Plasmon Ag/ Na-doped defective graphite carbon nitride/NiFe layered double hydroxides Z-scheme heterojunctions toward optimized photothermal-photocatalytic-Fenton performance. Appl Catal B: Environ. 2022;304:120969. https://doi.org/ 10.

1016/j.apcatb.2021.

- 30. Balakrishnan A, Chinthala M. Comprehensive review on advanced reusability of g-C₃N₄ based photocatalysts for the removal of organic pollutants. Chemosphere. 2022; 297: 134190. https://doi.org/10.1016/j. chemosphere. 2022.
- 31. Takanabe K, Kamata K, Wang X, Antonietti M, Kubota J, Domen K. Photocatalytic hydrogen evolution on dyesensitized mesoporous carbon nitride photocatalyst with magnesium phthalocyanine. Phys Chem Chem Phys. 2010; 12(40):13020-13025. https://doi.org/10.1039/ C0CP00611D.
- 32. Dong F,WuL,Sun Y, Fu M, Wu Z, Lee S. Efficient synthesis of polymeric gC₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. J Mater Chem. 2011; 21(39):15171-15174.https://doi.org/10.1039/C1JM2844B.
- 33. Liu J, Zhang Y, Lu L, Wu G, Chen W. Self-regenerated solardriven photocatalytic water-splitting by urea derived graphitic carbon nitride with platinum nanoparticles. Chem Commun. 2012;48(70):8826-8828 .https://doi.org/10.1039/ C2CC33644H.
- 34. Zhang Y, Liu J, Wu G, Chen W. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. Nanoscale. 2012;4(17):5300-5303. https://doi.org/10.1039/ C2NR30948C.
- 35. Hong J, Xia X, Wang Y, Xu R. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light. J Mater Chem. 2012;22(30):15006-15012. https://doi. org/ 10. 1039/ C2JM32053C.
- 36. Yan S, Li Z, Zou Z. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation. Langmuir. 2010;26(6):3894-901. https://doi.org/ 10.1021/la904023j.
- 37. Wang Y, Wang Z, Muhammad S, He J. Graphite-like C₃N₄ hybridized ZnWO 4 nanorods: Synthesis and its enhanced photocatalysis in visible light. Cryst Eng Comm. 2012; 14(15):5065-70. https://doi.org/10.1039/C2CE25517K.
- 38. Zhang G, Zhang J, Zhang M, Wang X. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. J Mater Chem. 2012;22 (16): 8083-8091. https://doi.org/10.1039/C2JM00097K.
- 39. Zhang J, Zhang M, Sun RQ, Wang X. A facile band alignment of polymeric carbon nitride semiconductors to construct isotype heterojunctions. Angew Chem Int Ed. 2012;51(40):10145-9. http://dx.doi. org/ 10.1002% 2Fanie. 201205333.
- 40. Thomas A, Fischer A, Goettmann F, Antonietti M, Müller J-O, Schlögl R, Carlsson JM. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metalfree catalysts. J Mater Chem. 2008;18(41):4893-908. https://doi.org/10.1039/B800274F.
- 41. Fan Q, Liu J, Yu Y, Zuo S, Li B. A simple fabrication for sulfur doped graphitic carbon nitride porous rods with excellent photocatalytic activity degrading RhB dye. Appl Surf Sci. 2017;391:360-8. https://doi.org/10.1016/ j.apsusc. 2016.04.055.
- 42. An TD, Phuc NV, Tri NN, Phu HT, Hung NP, Vo V, editors. Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity. Appl Mech Mater. 2019: Trans Tech Publ.
- 43. Lan L, Li Y, Zeng M, Mao M, Ren L, Yang Y, et al. Efficient UV–vis-infrared light-driven catalytic abatement of benzene on amorphous manganese oxide supported on anatase TiO₂ nanosheet with dominant {001} facets promoted by a photothermocatalytic synergetic effect. Appl Catal B. 2017;

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۸ (۱٤۰۳)۲، ۱۳۰–۱۳۵

203:494-504. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.047.

- 44. Dong F, Wang Z, Sun Y, Ho W-K, Zhang H. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. J Colloid Interface Sci. 2013; 401:70-9. https://doi. org/10.1016/j.jcis.2013.03,034.
- 45. Chen Y, Li J, Hong Z, Shen B, Lin B, Gao B. Origin of the enhanced visible-light photocatalytic activity of CNT modified gC₃N₄ for H₂ production. Phys Chem Chem Phys. 2014;16(17):8106-13. https://doi.org/10.1039/C3CP55191A.
- 46. Zhao H, Yu H, Quan X, Chen S, Zhang Y, Zhao H, Wang H. Fabrication of atomic single layer graphitic-C3N4 and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation. Appl Catal B. 2014;152:46-50. https://doi.org/10. 1016/j.apcatb.2014.01.023.
- 47. Li X-H, Tang Z-X, Zhang X-Z. Molecular structure, IR spectra of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole by density functional theory and ab initio Hartree– Fock calculations. Spectrochim Acta Part A. 2009;74(1):168-73. https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.05.026.
- 48. Xiao X, Wang Y, Bo Q, Xu X, Zhang D. One-step preparation of sulfur-doped porous gC₃N₄ for enhanced visible light photocatalytic performance. Dalton Trans. 2020;49(24):8041-50.https://doi.org/10.1039/D0DT00299B.
- 49. Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, Thomas A. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel–Crafts reaction of benzene. Angew Chem Int Ed. 2006;45(27):4467-71. https://doi.org/10.1002/anie.200600412.
- Dang Y, Hu Q, He P, Ren T. Tailoring the ratio of ammonium chloride and graphitic carbon nitride for high photocatalytic activity. J Mol Struct. 2020;1209:127961. https://doi.org/10. 1016/j.molstruc.2020.
- 51. Gao Y, Li S, Li Y, Yao L, Zhang H. Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metalorganic framework MIL-53 (Fe) under visible LED light mediated by persulfate. Appl Catal B. 2017;202:165-74. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.005.
- 52. Wang X, Feng S, Zhao W, Zhao D, Chen S. Ag/polyaniline heterostructured nanosheets loaded with gC₃N₄ nanoparticles for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light. New J Chem. 2017;41(17):9354-60. https://doi. org/ 10.1039/C7NJ01903C.
- 53. Liu G, Qiao X, Gondal M, Liu Y, Shen K, Xu Q. Comparative study of pure g-C3N4 and sulfur-doped g-C3N4

catalyst performance in photo-degradation of persistent pollutant under visible light. J Nanosci Nanotechnol. 2018;18(6):4142-54. https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15243.

- 54. Zhao Y, Wang L, Malpass-Evans R, McKeown NB, Carta M, Lowe JP, et al. Effects of g-C₃N₄ heterogenization into intrinsically microporous polymers on the photocatalytic generation of hydrogen peroxide. ACS Applied Materials & Interfaces. 2022;14(17):19938-48. https://doi.org/10.1021/ acsami.1c23960.
- 55. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. Appl Catal B. 2004; 49(1):1-14. https://doi.org/0.1016/j. apcatb. 2003.11.010.
- 56. Alaton IA, Balcioglu IA. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5. J Photochem Photobiol A. 2001;141(2-3):247-54. https://doi.org/10.101/ 6S0-6030(01)00440-3.
- 57. Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. J Photochem Photobiol A. 2003; 157(1):111-6. https://doi.org/10.1016/S0-6030(03) 00015-7.
- Grzechulska J, Morawski AW. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. Appl Catal B. 2002;36(1):45-51. https://doi.org/ 10.1016/S0926-33732-00275(01)2.
- Cater SR, Stefan MI, Bolton JR, Safarzadeh-Amiri A. UV/H₂O₂ treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters. Environ Sci Technol. 2000;34(4):659-62. https://doi. org/ 10.1021/es9905750.
- 60. Malato S, Blanco J, Richter C, Braun B, Maldonado M. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. Appl Catal B. 1998;17(4):347-56 .https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00019-8.
- 61. Wang K, Li Q, Liu B, Cheng B, Ho W, Yu J. Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance. Appl Catal B. 2015;176:44-52. https://doi.org/ 10. 1016/j.apcatb.2015.03.045.
- 62. Kadam AN, Moniruzzaman M, Lee S-W. Dual functional Sdoped g-C3N4 pinhole porous nanosheets for selective fluorescence sensing of Ag+ and visible-light photocatalysis of dyes. Molecules. 2019;24(3):450. https://doi.org/10. 3390/ molecules24030450.

How to cite this article:

Dousti S, Mahmoodi B, Bijari M, Shahbazi A,Investigating the Effect of Various Precursors in the Synthesis and Improvement of the Photocatalytic Performance of Graphite Carbon Nitride in the Degradation of Rhodamine B Dye Under Visible Light. J Color Sci Tech. 2024;18(2):135-150. https://doi.org/10.30509/JCST.2024.167291.1224. [In Persian].