

## نانوصفحه‌های میان تخلخل کربن نیتريد گرافیتی: سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی نوری و فوتوکاتالیستی در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی توده‌ای

مرضیه خادم الرسول<sup>۱\*</sup> و علیرضا داودی یگانه<sup>۲</sup>

۱. استادیار فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044863>

### چکیده

در این پژوهش، نانوصفحه‌های میان تخلخل  $g-C_3N_4$  با روش تف کافت ملامین و آمونیم کلرید به‌عنوان الگوی نرم، سنتز شدند. سپس، شناسایی نمونه‌های سنتز شده به‌طور دقیق انجام شد. کارایی فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده برای تجزیه رنگ MB بررسی شد. یافته‌ها نشان دادند که نانوصفحه‌های میان تخلخل به ازای نسبت جرمی ملامین به آمونیم کلرید ۱ به ۵ بیشترین میزان سطح مؤثر (۱۱/۵ برابر) و بیشترین میزان حجم منافذ (۵/۳ برابری) را در مقایسه با نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای داشت که افزایش چشمگیری بود. افزایش سطح ویژه برای انتقال جرم مفید است و جایگاه‌های فعال واکنش‌های اکسایش-کاهش را فراهم می‌آورد. بنابراین، نانوصفحه‌های میان تخلخل سنتز شده کارایی فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به  $g-C_3N_4$  توده‌ای (۵ برابر) داشتند. افزون‌براین، پایداری فوتوشیمیایی پس از سه چرخه واکنش فوتوکاتالیستی به‌خوبی حفظ شد. افزایش فعالیت نانوصفحه‌های گرافن مانند  $g-C_3N_4$  را می‌توان به‌طور عمده به افزایش سطح مؤثر نمونه‌ها، طول عمر طولانی و توانایی بهبود اکسایش حامل‌های بار ناشی از ساختار الکترونیکی نسبت داد. از آنجاکه این روش سنتز نانوصفحه‌های میان تخلخل  $g-C_3N_4$  با بازده بالا ساده است، نانوصفحه‌های میان تخلخل  $g-C_3N_4$  می‌توانند در پالایش آلودگی‌های محیط‌زیست و تبدیل انرژی خورشیدی نیز قابل استفاده باشند.

**واژه‌های کلیدی:** نانوصفحه‌های میان تخلخل  $g-C_3N_4$ ، فوتوکاتالیستی، تف کافت، الگوی نرم، آمونیم کلرید.

## مقدمه

دی‌سیان‌دی‌آمید<sup>۱</sup>، سیانامید، اسید سیانوریک ملامین<sup>۱۱</sup> اسید، اوره و تیوره، یافت شد [۴]. با وجود تمام ویژگی‌ها و کاربردهای مطلوب  $g-C_3N_4$ ، مساحت سطح ویژه کوچک این ماده منجر به کارایی ضعیف آن در کاربردهای متفاوت می‌شود [۱]. افزایش سطح ویژه  $g-C_3N_4$ ، منجر به افزایش جذب نور کارآمد، جداسازی و انتقال حامل‌های بار، افزایش مکان‌ها و کانال‌های کارآمد برای افزایش برهم‌کنش بین  $g-C_3N_4$  و واکنش‌دهنده‌های هدف و در نتیجه تقویت چشمگیر ویژگی مطلوب آن می‌شود [۵ تا ۷]. روش‌های زیادی برای اصلاح  $g-C_3N_4$  مانند پروتون‌دهی با اسیدهای قوی [۸]، آلیش با اتم‌های بور، گوگرد و فسفر [۹ تا ۱۲]، نهشت فلز [۱۳ تا ۱۵]، الگوسازی [۱۶] و ساخت یک پیوند ناهمگون با دیگر نیم‌رساناها به‌کارگرفته شده‌اند که بسته به نوع روش نیز نوساختارهایی با ریخت‌های متفاوت تولید شده‌اند [۴]. در مطالعه‌های بسیاری، روش لایه‌برداری شیمیایی همانند روش هامرز، نخستین روشی که برای سنتز نانوصفحه‌های گرافن اکسید به‌کارگرفته شده، برای سنتز نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  با سطح ویژه بزرگ موردتوجه قرار گرفته است [۱۷]. در این راستا، به‌منظور سنتز نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$ ، از اسیدهای قوی با غلظت بالا مانند سولفوریک اسید ( $H_2SO_4$ )، هیدروکلریک اسید (HCl) و نیتریک اسید ( $HNO_3$ ) [۱۸] استفاده شده‌اند که برای محیط-زیست زیانبار هستند. بنابراین، روش‌های ساده‌تری باید جایگزین روش لایه‌برداری شیمیایی شود. به این منظور، گرمادهی ثانویه  $g-C_3N_4$  به‌عنوان یک روش سبز و کارآمد مورد توجه قرارگرفت [۴]. با این حال به‌منظور افزایش بیشتر سطح مؤثر نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  و بهبود کارایی فوتوکاتالیستی آن‌ها، سنتز نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  با ساختار میان‌تخلخل (مزومتخلخل) توجه پژوهشگران را به خود جلب کرد [۱۹]. در

امروزه آلودگی محیط‌زیست و کمبود انرژی دو چالش جهانی هستند که انسان با آن‌ها مواجه است. بنابراین، موضوع تصفیه پساب‌های شهری و صنعتی به منظور کمک به چرخه‌های طبیعی پالایش آب آلوده در محیط‌زیست و سلامت انسان، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این راستا، روش امیدوارکننده فوتوکاتالیستی مبتنی بر مواد نیم‌رسانا که می‌تواند به‌طور مؤثر آلاینده‌های محیطی را کاهش دهد، بسیار بررسی شده است [۱ و ۲]. آهنگ تجزیه مواد آلاینده با فوتوکاتالیست‌ها به عامل‌های گوناگونی از جمله مقدار کافنوار، پایداری زوج الکترون-حفره‌ها، pH محلول، دمای محیط و واکنش، مساحت سطح ویژه فوتوکاتالیست، نقایص موجود در ساختار، چگالی حامل‌های بار تولیدشده و مقدار جذب آلاینده بر سطح فوتوکاتالیست، بستگی دارد. از میان فوتوکاتالیست‌های بسیار، کربن نیتريد گرافیتی<sup>۱</sup> ( $g-C_3N_4$ ) یک نیم‌رسانای بسیار غیرفلزی، زیست‌سازگار و غیرسمی است [۳] که به موجب پاسخ به نور مرئی، میانگین کافنوار  $2.7 \text{ eV}$  ( $460 \text{ nm}$ )، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، واکنشگر نیتروژنی کم‌هزینه و همچنین، ویژگی نوری، الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی کارآمد، توجه زیادی را در زمینه‌های متفاوت مانند تصفیه محیط‌زیست، کاهش کربن دی‌اکسید، باتری‌های لیتیم، سلول خورشیدی-فوتوولتایی، ابرخازن‌ها و حسگرهای الکتروشیمیایی، به خود جلب کرده است [۴]. گزارش‌های متفاوتی در مورد سنتز نانوساختار  $g-C_3N_4$ ، از جمله، اسپارش تراکمی<sup>۲</sup>، حلال گرمایی<sup>۳</sup>، فشار بالا-دمای بالا<sup>۴</sup>، و رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار<sup>۵</sup> و به‌ویژه تفکافت<sup>۶</sup> پیش‌ماده‌های غنی از کربن و نیتروژن مانند تری‌کلروملامین<sup>۷</sup>، تری‌تیوسیانوریک<sup>۸</sup> اسید، ملامین<sup>۹</sup>،

1. Graphitic carbon nitride
2. Polycondensation
3. Solvothermal
4. High pressure-High temperature
5. Physical and chemical vapor deposition
6. Pyrolysis
7. Trichloromelamine

8. Trithiocyanuric acid  
9. Melamine  
10. Dicyandiamide  
11. Cyanuric acid-melamine

### سنتز $g-C_3N_4$ توده‌ای

$g-C_3N_4$  توده‌ای با روش تف‌کافت تک مرحله‌ای با گرمادهی ۴ گرم پودر ملامین در یک بوتله ۲۵ میلی‌لیتری با درب بسته و در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در اتمسفر هوا با آهنگ ۲ °C/min گرمادهی شد. سپس، به‌طور طبیعی تا دمای اتاق خنک شد. فرآورده زرد رنگ با بافت ترد و نرم، جمع‌آوری و در ظروف در بسته نگه‌داری شد.

### سنتز نانوصفحه‌های میان‌تخلخل $g-C_3N_4$

برای سنتز نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  نیز ۴ گرم پودر ملامین و مقادیر مشخصی از آمونیم کلرید (۲، ۱۲ و ۲۰ گرم) به مدت ۱۰ دقیقه آسیا شد. سپس، برای تهیه تعلیق-ای یکنواخت از واکنشگرها، مخلوط آن‌ها در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده در حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. تعلیق به‌دست‌آمده به مدت یک شبانه روز در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد و مخلوط پودری به‌دست‌آمده پس از آسیاشدن به بوتله ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و در کوره تحت دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در اتمسفر هوا با آهنگ ۲ °C/min گرمادهی شد. پس از خنک-شدن طبیعی نمونه تا دمای اتاق، فرآورده به‌دست‌آمده کرم رنگ، جمع‌آوری شد و برای استفاده‌های بعدی به صورت پودر درون ظرف درب‌دار نگه‌داری شد. نمونه‌های سنتز شده با نسبت جرمی ملامین به آمونیم کلرید برابر با ۱ به ۰/۵، ۱ به ۳ و ۱ به ۵ به ترتیب به صورت  $g-C_3N_4$  (1:0.5)،  $g-C_3N_4$  (1:3) و  $g-C_3N_4$  (1:5) نام‌گذاری شدند.

در طول فرایند تف‌کافت، آمونیم کلرید با افزایش گرما در محیط واکنش به‌صورت حباب گازهای آمونیاک ( $NH_3$ ) و هیدروکلریک اسید تجزیه و تصعید می‌شود که به‌عنوان الگوی گازی عمل کرده و موجب لایه‌لایه‌شدن و بسپارش آسان ساختار  $g-C_3N_4$  و تشکیل نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  می‌شود. افزون‌براین، گازهای ایجاد شده می‌توانند بسیاری از گروه‌های آمینه را در سطح  $g-C_3N_4$  وارد و موجب

این راستا، دو روش متداول الگوی سخت<sup>۱</sup> و الگوی نرم<sup>۲</sup> برای سنتز نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  به‌کار گرفته می‌شود. در روش الگوی سخت، یک ماده سیال حاوی واکنشگرها به داخل کانال‌های حفره‌های یک الگوی سخت (سیلیکا یا کربن) نفوذ داده می‌شود و طی فرایندی، فرایند نهایی ریخت‌شناسی و ساختار الگوی سخت را کپی‌برداری می‌کند و در پایان الگوی سخت با اسیدهایی چون هیدروفلوریک اسید از محیط واکنش حذف می‌شود. این روش، یک فرایند به‌نسبت پیچیده است و نیاز به مواد زیانبار برای حذف الگوی سخت دارد. از این‌رو، پژوهشگران به تهیه نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  با روش کارآمد و ساده‌تر الگوی نرم روی آوردند. در روش الگوی نرم، گونه‌های آلی و هم‌بسپارهای بلوکی برای تشکیل مواد میان‌ساختار با هم ترکیب می‌شوند. پس از عملیات گرمایی، هم‌بسپار بلوکی تجزیه و به‌صورت گاز در محیط واکنش تصعید می‌شود و می‌توانند ساختار میان‌تخلخل با حفره‌های منظم و چینش لایه‌ای گسترده به‌دست بیاورند [۲۰]. در این پژوهش، نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$ ، به‌روش تف‌کافت با ملامین و آمونیم کلرید ( $NH_4Cl$ ) به‌عنوان واکنشگر الگوی نرم، سنتز و با روش-های متفاوت شناسایی شدند. اثر غلظت  $NH_4Cl$  بر ویژگی ساختاری و نوری نانوساختارهای ساخته‌شده و کارایی فوتوکاتالیستی آن‌ها نیز بررسی شد.

### بخش تجربی

مواد

ملامین (سامچون کره جنوبی) و آمونیم کلرید (کیولب کانادا) و سایر مواد شیمیایی با خلوص بالا به‌طور مستقیم بدون تصفیه بیشتر استفاده شدند. تمام محلول‌های آبی با آب یون-زدوده تهیه شدند.

1. Soft template
2. Hard template

نانوصفحه‌های میان‌تخلخل کربن نیتريد گرافیتی: سنتز، شناسایی ...

تشکیل نانوصفحه‌های غنی از نیتروژن ( $g-C_3N_4$  (N-CN) شوند [۲۱].

روش‌های شناسایی نانوساختارهای  $g-C_3N_4$

تجزیه و تحلیل ساختار بلوری نمونه‌های سنتز شده  $g-C_3N_4$  در دمای اتاق با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، مدل X'Pert Pro ساخت شرکت Panalytical هلند، با تابش پرتو  $CuK\alpha$  با طول موج ۱٫۵۴۰۶ آنگستروم انجام شد. برای شناسایی کیفی ترکیب‌های شیمیایی نانوساختارها از طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مدل ۴۵۰۰ ساخت شرکت Agilent (امریکا) استفاده شد. تصویربرداری از نمونه‌ها و تعیین ویژگی‌های سطحی و ریخت‌شناسی آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک انجام شد. مطالعه ویژگی نوری نانوساختارهای سنتز شده پودری با طیف‌سنج بازتابی پخشی ( $DRS^1$ ) مدل S-4100 ساخت شرکت SCINCO کره جنوبی و طیف‌سنج جذبی مرئی - فرابنفش (UV-Vis) ساخت شرکت طیف‌سنج ایران انجام شد. همچنین، برپایه مدل رونر-امت-تلر ( $BET^2$ ) و مدل بارت-جوینر-هالندا (BJH) و با سنجش حجم گاز نیتروژن ( $N_2$ ) جذب و واجذب‌شده با سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع ۷۷ کلوین و به‌کارگیری دستگاه Belsorp mini II، سطح ویژه، قطر و حجم حفره‌های نمونه‌ها مشخص شدند. بررسی ویژگی نوری و ساختاری نانوساختارهای  $g-C_3N_4$  با طیف‌سنج فتولومینسانس ( $PL^3$ ) UniRAM، با به‌کارگیری لیزر گازی He-Cd (۳۲۵ نانومتر، ۲۰۰ مگاوات) مجهز به آشکارساز InGaAs، انجام شد. بررسی ویژگی الکتروشیمیایی نانوساختارها نیز با دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات اتولب (مدل PGSTAT30 شرکت Metrohm هلند) انجام شد.

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تولیدشده با تجزیه رنگ آلی متیلن بلو ( $MB^4$ ) به‌عنوان نمونه آلاینده شیمیایی منابع آب، در دمای اتاق تحت تابش نور مرئی با یک لامپ دیود نشر نوری (LED) سفید رنگ ۶۰ وات ارزیابی شد. در هر آزمایش فوتوکاتالیستی، ۵۰ میلی‌گرم از نانوساختارهای سنتز شده به ۵۰ میلی‌لیتر محلول MB با غلظت ۲۰ mg/l، افزوده شد. پیش از تابش نور مرئی، تعلیق به‌مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریک هم‌زده شد تا تعادل جذب-واجذب بین مولکول‌های آلاینده MB و نانوساختارها به‌دست آمد. طی فرایند تابش نور مرئی، حدود ۲ میلی‌لیتر از تعلیق در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه برداشته شد، پس از پایان نمونه‌برداری، نمونه‌ها با گریزانه جدا شدند تا پودر نانوساختارها از محلول رنگ MB جدا شود. غلظت باقی‌مانده رنگ MB در محلول، با نظارت بر شدت جذب محلول رنگ در طول موج ۵۵۴ nm با طیف‌سنج جذبی UV-Vis اندازه‌گیری شد.

## نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوساختارها

شکل‌های ۱-الف و ۱-ب، تصاویر FESEM نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای و  $g-C_3N_4$  (1:5) را نشان می‌دهند. نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای از لایه‌های متراکم برای ایجاد یک ساختار عظیم مسطح و نامنظم متراکم تشکیل شده است و بدیهی است که  $g-C_3N_4$  توده‌ای دارای یک ساختار لایه‌ای انباشته و غیرمتخلخل است، که به همین دلیل سطح مؤثر آن کم است. در حالی که  $g-C_3N_4$  (1:5) ساختار لایه‌ای متخلخل با حفره‌های سطحی نامنظم و ناهمگن را نشان می‌دهند. نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) دارای برخی فضاهای جایگزیده و ترک خوردگی در بین لایه‌های متفاوت است. همان‌طور که در شکل ۱-ب نشان داده شده است در حضور آمونیم کلرید به‌عنوان واکنشگر

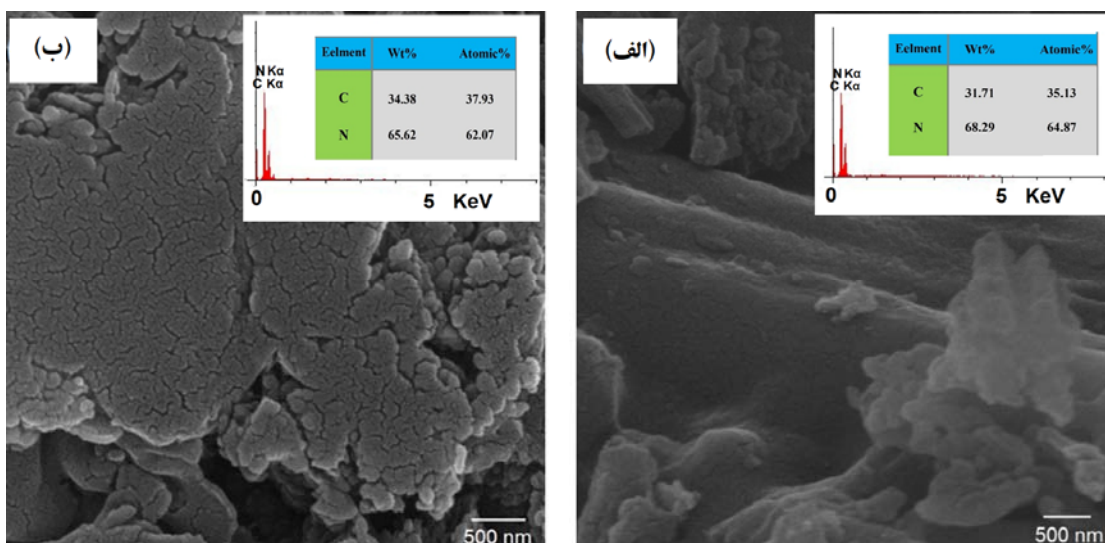
1. Diffuse reflectance spectroscopy (DRS)
2. Brunauer-Emmett-Teller
3. Photoluminescence (PL)

4. Methylene blue (MB)

متراکم شدن ذره‌ها جلوگیری می‌کنند. در نتیجه امکان ساخت ساختارهای میان‌تخلخل و نازک لایه‌ای نامنظم ایجاد می‌شود که به‌طور مؤثر سطح ویژه و جایگاه‌های فعال سطحی را برای واکنش‌دهنده‌ها در فرایند فوتوکاتالیستی فراهم می‌آورند. این موضوع با نتیجه‌های روش BET که در شکل ۳ گزارش شده سازگار است.

تصاویر الحاقی در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب طیف‌های تفکیک انرژی (EDS) که برای شناسایی عناصر و بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها ثبت شده است را نشان می‌دهند. قله‌های مشاهده‌شده نشان‌دهنده حضور عناصر نیتروژن و کربن در نمونه‌ها است و تأییدکننده خلوص نمونه‌های  $g-C_3N_4$  سنتز شده هستند.

الگوی نرم در فرایند سنتز، مقدار زیادی از لایه‌های نازک، ایجاد می‌شود. مقدار ترک خوردگی با نرم‌افزار میژمنت به تقریب ۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. این لایه‌ها به‌صورت نامنظم قرار گرفته‌اند که منجر به ایجاد حفره‌های فراوان می‌شود و تصویر نیز حاکی از این است که همه لایه‌های حجیم بزرگ به تقریب به نانوصفحه‌های کوچک و نازک تقسیم می‌شوند. از آنجایی که نانوصفحه‌ها به دلیل اثر محصورشدن کوانتومی (QCE) دارای ویژگی فیزیکی-شیمیایی جدیدی هستند که برای ارتقای کارایی این نانوصفحه‌ها مفید باشند [۲۲]. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که فرایند لایه‌برداری گرمایی در حضور آمونیم کلرید می‌تواند منجر به شکافتن لایه‌ها و آزادکردن فراورده‌های گازی شود. این فراورده گازی به‌عنوان الگوی گازی عمل می‌کند و از



شکل ۱ تصویرهای FESEM و طیف‌های EDS نمونه‌های Bulk  $g-C_3N_4$  (الف) و  $g-C_3N_4$  (1:5) (ب)

ناخالصی دیگری برای آن‌ها شناسایی نشده است. در همه الگوها دو قله مشخص وجود دارد که یکی در  $13/1^\circ$  مربوط به انباشت ساختاری درون لایه‌ای واحدهای تری‌آزین (۱۰۰) و دیگری در  $27/5^\circ$  که مربوط به انباشت بین لایه‌ای واحدهای CN دوبعدی (۰۰۲) روی یکدیگر است [۲۳]. میانگین اندازه بلورک‌های

شکل ۲-الف الگوهای XRD نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الگوهای XRD همه نمونه‌ها مشابه هستند که با فاز شش ضلعی معمولی گرافیت مانند  $g-C_3N_4$  (کارت JCPDS شماره ۸۷-۱۵۲۶) همخوانی دارد و هیچ فاز

می‌شود که مربوط به ارتعاش‌های خارج‌ازصفحه<sup>۱</sup> واحدهای تری‌آزین است. نوارهای جذب گسترده‌ای را در گستره ۱۱۵۰ تا  $1700 \text{ cm}^{-1}$  می‌توان در طیف نمونه‌ها مشاهده کرد که متعلق به حالت ارتعاشی واحدهای هتروسیکلیک تری-اس-تریازین (C=N و C-N) است. افزون‌براین، هیچ نوار ناخالصی و یا تغییری در طیف‌های نمونه‌های میان‌تخلخل سنتز شده در حضور آمونیم کلرید نسبت به نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای یافت نمی‌شود که بیانگر این است که افزودن آمونیم کلرید، موجب ایجاد تغییری در ساختار شبکه اولیه و نوع پیوندها نسبت به نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای نشده است [۱۹].

برای یک فوتوکاتالیست نیم‌رسانای مناسب، معرفی نانوساختار مطلوب، سطح مؤثر بزرگ، عیوب کم و کاف انرژی مناسب، مهم است. در میان این عوامل، یک کاف انرژی مناسب عامل کلیدی است که می‌تواند به‌طور چشمگیری واکنش‌پذیری را ارتقاء دهد [۱۰]. یک کاف انرژی مناسب شامل تعادلی از چندین عامل حیاتی، مانند مقدار جذب نور، قابلیت‌های اکسایش-کاهش و تحرک حامل‌های بار تولیدی با تابش نور است. این ویژگی‌های جمعی می‌توانند به‌طور مؤثری گستره جذب نور را افزایش دهند، تحرک جفت الکترون-حفره‌ها را در حالت‌های جایگزیده افزایش دهند و قابلیت اکسایش حامل‌های بار تولید شده با تابش نور را بهبود بخشند. بنابراین، بررسی ویژگی اپتیکی مواد نیم‌رسانا، برای تعیین مقدار کاف انرژی و مقدار توانایی جذب نوری ماده در فعالیت فوتوکاتالیستی ماده تولید شده بسیار ضروری است [۱۰]. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی جذبی UV-Vis (شکل ۲-د)، همه نمونه‌های مورد مطالعه افزون بر جذب زیاد در ناحیه فرابنفش، جذب نوری به‌نسبت خوبی را در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهند. به‌طوری‌که لبه جذبی نمونه‌ها در گستره‌ای بین ۴۲۰ تا ۴۵۰ nm قرار گرفته است. مقادیر محاسبه شده کاف انرژی نمونه‌های  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:5)، برپایه داده

نمونه‌های  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  سنتز شده که با معادله دبای-شرر محاسبه شدند، از ۹۲/۵ nm برای نمونه توده‌ای به ۶۰/۵ nm برای نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:5) کاهش یافته است. با توجه به شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، شدت قله‌های یاد شده در الگوهای XRD نمونه‌های  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:0.5)،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:3) و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:5)، به ترتیب، در مقایسه با نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای، روند کاهشی دارند، که دلالت بر افزایش فاصله بین لایه‌های گرافیتی نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  دارد و به افزایش مساحت سطح ویژه و حفره‌های ایجاد شده در طول فرایند تف‌کافت ملامین در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به همراه آمونیم کلرید به‌عنوان الگوی نرم، مربوط می‌شود [۱۹].

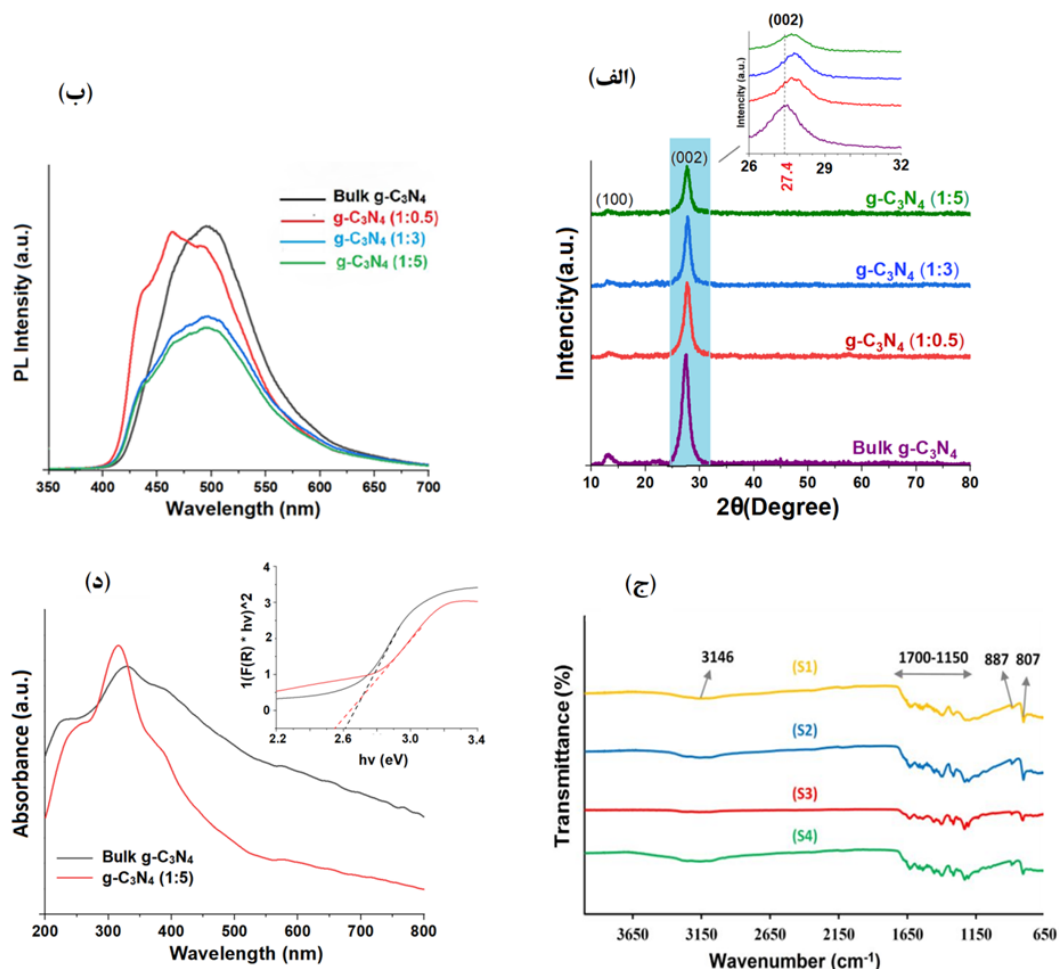
شکل ۲-ب، طیف PL نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. شدت قله طیف PL نانوصفحه‌های میان‌تخلخل (1:3)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:5) به‌طور چشمگیری در مقایسه با  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای کاهش یافته است. از آنجایی که شدت PL منعکس کننده آهنگ بازترکیب جفت الکترون-حفره‌ها است، کاهش شدید شدت PL همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌طور غیرمستقیم نشان‌دهنده بازده جداسازی بالای جفت الکترون-حفره‌ها است که این موضوع نیز تأثیر بسزایی در بهبود کارایی فوتوکاتالیستی دارد. علت کاهش آهنگ بازترکیب جفت الکترون-حفره‌ها را می‌توان به افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش سطح مؤثر در شبکه بلوری نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  نسبت داد که موجب جداسازی موفق حامل‌های بار می‌شوند.

شکل ۲-ج پایش گروه‌های عاملی نمونه‌های  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  سنتز شده با طیف‌سنجی FTIR را نشان می‌دهد. همه نانوساختارهای سنتز شده طیف‌های FTIR مشابه‌ای دارند. بنابراین، شباهت ساختار شیمیایی سطح نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، تأیید می‌شود. در طیف‌های FTIR نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای و نمونه‌های میان‌تخلخل  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  دو نوار در ۸۰۸ و  $887 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده

1. Out-of-plane vibrations

۲/۶۰۷ و ۲/۵۴۶ eV محاسبه شد که روند کاهشی را نشان می‌دهد.

های DRS با رابطه کوبلکا-مونک به دست آمد. مقدار کاف انرژی نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای و  $g-C_3N_4$  (1:5) به ترتیب ۲/۶۰۷ eV



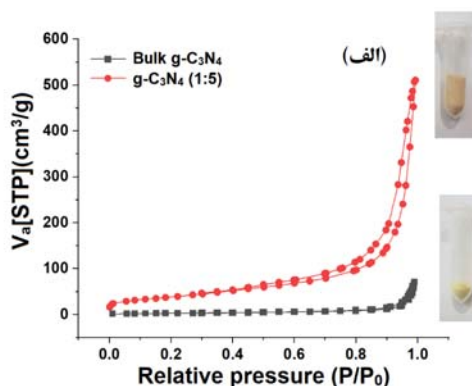
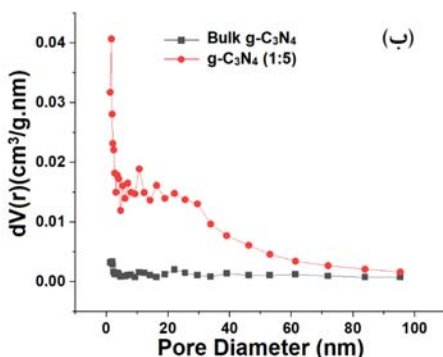
شکل ۲ الگوهای XRD و نمای بزرگ شده از قله (۰۰۲) در الگوها (الف)، طیف‌های PL (ب)، طیف‌های FTIR نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای،  $g-C_3N_4$  (1:3)،  $g-C_3N_4$  (1:0.5) و  $g-C_3N_4$  (1:5) (ج) و طیف‌های جذب UV-Vis و نمودار کوبلکا-مونک برای تعیین کاف انرژی نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای و  $g-C_3N_4$  (1:5) (د)

پسماند نوع H3 در گروه‌بندی IUPAC هستند، در نتیجه وجود میان‌حفره‌های شکاف‌مانند ناشی از تجمع ذره‌های صفحه‌مانند را نشان می‌دهد. این نتیجه با نتیجه‌های FESEM نمونه‌های  $g-C_3N_4$  همخوانی دارد (شکل ۱). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، حجم جذب گاز  $N_2$  در نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای کم است که

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، برای مشخص کردن سطح ویژه و میزان تخلخل نمونه‌ها، هم‌دماهای جذب-واحد نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌های (PSD) مربوط، اندازه‌گیری شد. شکل ۳-الف نشان می‌دهد که نمونه‌های سنتز شده  $g-C_3N_4$  دارای شکل هم‌دما نوع IV (طبقه‌بندی BDDT) با حلقه

مساحت سطح ویژه به‌طور تقریبی ۱۱/۵ برابری و حجم حفره-های ۵/۳ برابری نسبت به  $g-C_3N_4$  توده‌ای است که افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد. بنابراین، وجود میان‌حفره‌های  $g-C_3N_4$  موجب افزایش سطح ویژه می‌شود. افزایش مساحت سطح ویژه برای انتقال جرم مفید خواهد بود و جایگاه‌های احتمالی واکنش اکسایش-کاهش را فراهم می‌کند. بنابراین، کار حاضر نشان می‌دهد که نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  را می‌توان با لایه‌برداری گرمایی و ورود آمونیم کلرید به عنوان عامل الگوی نرم در فرایند سنتز تهیه کرد. در شکل ۳-الف تصویر ظرف‌های حاوی ۰/۱ گرم از نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و ۰/۱ گرم نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) را نشان می‌دهد که به‌روشنی افزایش تخلخل و کاهش چگالی جرم نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) نسبت به نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای قابل مشاهده است.

نشان‌دهنده مقدار تخلخل کم است. نمونه نانوصفحه‌های میان-متخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) می‌تواند مقدار بسیار بیشتری از گاز  $N_2$  را نسبت به نمونه توده‌ای جذب کند که نشان‌دهنده تشکیل میان‌حفره‌های بزرگ است. مساحت سطح ویژه نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) بسیار بیشتر از نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  گزارش شده است که دلیل آن می‌تواند افزودن مرحله پراکنده کردن پیش-ماده‌های ملامین و آمونیم کلرید در آب پیش از شروع تف‌کافت ترکیب در کوره باشد که منجر به توزیع همگن پیش‌ماده‌ها برای شروع واکنش طی فرایند سنتز شده است [۵۰]. شکل ۳-ب نمودارهای PSD نمونه‌ها را نشان می‌دهد که وجود میان-حفره‌های بیشتری را در نانوصفحه‌ها  $g-C_3N_4$  تأیید می‌کنند. همان‌گونه که در شکل ۳-ب مشاهده می‌شود، نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) یک PSD به‌طور کامل وسیع (۲ تا ۱۰۰ نانومتر) با میان-حفره‌های متفاوت را نشان می‌دهد. نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) دارای



شکل ۳ هم‌دمای جذب-وا جذب گاز  $N_2$  (الف) و توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) (ب) (درون شکل الف تصویرهای ظرف‌های حاوی ۰/۱ گرم از نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5))

آزمایش تعادل جذب-وا جذب بر روی فوتوکاتالیست‌ها پیش از بررسی کارایی فوتوکاتالیستی آن‌ها انجام شد. با توجه به شکل ۴-الف، مشاهده می‌شود که توانایی و مقدار آلاینده MB بر جذب‌شده بر نمونه‌های  $g-C_3N_4$ ، با افزایش نسبت آمونیم کلرید به ملامین در سنتز نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$

#### فعالیت فوتوکاتالیستی زیر تابش نور مرئی

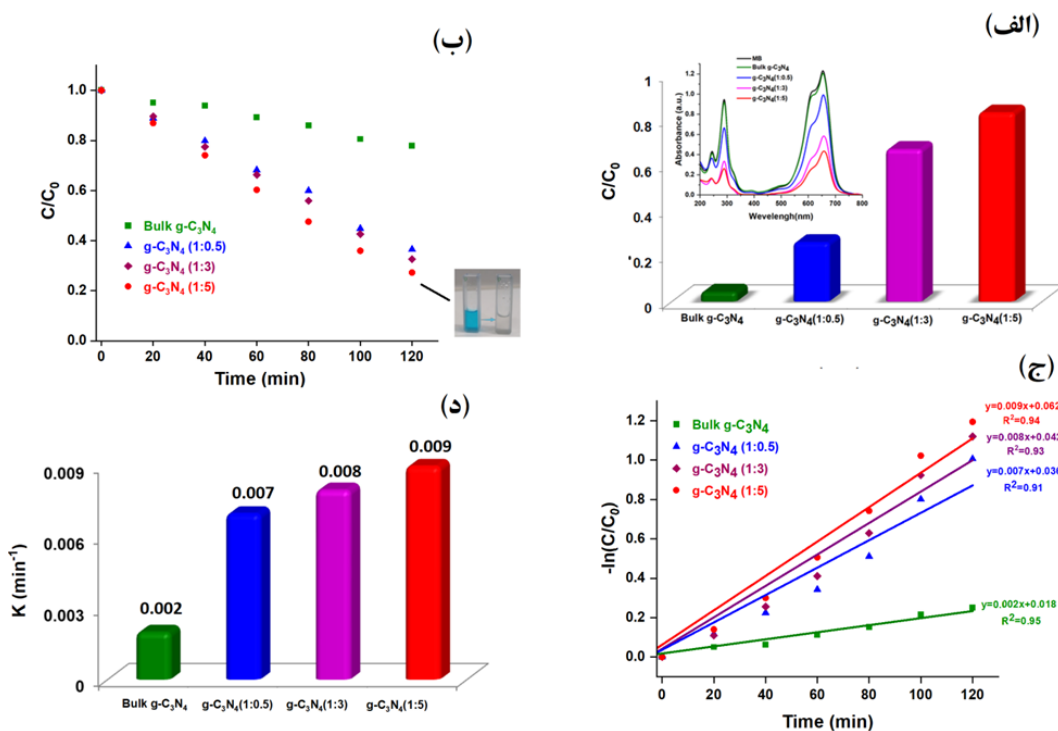
نانوساختارهای  $g-C_3N_4$ ، از نانوصفحه‌های دوبعدی و لایه‌لایه تشکیل شده‌اند و برای بهبود کارایی فوتوکاتالیستی باید حفره‌های سطحی منظم باشند و بین لایه‌ها نیز فاصله وجود داشته باشد تا ظرفیت بر جذب افزایش یابد. بنابراین،



شکل ۴-ج نیز سینتیک درجه اول واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده بیانگر این است که آهنگ تجزیه آلاینده با نانوصفحه‌های متخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) برابر با  $0.009$  بر دقیقه است که  $4/9$  برابر آهنگ تجزیه رنگ نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای است (شکل ۴-د). به‌هرحال، ریخت‌های گوناگون به‌دلیل ویژگی مکانیکی، گرمایی و شیمیایی متفاوت تأثیر چشمگیری بر کارایی  $g-C_3N_4$  دارند [۲۴]. از آنجایی که نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  به‌دلیل اثر محصورشدن کوانتومی (QCE)، ویژگی فیزیکی-شیمیایی جدیدی دارند، می‌توانند با کاهش کاف انرژی ناشی از QCE، قابلیت اکسایش-کاهش حامل‌های بار را افزایش دهند و در نتیجه واکنش‌پذیری فوتوکاتالیستی را ارتقاء دهند [۲۲]. افزون‌براین، ایجاد ترک-خوردگی روی سطح  $g-C_3N_4$  (1:5) و کاهش اندازه ذره‌های آن می‌تواند احتمال بازترکیب جفت الکترون-حفره‌های تولیدشده را کاهش دهد. بنابراین، دلیل این مشاهدات را در مجموع می‌توان به افزایش مساحت سطح مؤثر نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) فعال و در نتیجه افزایش چگالی جایگاه‌های سطحی فعال برای شرکت در واکنش‌های اکسایش-کاهش در فرایند فوتوکاتالیستی، افزایش جذب نور تابشی، افزایش جدایی حامل‌های بار و کاهش آهنگ بازترکیب حامل‌های بار نسبت داد.

و در نتیجه افزایش تخلخل و مساحت سطح ویژه ماده، افزایش یافته است. به‌طوری‌که مقدار بر جذب نمونه بهینه  $g-C_3N_4$  (1:5) پس از ۳۰ دقیقه در تاریکی، به‌طور تقریبی  $19.7$  برابر نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای است که با نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET نیز سازگار است.

برای بررسی فعالیت‌های فوتوکاتالیستی همه نمونه‌های سنتز شده، ابتدا تعلقه‌های شامل آلاینده MB و فوتوکاتالیست به‌مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم‌زده شدند و سپس حذف فوتوکاتالیستی آلاینده زیر تابش نور مرئی در یک واکنشگاه مجهز به یک لامپ دیود نوری سفید رنگ ۶۰ وات ارزیابی شد. شکل ۴-ب تغییر غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) محلول رنگ MB بر حسب زمان تابش نور را برای نمونه‌های  $g-C_3N_4$  سنتز شده، نشان می‌دهد ( $C_0$  و  $C$  به‌ترتیب غلظت MB در ابتدای تابش نور و در زمان  $t$  هستند). همان‌گونه که در شکل ۴-ب نشان داده شده است، همه نمونه‌های  $g-C_3N_4$  کارایی فوتوکاتالیستی مناسبی را نشان می‌دهند. مقایسه نتیجه‌ها نشان داد که بازده تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای،  $g-C_3N_4$  (1:0.5)،  $g-C_3N_4$  (1:3) و  $g-C_3N_4$  (1:5) نسبت به مرحله جذب رنگ در مرحله تاریکی، به‌ترتیب ۲۲، ۶۳، ۸۲/۵ و ۸۳/۲ درصد طی ۱۲۰ دقیقه روشنایی بود. نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نشان داد و بازده حذف رنگ MB نسبت به نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای به حدود ۵ برابر رسیده است.



شکل ۴ مقدار بر جذب (الف)، نمودار تغییر  $C/C_0$  بر حسب زمان (ب)، سینتیک درجه اول واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی (ج) و آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی (د) رنگ MB با نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  سنتز شده

MB، برای سه آزمایش متوالی با شرایط واکنش مشابه، زیر تابش نور مرئی ارزیابی شد. پس از پایان هر بررسی فوتوکاتالیستی، نمونه با دستگاه گریزانه جمع‌آوری و با آب مقطر و اتانول مطلق شسته شد. سپس، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در مدت ۱۲ ساعت خشک و در چرخه بعدی به کار گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  فعالیت فوتوکاتالیستی و قابلیت بازیافت بالایی دارد (شکل ۵-ب). هیچ واسطه واکنش و فرآورده نهایی در طول اکسایش فوتوکاتالیستی MB مشاهده نمی‌شود، که به این معنی است که واسطه‌های واکنش و فرآورده‌های نهایی به دلیل ساختار متخلخل باز می‌توانند به سرعت در محلول پخش شوند. در نتیجه، نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  سنتز شده را می‌توان به‌عنوان یک فوتوکاتالیست نور مرئی عالی در تصفیه

برای بررسی اثر عامل pH بر کارایی فوتوکاتالیستی، تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB زیر تابش نور مرئی در محیط‌های اسیدی و قلیایی با pHهای تقریبی برابر با ۳، ۴، ۹ و ۱۱ در حضور نانوصفحه‌های میان‌تخلخل بهینه (1:5)  $g-C_3N_4$  بررسی شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۵-الف، در محیط قلیایی، به دلیل افزایش غلظت  $OH^-$  در محیط، احتمال تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که در فرایند فوتوکاتالیستی تأثیرگذار هستند، افزایش می‌یابد. در نتیجه مقدار تخریب فوتوکاتالیستی رنگ MB بیشتر می‌شود [۱۰].

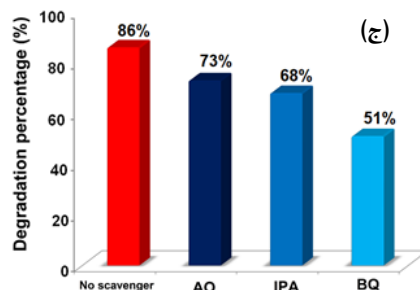
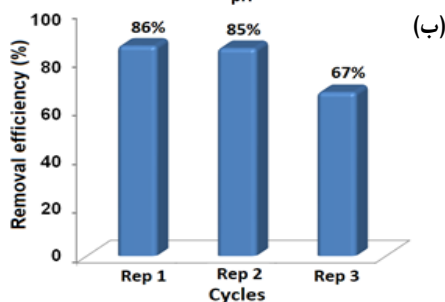
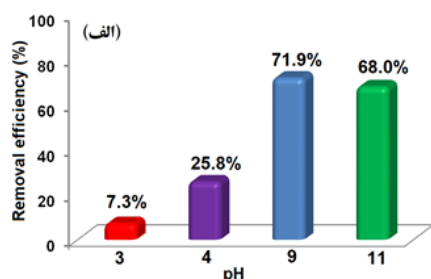
یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های یک فوتوکاتالیست مناسب، پایداری شیمیایی، قابلیت بازیافت و استفاده دوباره آن است که برای کاربردهای عملی نیز لازم است. به همین منظور کارایی فوتوکاتالیستی نمونه بهینه (1:5)  $g-C_3N_4$  برای تجزیه رنگ

شود. به طور معمول، حفره‌ها ( $h^+$ )، رادیکال‌های هیدروکسیل ( $^{\bullet}OH$ ) و رادیکال‌های آنیون سوپراکسید ( $O_2^{\bullet-}$ )، می‌توانند به ترتیب با اکسیژن‌خوارهای آمونیم اگزالات ( $0.02\text{ M-AO}$ )، ۲-پروپانول ( $0.02\text{ M}$ ) و بنزوکینون ( $0.02\text{ M-BQ}$ ) به دام بیفتند. شکل ۵-ج اثر اکسیژن‌خوارها را بر آهنگ تجزیه آلاینده MB با نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5)، زیر تابش نور مرئی، نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌ها، هنگامی که BQ به تعلیق افزوده شد، ثابت آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$  (1:5) نسبت به بررسی‌ها در نبود اکسیژن‌خوار، به طور چشمگیری کاهش یافت که نشان می‌دهد رادیکال‌های  $O_2^{\bullet-}$ ، گونه فعال اصلی در فرایند فوتوکاتالیستی هستند. هنگامی که IPA و AO افزوده شدند، فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5)، کاهش کمتری نسبت به حالت غیاب اسکونجر را نشان داد که بیانگر این است که رادیکال‌های  $^{\bullet}OH$  و  $h^+$  گونه‌های فعال با اثرگذاری به تقریب یکسانی پس از رادیکال‌های  $O_2^{\bullet-}$  هستند. این نتیجه همچنین، نشان می‌دهد که الکترون‌های تولیدشده روی نوار رسانش  $g-C_3N_4$  کاهنده‌تر هستند و احتمال بیشتری برای تولید گونه‌های فعال با اکسیژن محلول در آب دارند.

#### تجزیه الکتروشیمیایی

شکل ۶-الف و ۶-ب، به ترتیب پاسخ جریان نوری گذرا و طیف‌های رهنبدی الکتروشیمیایی ( $EIS^2$ ) نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) را نشان می‌دهند. در شکل ۶-الف مشاهده می‌شود که نمونه‌ها یک چگالی جریان نوری منفی ایجاد می‌کنند که نشان‌دهنده این است که در شرایط حاکم همه نانوساختارهای  $g-C_3N_4$ ، ویژگی‌های نیم‌رسانای نوع p را از خود نشان می‌دهند. همچنین، چگالی جریان‌های نوری نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) ( $4.25\ \mu A/cm^2$ ) - نسبت به نمونه  $g-C_3N_4$

پیوسته آلاینده‌های فاضلاب با بهره‌گیری از نور مرئی فراوان در نور خورشید یا هر منبع نور دیگری به کارگرفت.



شکل ۵ اثر عامل pH بر کارایی فوتوکاتالیستی (الف) و قابلیت استفاده دوباره فوتوکاتالیست بهینه  $g-C_3N_4$  (1:5) و آزمون پایداری در سه مرحله تکرار فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB (ب) و ثابت‌های آهنگ تجزیه رنگ MB با نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) بدون و با حضور اکسیژن‌خوارهای متفاوت (ج)

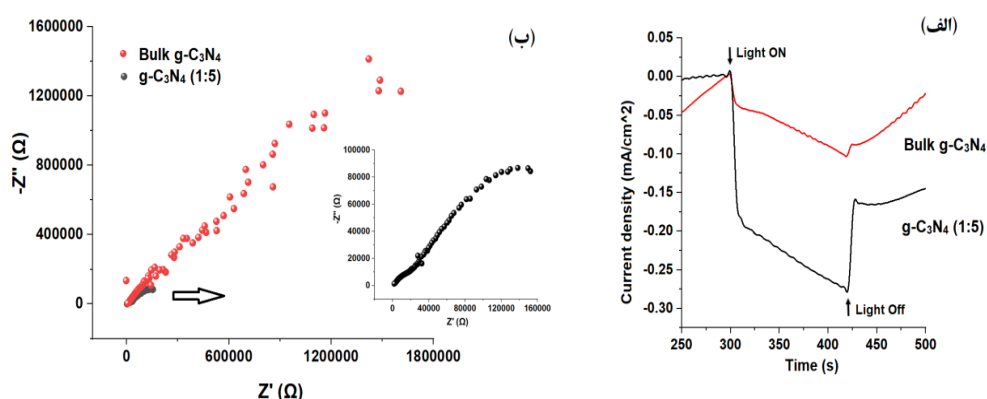
از آنجایی که تجزیه آلاینده‌های آلی با واکنش‌های اکسایش-کاهش انجام می‌شود، سرعت تجزیه به‌طور عمده با تعداد گونه‌های اکسیدشده تعیین می‌شود که آن نیز می‌تواند با آزمایش‌های به دام انداختن رادیکال‌های آزاد تجزیه و تحلیل

1. Oxygen scavengers  
2. Electrochemical impedance spectroscopy

نانوصفحه‌های میان‌تخلخل کربن نیتريد گرافیتی: سنتز، شناسایی ...

برای نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) در مقایسه با نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای کاهش می‌یابد که این موضوع، نشان‌دهنده مقاومت کمتر در انتقال بار و بازده بالاتر در جداسازی بار بین جفت الکترون-حفره‌ها است. در نتیجه افزایش چگالی جریان نوری برای نمونه‌ها در تصویر ۶-الف قابل مشاهده است. بنابراین، نتیجه‌های تجزیه الکتروشیمیایی نمونه‌ها می‌توانند تأییدکننده افزایش کارایی فوتوکاتالیستی با افزایش تخلخل نانوساختار  $g-C_3N_4$  باشند.

توده‌ای ( $-0.88 \mu A/cm^2$ )، به‌طور تقریبی  $4/83$  برابر به‌دست آمد. بنابراین، با افزایش تخلخل، الکترون-حفره‌های تولیدشده نوری به‌طور مؤثرتری از هم جدا و به سطح نمونه‌های متفاوت منتقل می‌شوند. فرایند برانگیختگی و انتقال بارهای تولیدشده با تابش نور را می‌توان از نمودارهای نایکوئیست تعیین کرد. نمودار نایکوئیست مؤلفه حقیقی رهنبدی را به‌عنوان تابعی از مؤلفه موهومی رهنبدی برای نمونه  $g-C_3N_4$ ، نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶-ب مشاهده می‌شود شعاع نیم‌دایره



شکل ۶ چگالی جریان‌های نوری تولیدشده نمونه‌های سنتز شده با گذشت زمان (الف) و نمودارهای نایکوئیست برای نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) (ب)

برانگیخته شده با مولکول‌های  $H_2O_2$  واکنش داده تا عامل‌های فعال  $\cdot OH$  و  $OH^-$  را تولید کنند. عامل فعال  $OH^-$  با  $h^+$  واکنش می‌دهد و گروه  $\cdot OH$  را تولید می‌کند. مولکول‌های  $H_2O_2$  به روش دیگر می‌توانند با  $h^+$  تولیدشده واکنش داده و رادیکال‌های  $HO_2\cdot$  و  $H^+$  را به‌وجود آورند. سپس  $HO_2\cdot$  تولیدشده به رادیکال‌های فعال  $\cdot O_2^-$  و  $H^+$  تجزیه می‌شود. همچنین، مولکول‌های  $O_2$  می‌توانند با الکترون‌های برانگیخته ( $e^-$ )، واکنش داده و عامل  $\cdot O_2^-$  را به‌وجود آورند. در نتیجه عامل‌های فعال  $\cdot OH$  و  $\cdot O_2^-$  تولیدشده در این فرایند نوری، در واکنش فوتوکاتالیستی تجزیه مولکول‌های رنگی MB به مواد معدنی کم‌خطر از طریق واکنش‌های اکسایش-کاهش شرکت

سازوکار تجزیه فوتوکاتالیستی نانوساختارهای  $g-C_3N_4$

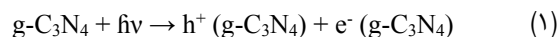
سازوکار تبدیل انرژی تابشی نور خورشید به انرژی شیمیایی در واکنش فوتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$ ، به این صورت است که با تابش انرژی نورانی خورشیدی به تعلیقه  $g-C_3N_4$  در آب، الکترون‌ها ( $e^-$ ) و حفره‌های ( $h^+$ ) برانگیخته، می‌توانند به لبه نوار رسانش و لبه نوار ظرفیت منتقل شوند و در آنجا به-ترتیب با اکسندها و کاهنده‌ها واکنش دهند. مولکول‌های آب ( $H_2O$ ) موجود در محلول با  $h^+$  واکنش داده و گونه‌های فعال  $\cdot OH$  و  $H^+$  را تولید می‌کنند. یون‌های  $H^+$  تولیدشده با مولکول‌های  $O_2$  موجود در محلول و  $2e^-$  واکنش می‌دهند و پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) را تولید می‌کنند. الکترون‌های ( $e^-$ )

به نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای افزایش یافته بود. در این راستا، با مطالعه تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده MB با نمونه‌های سنتز شده، نشان داده شد که در مقایسه با نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای همه فوتوکاتالیست‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$ ، کارایی فوتوکاتالیستی بهتری را نشان دادند. همچنین، نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  سنتز شده به ازای نسبت جرمی آمونیم کلرید به ملامین برابر با ۵ به ۱، بیشترین توانایی جذب در تاریکی و بیشترین آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB، در بین نمونه‌های سنتز شده را داشتند که در حدود ۵ برابر بیشتر از  $g-C_3N_4$  توده‌ای است. از راه آزمایش‌های به دام انداختن گونه‌های فعال، مشخص شد که گونه فعال نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$ ، در فرایند تجزیه آلاینده MB، رادیکال‌های  $\cdot O_2^-$  است. کارایی فوتوکاتالیستی نمونه بهینه (1:5)  $g-C_3N_4$  برای تجزیه رنگ MB، برای سه آزمایش متوالی با شرایط واکنش مشابه، زیر تابش نور مرئی ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  فعالیت فوتوکاتالیستی و قابلیت بازیافت بالایی دارد.

### سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول و مرکز پژوهشی جندی شاپور دزفول برای حمایت از این پژوهش تقدیر و تشکر می‌کنند.

می‌کنند. معادلات (۱) تا (۸) سازوکار حاکم بر فعالیت فوتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$  را نشان می‌دهند [۵ تا ۷].



### نتیجه‌گیری

نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  با سطح ویژه وسیع با روش تفکافت ملامین و آمونیم کلرید به‌عنوان عامل الگوی نرم، با موفقیت سنتز شدند. با انجام آزمون‌های متفاوت، تأثیر افزودن آمونیم کلرید طی فرایند سنتز  $g-C_3N_4$ ، بر ساختار بلوری، ریخت، ساختار شکاف نواری، مساحت سطح ویژه و بهبود کارایی فوتوکاتالیستی بررسی شد. روش BET نشان داد که در حضور آمونیم کلرید، مساحت سطح ویژه، حجم و قطر حفره‌های سطحی نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  نسبت

### مراجع

- [1] Dong F, Li Y, Wang Z, Ho W-K. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like  $g-C_3N_4$  nanosheets via thermal exfoliation. *Applied Surface Science*. 2015;358:393-403. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2015.04.034](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.034)
- [2] Khademalrasool M, Farbod M. Preparation of ZnO nanoparticles/Ag nanowires nanocomposites as plasmonic photocatalysts and investigation of the effect of concentration and diameter size of Ag nanowires on their photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;664:707-14. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2016.01.028](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.028)
- [3] Dong G, Zhang Y, Pan Q, Qiu J. A fantastic graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) material: electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2014;20:33-50. doi: [org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002)

- [4] 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 Materials*. 2009;8(1):76-80. doi: [org/10.1038/nmat2317](https://doi.org/10.1038/nmat2317)
- [5] Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, Thomas A. Metal-free catalysis of sustainable Friedel–Crafts reactions: direct activation of benzene by carbon nitrides to avoid the use of metal chlorides and halogenated compounds. *Chemical Communications*. 2006(43):4530-2. doi: [org/10.1039/B608532F](https://doi.org/10.1039/B608532F)
- [6] Wudil Y, Ahmad U, Gondal M, Al-Osta MA, Almohammed A, Sa'id R, et al. Tuning of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for photocatalysis: A critical review. *Arabian Journal of Chemistry*. 2023;16(3):104542. doi: [org/10.1016/j.arabjc.2023.104542](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104542)
- [7] Li X, Wang B, Yin W, Di J, Xia J, Zhu W, et al. Cu<sup>2+</sup> modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for visible light photocatalytic properties. *Acta Phys-Chim Sin*. 2020;36(3):1902001. doi: [10.3866/PKU.WHXB201902001](https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201902001)
- [8] Chang F, Zhang J, Xie Y, Chen J, Li C, Wang J, et al. Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> hybrids. *Applied Surface Science*. 2014;311:574-581. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2014.05.111](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.111)
- [9] Yan S, Li Z, Zou Z. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Langmuir*. 2010;26(6):3894-901. doi: [org/10.1021/la904023j](https://doi.org/10.1021/la904023j)
- [10] Liu G, Niu P, Sun C, Smith SC, Chen Z, Lu GQ, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(33):11642-8. doi: [org/10.1021/ja103798k](https://doi.org/10.1021/ja103798k)
- [11] Hu S, Ma L, You J, Li F, Fan Z, Lu G, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts co-doped with iron and phosphorus. *Applied Surface Science*. 2014;311:164-71. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2014.05.036](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.036)
- [12] Chang F, Xie Y, Li C, Chen J, Luo J, Hu X, et al. A facile modification of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*. 2013; 280:97-7. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2013.05.127](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.127)
- [13] Cao S-W, Yuan Y-P, Barber J, Loo SCJ, Xue C. Noble-metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni (dmgH) 2 composite for efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. 2014;319:344-9. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2014.04.094](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.094)
- [14] Singh JA, Overbury SH, Dudney NJ, Li M, Veith GM. Gold nanoparticles supported on carbon nitride: Influence of surface hydroxyls on low temperature carbon monoxide oxidation. *Acs Catalysis*. 2012;2(6):1138-46. doi: [org/10.1021/cs3001094](https://doi.org/10.1021/cs3001094)
- [15] Chen X, Zhang J, Fu X, Antonietti M, Wang X. Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(33):11658-9. doi: [org/10.1021/ja903923s](https://doi.org/10.1021/ja903923s)
- [16] Wang Y, Wang X, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;51(1):68-89. doi: [org/10.1002/anie.201101182](https://doi.org/10.1002/anie.201101182)
- [17] Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(6):1339. doi: [org/10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017)
- [18] Zhang J, Zhang M, Lin L, Wang X. Sol processing of conjugated carbon nitride powders for thin-film fabrication. *Angewandte Chemie*. 2015;127(21):6395-9. doi: [org/10.1002/ange.201501001](https://doi.org/10.1002/ange.201501001)
- [19] Dang Y, Hu Q, He P, Ren T. Tailoring the ratio of ammonium chloride and graphitic carbon nitride for high photocatalytic activity. *Journal of*

- Molecular Structure. 2020;1209:127961. doi: **org/10.1016/j.molstruc.2020.127961**
- [20] Malgras V, Tang J, Wang J, Kim J, Torad NL, Dutta S, et al. Fabrication of nanoporous carbon materials with hard-and soft-templating approaches: A review. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2019;19(7):3673-85. doi: **org/10.1166/jnn.2019.16745**
- [21] Wu X, Gao D, Wang P, Yu H, Yu J. NH<sub>4</sub>Cl-induced low-temperature formation of nitrogen-rich g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with improved photocatalytic hydrogen evolution. Carbon. 2019;153:757-66. doi: **org/10.1016/j.carbon.2019.07.083**
- [22] Zhang X, Zhang J, Zhao J, Pan B, Kong M, Chen J, et al. Half-metallic ferromagnetism in synthetic Co<sub>9</sub>Se<sub>8</sub> nanosheets with atomic thickness. Journal of the American Chemical Society. 2012;134(29):11908-11. doi: **org/10.1021/ja3046603**
- [23] Ismael M. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: synthesis, categories, and their application in photocatalysis. Journal of Alloys and Compounds. 2020;846:156446. doi: **org/10.1016/j.jallcom.2020.156446**
- [24] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, Antonietti M, Müller J-O, Schlögl R, et al. Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. Journal of Materials Chemistry. 2008;18(41):4893-908. doi: **org/10.1039/B800274F**

## Graphitic carbon nitride mesoporous nanosheets: Synthesis, characterization and investigation of optical and photocatalytic properties in comparison with bulk graphite carbon nitride

M. Khademalrasool<sup>1,\*</sup> and A. Davoudi Yeganeh<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Physics, Jundi-Shapur University of Technology, Dezful, Iran.

2. M.Sc. Student of Physics, Jundi-Shapur University of Technology, Dezful, Iran.

**Abstract:** In this research, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets were synthesized using the pyrolysis method of melamine and ammonium chloride as a soft template. Then, the synthesized samples were accurately characterized. The photocatalytic performance of the synthesized samples was investigated for the degradation of MB dye. The findings showed that the mesoporous nanosheets had the highest effective surface area (11.5 times) and the highest pore volume (5.3 times) compared to the bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sample, which was a significant increase. Increasing the specific surface will be useful for mass transfer and provide active sites for oxidation-reduction reactions. Therefore, these mesoporous nanosheets showed the best photocatalytic performance compared to the bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 times). Furthermore, the photochemical stability were well maintained after three photocatalytic reaction cycles. The increase in the activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets can be mainly attributed to the increase in the effective surface area of the samples, the long lifetime and the ability to improve the oxidation of charge carriers due to the unique electronic structure. Since this synthesis method of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets with high efficiency is simple, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets can also be used in environmental purification and solar energy conversion.

**Keywords:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets, photocatalysis, Pyrolysis, Soft template, Ammonium chloride.

\* Corresponding author Email:  
mkhademalrasool@jsu.ac.ir &  
mkhademalrasool@yahoo.com