

سنتر سیلیکون کاربید گرافیتی (g-SiC) متخلخل از ژلاتین و فوم سیلیکا برای حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی و زیستی آب

مریم افشارپور^{۱*} و عارف رستمی^۲

۱. دانشیار گروه شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۱ بازنگری: بهمن ۱۴۰۱ پذیرش: بهمن ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2023.1976773.2078

20.1001.1.17359937.1401.16.4.7.5

چکیده

در این پژوهش، سیلیکون کاربید گرافیتی (g-SiC) متخلخل دوپه‌شده با نیتروژن به‌عنوان یک فوتوکاتالیست بدون فلز با فوم سیلیکا به‌عنوان منبع سیلیکون و ژلاتین به‌عنوان منبع کربنی سنتز شدند. ویژگی فوتوکاتالیستی این ترکیب در حذف فوتوکاتالیستی رنگ‌های آزو و ازبین‌بردن باکتری‌های گرم مثبت و منفی در نور مرئی ارزیابی شد. ساختار سنتزی g-SiC توانایی بسیار بالایی را در حذف آلاینده‌های آلی (۹۹٪ در ۱۰ دقیقه) در مقایسه با SiC تجاری (۸٪ در ۱۰ دقیقه)، نشان داد. این بهبود ویژگی فوتوکاتالیستی به ساختار گرافنی این ترکیب مربوط می‌شود که موجب افزایش انتقال الکترونی شده و سرعت بازترکیب را کاهش می‌دهد. همچنین، به‌دلیل وجود بار مثبت بر اتم‌های سیلیکون در ساختار g-SiC، مولکول‌های اکسیژن محلول در آب می‌توانند جذب این مراکز شوند و رادیکال‌های اکسیژنی را تولید کنند. این رادیکال‌ها می‌توانند به‌عنوان یک گونه فعال واکنش‌های فوتوکاتالیستی را سرعت بخشند. از طرف دیگر، استفاده از فوم سیلیکا موجب افزایش مساحت سطح شد ($191.7 \text{ m}^2/\text{g}$) و با دوپه‌شدن نیتروژن (۲/۸٪) ناشی از منبع ژلاتین، نواقص ساختاری بیشتر، قدرت جذب بالاتر و کاف نوار کوچکتر (2.16 eV) در ساختار ایجاد شد که فعالیت فوتوکاتالیستی آن را افزایش داد. نتیجه‌ها نشان داد که این ترکیب می‌تواند رنگ‌های آزو را تا ۱۰۰٪ و باکتری‌ها را تا بالای ۸۵٪ حذف کند.

واژه‌های کلیدی: سیلیکون کاربید گرافیتی، فوتوکاتالیست فاقد فلز، رنگ آزو، باکتری.

افزایش بازده و کارایی به طور معمول به صورت چندسازه‌ای با عناصر فلزی سنگین سنتز می‌کنند [۷ و ۸] که از نظر اقتصادی و زیست‌سازگاری مطلوب نخواهد بود. افزودن ساختارهای گرافنی به این فوتوکاتالیست‌ها می‌تواند موجب افزایش انتقالات الکترونی و کاهش سرعت بازترکیب شود و فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد [۲۶ تا ۲۸]. هدف از این پژوهش، سنتز سیلیکون کاربرد گرافیتی متخلخل به‌عنوان فوتوکاتالیست بدون فلز است. این ترکیب به دلیل ساختار گرافنی، مساحت سطح بالا، کاف نوار کوچک و بارهای سطحی ناشی از تفاوت الکترون‌کنشانی بین سیلیکون و کربن، فوتوکاتالیستی عالی در تجزیه آلاینده‌ها است. در این پژوهش، فعالیت فوتوکاتالیستی در تخریب رنگ‌های متفاوت (کنگوقرمز، متیل قرمز و متیل اورانژ) و همچنین، از بین بردن باکتری‌های گرم مثبت و منفی (اشرشیا کلی و استافیلوکوک اورئوس) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

از فوم سیلیکا چینی (با مساحت سطح $200 \text{ m}^2/\text{g}$) به‌عنوان منبع سیلیکون و از ژلاتین (مرک) به‌عنوان منبع کربن استفاده شد. برای سنتز سیلیکون کاربرد به‌روش منیزیتورمیک از پودر منیزیم (مرک) استفاده شد و کلریدریک اسید و فلئوئوریک اسید (هر دو ساخت ایران) برای خالص‌سازی فراورده به‌کار گرفته شد. کنگورد، متیل اورانژ و متیل رد (مرک) به‌عنوان آلاینده‌های آلایندگی و باکتری گرم منفی اشرشیا کلی به شماره ATCC1330 و باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس به شماره ATCC6580 برای بررسی ویژگی پادباکتری سیلیکون کاربرد استفاده شد. برای شناسایی سیلیکون کاربرد سنتز شده از طیف-سنج فرورسرخ FTIR مدل Spectrum65 ساخت شرکت Perkin Elmer، دستگاه رامان مدل Senterra ساخت شرکت Bruker، دستگاه جذب و واجذب گاز نیتروژن (با روش BET) مدل Belsorp Mini ساخت شرکت BEL

امروزه با پیشرفت تمدن بشری و رشد جمعیت، با مشکل کمبود شدید آب و از طرف دیگر کاهش کیفیت آب ناشی از آلودگی‌های متفاوت مواجه هستیم [۱ و ۲]. آلودگی‌های آب و پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری بسیار پرهزینه هستند و روش‌های سنتی افزون بر تحمیل هزینه‌های سنگین در بسیاری از موارد جوابگوی استانداردهای مربوط نیستند. در سال‌های اخیر با ورود فناوری‌های نوین مانند نانوفناوری، مواد و راهکارهای جدیدی برای تصفیه آب و فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی معرفی شده است [۳]. نانوفناوری توانسته است با غشاهای صافش نانومتری، فوتوکاتالیست‌ها و جاذب‌های معدنی و آلی سازگار با محیط‌زیست در حل معضلات تصفیه آب کمک کند [۴ و ۵]. فوتوکاتالیست‌ها گروه مهمی از نانومواد مورد کاربرد در تصفیه آب هستند. این کاتالیست‌ها قادر به تصفیه آب‌های به‌شدت آلوده نیستند و در زمانی که دیگر روش‌های تصفیه، مفید واقع نمی‌شوند و یا اقتصادی نیستند، بسیار موثر هستند [۶ تا ۹]. فرایند فوتوکاتالیستی می‌تواند در حذف گستره وسیعی از مواد مانند مواد آلی، داروها، رنگ‌ها و میکروکرومها استفاده شود [۶ تا ۱۷]. تاکنون طیف گسترده‌ای از فوتوکاتالیست‌های حاوی فلز ارایه شده‌اند [۶ تا ۱۷]. درحالی‌که فوتوکاتالیست‌های فاقد فلز محدود هستند. از فوتوکاتالیست‌های فاقد فلز می‌توان به کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) اشاره کرد [۱۸]. اگرچه در سال‌های اخیر توجه بسیاری به این کاتالیست جلب شده است، ولی مساحت سطح پایین و سرعت بالای بازترکیب الکترون‌ها از معایب این ترکیب است که زمان واکنش را طولانی و توانایی این کاتالیست را در حذف آلاینده‌های با غلظت بالا کم می‌کند [۱۹ تا ۲۳]. SiC یک فوتوکاتالیست دیگر است که پایداری گرمایی، مکانیکی و شیمیایی بسیار بالایی دارد [۲۴ و ۲۵]. سیلیکون کاربردهای تجاری دارای کاف نوار بزرگی هستند و برای فعالیت فوتوکاتالیستی، نور فرابنفش در محیط لازم است و همچنین، مساحت سطح‌های کاتالیست ارایه شده به‌طورعمومی پایین هستند. کاتالیست‌های یاشده را برای

استفاده شد. در هر مرحله، ترکیب‌ها با آب شسته شد تا همه ناخالصی‌های موجود در نمونه حذف شوند. در پایان نمونه در 70°C برای ۱۲ ساعت خشک شد.

روش حذف فوتوکاتالیستی رنگ‌ها

برای انجام آزمایش‌های فوتوکاتالیستی حذف رنگ‌ها، کنگورد، متیل رد و متیل اوارنژ به‌عنوان آلاینده‌های رنگی بررسی شدند. مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول هرکدام از این رنگ‌ها با غلظت‌های متفاوت تهیه شد. به محلول‌های رنگ تهیه‌شده مقادیر متفاوتی از فوتوکاتالیست افزوده شد و ظرف واکنش در محفظه نورمرئی قرار داده شد. ابتدا همه نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در تاریکی قرار گرفتند و پس از آن فرایند فوتوکاتالیستی انجام شد. پس از هر ده دقیقه، کاتالیست جداسازی شد و از محلول طیف UV-Vis گرفته شد. عامل‌های مهم در فعالیت فوتوکاتالیستی برای بهینه‌سازی این واکنش‌ها بررسی شدند. برای این منظور مقادیر متفاوت ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم از فوتوکاتالیست استفاده شد. همچنین، به‌منظور انتخاب غلظت مناسب رنگ برای حذف، مقادیر ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ ppm از محلول رنگی کنگورد بررسی و آزمایش شد.

روش حذف فوتوکاتالیستی باکتری‌ها

تعلیق اولیه ریزاندامگان‌ها برپایه استانداردهای مربوط با حل کردن چند کلنی از کشت تازه (۱۸ تا ۲۴ ساعته) باکتری‌ها در محیط کشت نوترینت برات آماده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، 400 mg/l از فوتوکاتالیست سنتزی را بر پلیت حاوی محیط کشت قرار داده و در دمای 37°C تحت نور مرئی در گرمخانه قرار داده‌شد. برای شمارش تعداد ریزاندامگان موجود در تعلیق، تلقیح، جذب تعلیق به‌دست‌آمده در طول موج ۶۰۰ نانومتر سنجیده شد و افزون‌برآن، از روش شمارش با استفاده از رقت‌های سریال ده‌دهی نیز استفاده شد. به این ترتیب که پس از آماده‌سازی تعلیق اولیه ریزاندامگان، رقت‌های اعشاری (۱ میلی‌لیتر در ۹ میلی‌لیتر رقیق‌کننده مناسب) تهیه شد و رقت‌هایی که احتمال داده می‌شد حاوی تعداد ریزاندامگان‌های

میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل VEGA3 و دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس Philips مدل X'Pert MPD استفاده شد. بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی نیز با دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) Perkin-Elmer مدل Lambda 5 انجام پذیرفت.

سنتر سیلیکون کاربرد گرافیتی

بسیار زیستی ژلاتین، به‌دلیل حضور نیتروژن در ساختار بسیار، شبکه بسیار مناسب برای ایجاد ساختار متخلخل و همچنین، حلالیت خوب آن در آب، برای استفاده به‌عنوان منبع کربن حاوی نیتروژن ذاتی، در سنتر سیلیکون کاربرد دوپه شده با نیتروژن انتخاب شد. برای آماده‌سازی این منبع کربنی، مقدار ۵ گرم از صمغ ژلاتین در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای 40°C حل شد. برای افزایش مساحت سطح سیلیکون کاربرد سنتزی از فوم سیلیکا به‌عنوان منبع سیلیکون استفاده شد. برای سنتز سیلیکون کاربرد، فوم سیلیکا کم‌کم به نسبت ۱:۱ به منبع کربنی آماده‌شده در حین هم‌زدن افزوده شده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت با توان ۱۰۰ وات قرار داده شد تا دو پیش‌ماده به خوبی با هم ترکیب شوند. مخلوط به‌دست‌آمده در آن تحت دمای 70°C برای ۱۲ ساعت خشک شد. پودر به‌دست‌آمده به کوره تحت جو نیتروژن منتقل و در دمای 750°C به مدت ۱ ساعت با شیب دمایی ۵ درجه بر دقیقه گرمادهی شد تا چندسازه کربن/سیلیکا تولید شود. سپس چندسازه تولید شده با نسبت ۲:۱ (Si:Mg) با پودر منیزیم مخلوط شده و در کوره به مدت ۵:۳۰ در دمای 750°C با شیب دمایی ۵ درجه بر دقیقه قرار گرفت تا طی فرایند منیزوترمیک، سیلیکون کاربرد تولید شود. در مرحله پایانی، خالص‌سازی نمونه‌ها انجام شد. برای از بین بردن منیزیم اکسید به‌دست‌آمده از اسیدشویی در محلول هیدروکلریک اسید بهره گرفته شد. به این ترتیب که پودر خارج‌شده از کوره، درون محلول ۱۰ مولار هیدروکلریک اسید به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. برای حذف سیلیکا احتمالی در ترکیب، از فلوریدریک اسید ۱۰ مولار به مدت ۱۲ ساعت

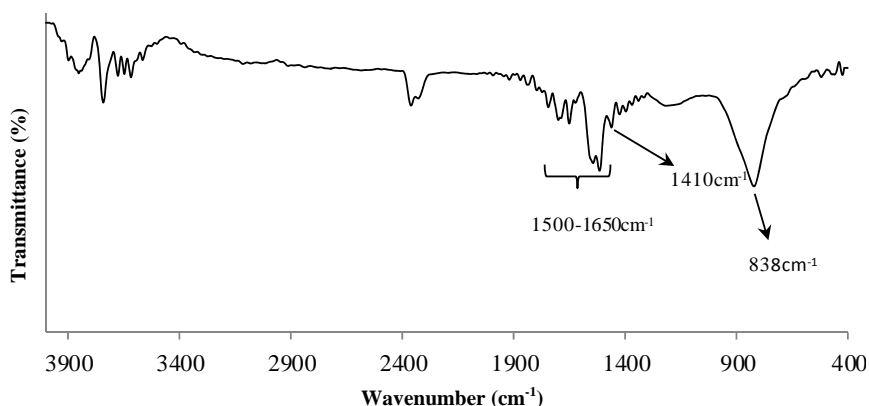
مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-C در نمونه g-SiC است. نوار جذبی کوچکی در ناحیه 1500 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی C-N ناشی از دوپه‌شدن مقادیر کم نیتروژن است. در گستره 1500 تا 1650 cm^{-1} ارتعاش‌های خمشی N-H، کششی C=C و کششی C=N مشاهده می‌شود. شکل ۱-ب، الگوی XRD نمونه g-SiC را نشان می‌دهد. برپایه الگوهای استاندارد، ساختار به‌دست آمده، سیلیکون کاربرد همگراگونال پلی مورف نوع 6H و 4H را نشان می‌دهد (الگوی 6H برپایه ساختار (JCPDS No.: ۲۹-۱۱۲۸) و الگوی 4H برپایه ساختار (JCPDS No.: ۲۹-۱۱۲۷)).

قابل‌شمارش باشند، به‌صورت دوتایی در محیط کشت نوترینت آگار کشت و ۲۴ ساعت در دمای $37\text{ }^\circ\text{C}$ در گرمخانه قرار داده‌شد. با روش‌های ذکرشده در استانداردها، تعداد محاسبه و تعیین شد.

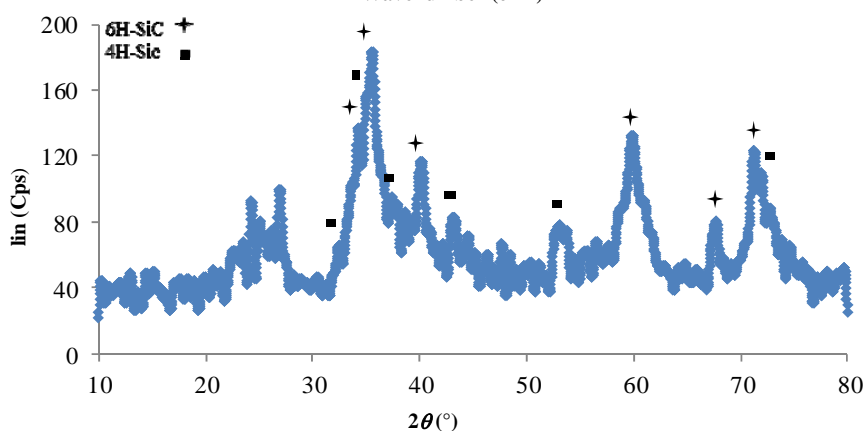
نتیجه‌ها و بحث

شناسایی سیلیکون کاربرد گرافیتی سنتز شده

شکل ۱-الف طیف FTIR نمونه g-SiC دوپه‌شده با نیتروژن را با بسپار زیستی با منبع ذاتی نیتروژن (ژلاتین) و فوم سیلیکا نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده در ناحیه 838 cm^{-1}



الف

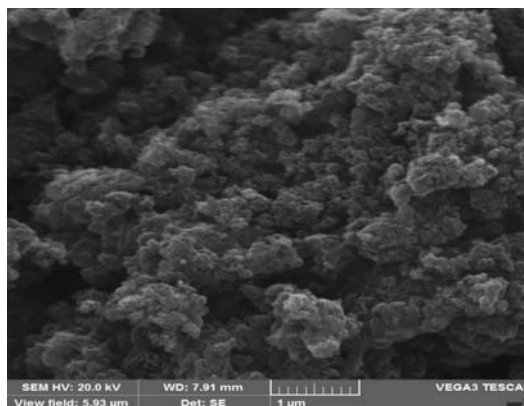
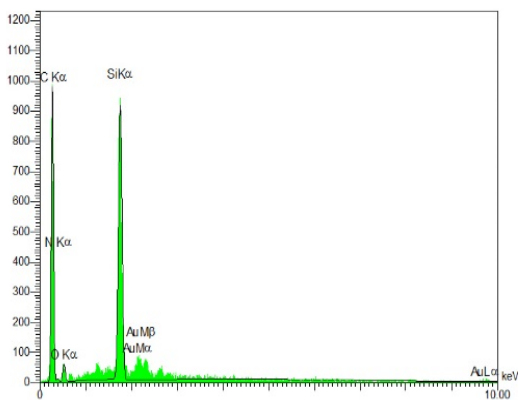


ب

شکل ۱ طیف FTIR (الف) و الگوی XRD (ب) نمونه g-SiC سنتز شده از ژلاتین و فوم سیلیکا

عنصری (EDS) نیز دوپه شدن نیتروژن به میزان ۲/۸٪ را در این ساختار نشان می‌دهد.

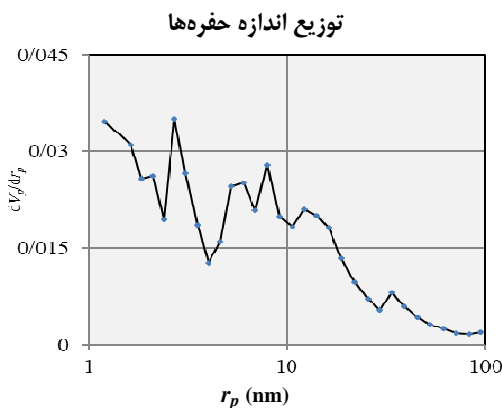
شکل ۲ تصویرهای SEM ساختار g-SiC سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استفاده از ژلاتین و فوم سیلیکا موجب ایجاد تخلخل در این ساختار شده است. نتیجه‌های تجزیه



شکل ۲ تصویر SEM و طیف EDS نمونه g-SiC سنتز شده از ژلاتین و فوم سیلیکا

۱۹۱/۷ و میانگین اندازه حفره‌های آن ۱۴/۷ nm به دست آمده است. نمودار توزیع اندازه حفره‌های این ترکیب، حفره‌های ریز با ابعاد ۱/۵ و ۲/۷ نانومتر و حفره‌های بزرگتر با ابعاد ۵ تا ۱۰ nm را نشان می‌دهد. مقدار کمی از حفره‌ها با ابعاد حدود ۳۴ nm نیز در این ساختار مشاهده می‌شود.

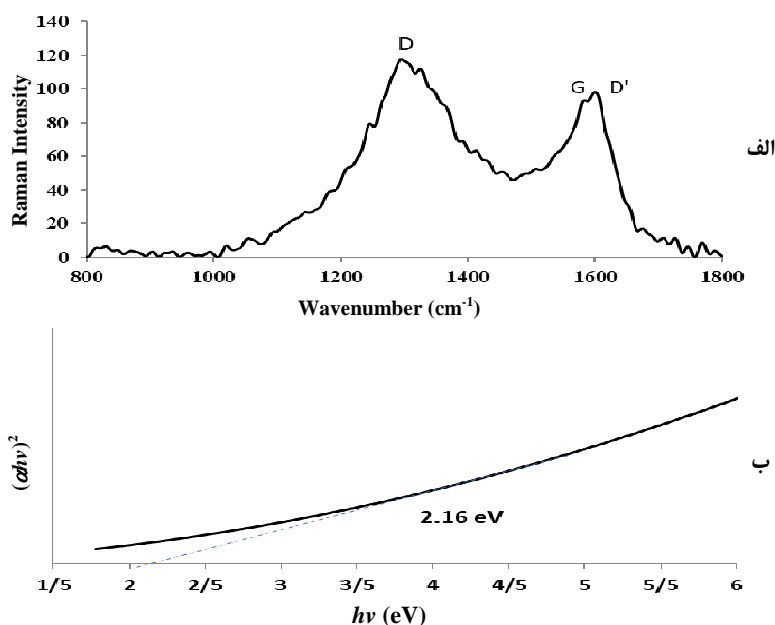
شکل ۳ نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها در نمونه g-SiC سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن این ترکیب مشاهده می‌شود، ساختار این ترکیب مزوپوری (نوع IV) و با حفره‌های صفحه‌ای باز (H3) است. مساحت سطح این ماده m^2/g



شکل ۳ نمودارهای هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌های نمونه g-SiC سنتز شده از ژلاتین و فوم سیلیکا

موجب تغییر در ساختار و ایجاد نقص بیشتر می‌شود. از این رو، موجب بزرگتر ID/IG نسبت به گرافن خالص خواهد شد. شکل ۴-الف شکافتگی در نوار جذبی G را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده وجود نقص ناشی از دوپه‌شدن عنصر نیتروژن در ساختار است [۳۰]. همچنین، مقدار I_D/I_G برابر با ۱/۲۳ به دست آمده است که در مقایسه با ساختار دوپه‌نشده g-SiC (۱/۱۷) افزایشی را نشان می‌دهد که ناشی از نقص به دست آمده از دوپه‌شدن عنصر نیتروژن است.

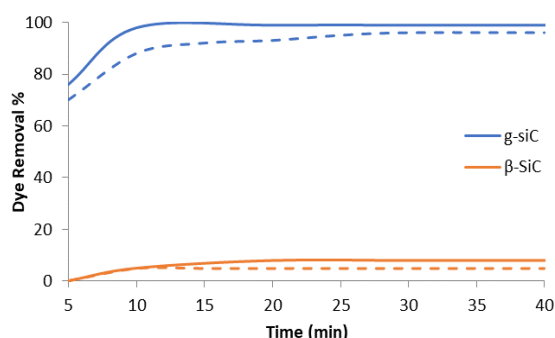
شکل ۴-الف طیف رامان SiC سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف رامان دو نوار جذبی D و G را نشان می‌دهد که تاییدکننده ساختار گرافنی سیلیکون کاربید سنتزی است. نوار جذبی با مشخصه D مربوط به حضور کربن گرافیتی است و نوار جذبی با مشخصه G ارتعاش‌های داخل صفحه C-C (هیبریدشدن SP^2) را نشان می‌دهد. بالاتن مربوط به نوار D (D') نیز به صورت شانه کنار نوار G دیده می‌شود. برای بررسی مقدار نقص‌های ایجادشده در ساختار گرافن به مقایسه نسبت I_D/I_G می‌پردازند [۲۹]. دوپه‌شدن عناصر در ساختار گرافن



شکل ۴-الف طیف رامان (الف) و کاف نوار (ب) نمونه g-SiC سنتز شده از ژلاتین و فوم سیلیکا

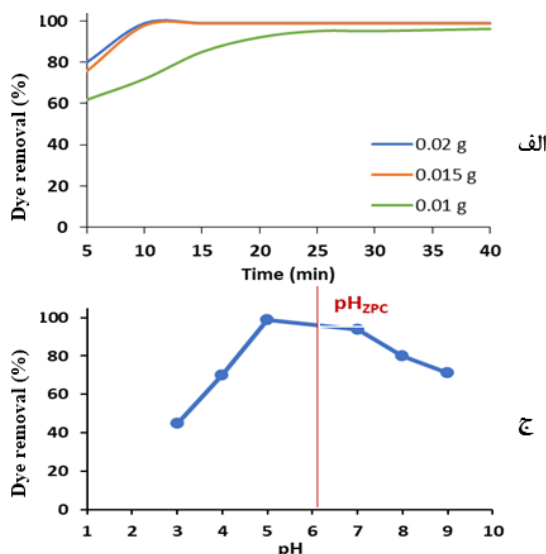
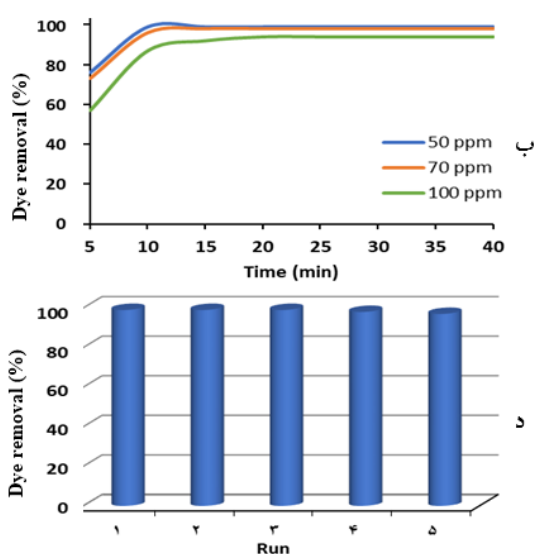
تاریکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار حذف فوتوکاتالیستی سیلیکون کاربید تجاری پس از ۱۰ دقیقه به ۸٪ رسیده است که نشان‌دهنده فعالیت فوتوکاتالیستی ضعیف سیلیکون کاربید تجاری است. در حالی که مقدار حذف فوتوکاتالیستی g-SiC که ساختار گرافنی متخلخل سیلیکون کاربید است، فعالیت بسیار بالایی (۹۹٪ در ۱۰ دقیقه) را نشان می‌دهد. در این شکل، منحنی‌های جذب رنگ روی سطح

شکل ۴-ب کاف نوار نمونه g-SiC سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این ساختار شکاف نوار برابر با ۲٫۱۶ eV است که در مقایسه با سیلیکون کاربیدهای تجاری (۲٫۳ تا ۳٫۲ eV) کاهش یافته است. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی در حذف رنگ‌ها شکل ۵ مقایسه نمودار حذف فوتوکاتالیستی رنگ کنگورد با نمونه g-SiC سنتزی و SiC تجاری را در نور مرئی و در



شکل ۵ مقایسه حذف فوتوکاتالیستی رنگ کنگورد با نمونه g-SiC سنتزی و SiC تجاری در نور مرئی (-) و در تاریکی (...)

برای بهینه‌سازی فرایند فوتوکاتالیستی، مقدار متفاوت فوتوکاتالیست (۰/۰۱، ۰/۰۱۵، ۰/۰۲ گرم) در واکنش حذف رنگ کنگورد استفاده شد (شکل ۶-الف). نتیجه‌ها نشان داد که افزایش مقدار فوتوکاتالیست تا مقدار ۰/۰۱۵ گرم موجب افزایش تخریب رنگ و افزایش بیشتر آن موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود.



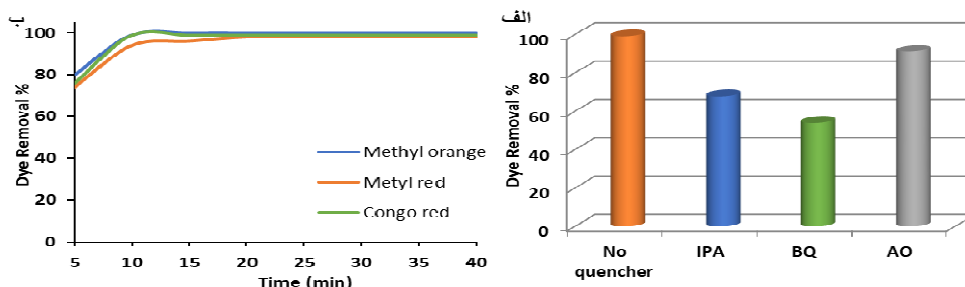
شکل ۶ تاثیر مقدار فوتوکاتالیست (الف)، غلظت محلول رنگ کنگورد (ب) و pH (ج) و بررسی بازیابی کاتالیست (د) در تجزیه کنگورد

فوتوکاتالیست‌ها در تاریکی نیز با خط چین نشان داده شده است. مقایسه حذف فوتوکاتالیستی رنگ کنگورد g-SiC سنتزی در تاریکی را نشان می‌دهد که مقدار حذف رنگ با این نمونه پس از ۲۵ دقیقه به ۹۵٪ درصد رسیده است که نشان‌دهنده قدرت حذف بالای این ترکیب حتی در تاریکی است. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که تفاوت الکترون‌کشانی بین سیلیکون و کربن موجب ایجاد بار مثبت روی اتم‌های سیلیکون در ساختار g-SiC می‌شود. اکسیژن جذب بار مثبت اتم‌های سیلیکون می‌شود و موجب شکسته شدن پیوند O-O و تولید رادیکال‌های اکسیژنه می‌شود. این رادیکال‌ها موجب تخریب رنگ در تاریکی می‌شوند [۳۱]. تابش نور موجب فعال شدن مکان‌های فعال g-SiC و از راه سازوکار فوتوکاتالیستی موجب افزایش درصد حذف رنگ به ۹۹٪ شده است.

کاتالیست است. برای شناخت گونه فعال رادیکالی در واکنش فوتوکاتالیستی از رباینده‌های رادیکالی استفاده شد و مقدار خاموشی رادیکال در تشخیص گونه فعال ارزیابی شد. شکل ۷- الف نتیجه‌های آزمون خاموشی را در حضور ایزوپروپانول، پارابنژوکوئینون و آمونیم اگزالات به‌عنوان رباینده رادیکال‌های OH^* ، O_2^* و h^+ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گونه O_2^* گونه اصلی در تخریب رنگ با کاتالیست g-SiC است و پس از آن رادیکال هیدروکسیل در واکنش فوتوکاتالیستی مشارکت دارد، ولی نتیجه‌ها نشان می‌دهد که حفره نقش چندانی را در فعالیت فوتوکاتالیستی نداشته است.

شکل ۷-ب مقایسه نمودارهای حذف محلول سه رنگ متفاوت (کنگورد، متیل اورانژ و متیل رد) با کاتالیست g-SiC را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد حذف توسط g-SiC برای محلول رنگ‌های متفاوت آنیونی متیل اورانژ، متیل رد و کنگورد پس از ۱۰ دقیقه به ترتیب ۹۸، ۹۹ و ۹۹٪ به دست آمده است که نشان‌دهنده عملکرد فوتوکاتالیستی بالای این ترکیب در تخریب رنگ‌های آنیونی است.

شکل ۶-ب تاثیر غلظت محلول رنگ کنگورد (۵۰، ۷۰، و ۱۰۰ ppm) را در مقدار حذف رنگ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت رنگ درصد حذف رنگ کاهش پیدا کرده است. افزایش غلظت رنگ موجب سیر شدن مکان‌های فعال فوتوکاتالیستی و در نتیجه کاهش عملکرد فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. شکل ۶-ج بازده واکنش فوتوکاتالیستی تخریب رنگ با کاتالیست g-SiC در Ph‌های متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود pH_{zpc} برای کاتالیست g-SiC برابر با ۶٫۲ اندازه‌گیری شده است. در pH‌های کمتر از pH_{zpc} بار سطح کاتالیست مثبت می‌شود، این کاتالیست می‌تواند رنگ‌های با مولکول‌های منفی را جذب کند. بنابراین در pH‌های کمتر از ۶ حذف رنگ بهتری مشاهده می‌شود. در pH‌های خیلی پایین به دلیل تخریب رنگ، مقدار حذف رنگ کمتر شده است. شکل ۶-د بازایی کاتالیست را پس از پنج بار تکرار نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تا سه بار تکرار هیچ تغییر در فعالیت کاتالیستی مشاهده نمی‌شود و پس از آن نیز کاهش بسیار کمی در فعالیت کاتالیستی دیده می‌شود که نشان‌دهنده پایداری بالای این



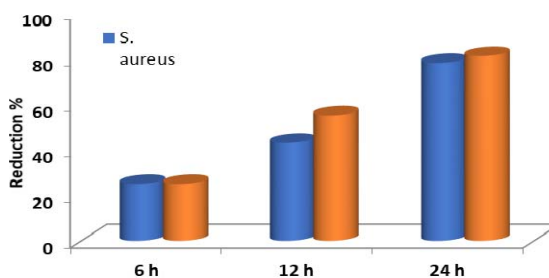
شکل ۷ بررسی گونه فعال رادیکالی با آزمون خاموشی (الف) و مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی g-SiC در حذف محلول رنگ‌های متفاوت آزو آنیونی (ب) (۰٫۱۵ گرم کاتالیست، ۱۰ میلی لیتر رنگ ۵۰ ppm، تحت نور مرئی)

نتیجه گیری

سیلیکون کاربرد گرافیتی به عنوان یک فوتوکاتالیست بدون فلز با فوم سیلیکا به عنوان منبع سیلیکونی و ژلاتین به عنوان منبع کربنی حاوی نیتروژن سنتز شد. شناسایی ترکیب سنتز شده، ساختار گرافنی این ترکیب را اثبات کرد. این ساختار گرافنی با افزایش انتقالات الکترونی و کاهش بازترکیب الکترون-حفره موجب افزایش فعالیت کاتالیستی سیلیکون کاربرد شد. جایگزینی سیلیکون در این ساختار گرافنی موجب ایجاد بارهای سطحی و جذب مولکول های اکسیژن محلول در آب بر اتم های سیلیکون مثبت شد و در نتیجه رادیکال های اکسیژنی را تولید کرد که حتی در تاریکی نیز قابلیت تجزیه ترکیب های آلی را تا ۹۵٪ داشت. دوپه شدن نیتروژن (۲۸٪) در این ساختار نیز موجب کاهش کاف نوار (۲/۱۶eV) و افزایش مساحت سطح ($191.7 \text{ m}^2/\text{g}$) شد. در نتیجه، ویژگی فوتوکاتالیستی بهبودیافت و بازده حذف بسیار خوبی در رنگ های آبیونی آزو مشاهده شد (۹۸ تا ۱۰۰٪). برپایه همین سازوکار این ترکیب ویژگی پادباکتری خوبی را از خود نشان داد و توانست باکتری های گرم مثبت و منفی را تا حدود ۸۰٪ حذف کند. این نتیجه ها نشان می دهد که این ترکیب می تواند گزینه مناسبی در تصفیه شیمیایی و زیستی پساب ها باشد.

بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی در حذف باکتری ها

در ادامه به بررسی ویژگی پادباکتری کاتالیست g-SiC سنتز شده در حضور نور مرئی پرداخته می شود. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود، کاتالیست g-SiC توانسته است ۸۱٪ از رشد باکتری های اشرشیا کلی و ۷۸٪ از رشد استافیلوکوک اورئوس جلوگیری کند. برپایه سازوکار یاد شده پیشین، بار مثبت بر اتم سیلیکون در کاتالیست g-SiC می تواند مولکول اکسیژن را جذب و رادیکال های اکسیژنی تولید کند. این رادیکال ها می توانند در از بین بردن باکتری ها موثر باشند. دوپه نیتروژن در این ساختار نیز با کاهش کاف نوارو افزایش بار مثبت اتم های سیلیکون، موجب افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی و پادباکتری شده است.



شکل ۸ ویژگی پادباکتری کاتالیست g-SiC

مراجع

- [1] Seckler, D.; Barker, R.; Amarasinghe U.; Intern. J. Water Res. Develop. 15, 29-42, 1999.
- [2] Antil, R.; Tox. Environ. Chem. 96, 1260-1271, 2014.
- [3] Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S.Y.; J. Environ. Chem. Eng. 6, 4676-4697, 2018.
- [4] Muralikrishna, I.V.; Manickam, V. "Industrial Wastewater Treatment Technologies, Recycling, and Reuse" in "Environmental Management", Elsevier, India, 2017.
- [5] Pattnaik, P.; Dangayach, G.S.; Bhardwaj, A.K.; Rev. Environ. Health 33, 163-203, 2018.
- [6] Kumar, S.G.; Devi L.G.; J. phy. Chem. A, 115, 13211-13241, 2011.
- [7] Meenakshi, G.; Sivasamy, A.; Suganya G.A.; Kavithaa S.; J. Mol. Catal. A. 411, 167-178, 2016.
- [8] Georgaki, I.; Vasilaki, E.; Katsarakis N.; Am. J. Anal. Chem. 5, 518-528, 2014.
- [9] Afsharpour, M.; Amoe S.; Environ. Sci. Pollut. Res. 29, 49784, 2022.
- [10] Bayat, P.; Hajipour, H.A.; Rourani, M.S.; Abbasi, S.; Torkian, Y.; Wen, M.Y.; Mehr, A.; Hojjati-Najafabadi, A.; Environ. Res. 207, 112157, 2022.

- [11] Mohammed, A.A.; Al-Musawi, T.J.; Kareem, S.L.; Zarrabi, M.; Al-Ma'abreh, A.M.; Arab. J. Chem. 13, 4629–4643, 2020.
- [12] Li, J.; Yin, Y.; Liu, E.; Ma, Y.; Wan, J.; Fan, J.; Hu, X.; J. Hazard. Mater. 321, 183-192, 2017.
- [13] Kim, K.S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S.Y.; Kim, J.M.; Kim, K.S.; Ahn, J.H.; Kim, P.; Choi, J.Y.; Hong, B.H.; Nature 457, 706-710, 2009.
- [14] Hao, D.; Yang, Z.M.; Jiang, C.H.; Zhang, J.S.; Appl. Catal. B, 144, 196-202, 2014.
- [15] Pandiyan, R.; Mahalingam, Sh.; Ahn, Y.H.; J. Photochem. Photobiol. B. 191, 18–25, 2019.
- [16] Chen, Y.; Huang, Y.P.; Tian, H.; Ye, L.; Li, R.; Chen, Ch.; Dai, Z.; Huang, D.; J. Environ. Sci. 127, 60-68, 2023.
- [17] Zhang, B.; He, X.; Yu, Ch.; Liu, G.; Ma, D.; Cui, Ch.; Yan, Q.; Zhang, Y.; Zhang, G.; Ma, J.; Xin, Y. Chin.; Chem. Lett. 33, 1337-1342, 2022.
- [18] Chang, F.; Zheng, J.; Wang, X.; Xu, Q.; Deng, B.; Hu, X.; Liu, X.; Mater. Sci. Semiconduct. Process. 75, 183-192, 2018.
- [19] Singh, J.; Arora, A.; Basu, S.; J. Alloy Comp. 808, 151734, 2019.
- [20] Sun, J.X.; Yuan, Y.P.; Qiu, L.G.; Jiang, X.; Xie, A.J.; Shen, Y.H.; Zhu, J.F.; Dalton Trans. 41, 6756–6763, 2012.
- [21] Chen, J.; Shen, S.; Guo, P.; Wang, M.; Wu, P.; Wang, X.; Guo, L.; Appl. Catal. B. 152, 335-341, 2014.
- [22] Fu, J.; Chang, B.; Tian, Y.; Xi, F.; Dong, X.; J. Mater. Chem. A. 1, 3083-3090, 2013.
- [23] Hu, K.; Li, R.; Ye, Ch.; Wang, A.; Wei, W.; Hu, D.; Qiu, R.; Yan, K.; J. Clean. Product. 253, 120055, 2020.
- [24] Darvishi-Farash, S.; Afsharpour, M.; Heidarian, J.; Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 5938-5952, 2021.
- [25] Afsharpour, M.; Behtooei, H.R.; Shakiba, M.; Martí, V.; Salemi Parizi, Sh.; Process. Saf. Environ Protect. 166, 704, 2022.
- [26] Li, Y.; Zhang, H.; Liu, P.; Wang, D.; Li, Y.; Zhao, H.; Small. 9, 3336-3344, 2013.
- [27] Wang, H.; Shen, Q.; You, Z.; Su, Y.; Yu, Y.; Babapour, A.; Zhang, F.; Cheng, D.; Yang, H.; Mater. Lett. 217, 143-145, 2018.
- [28] Afsharpour, M.; Elyasi, M.; Javadiaan, H.R.; Molecules 26, 6569, 2021.
- [29] Godoy, N.V.; Pereira, J.L.; Duarte, E.H.; Tarley, C.R.T.; Segatelli, M.G.; Mater. Chem. Phys. 175, 33-45, 2016.
- [30] Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K.S.; Casiraghi, C.; Nano Lett. 12, 3925-30, 2012.
- [31] Gomi, L.S.; Afsharpour, M.; Ghasemzadeh, M.; Lianos, P.; J. Mol. Liquid. 295, 111657, 2019.

Synthesis of graphitic silicon carbide (g-SiC) from gelatin and silica foam for photocatalytic removal of organic and biological pollutants in water

M. Afsharpour^{*,1} and A. Rostami²

1. Associate Prof. of Department of Inorganic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student of Department of Inorganic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, porous graphitic silicon carbide (g-SiC) doped with nitrogen was synthesized as a metal-free photocatalyst by using silica foam as a silicon source and gelatin as a carbon source. The photocatalytic property of this compound was evaluated in the photocatalytic removal of azo dyes and gram positive and negative bacteria in visible light. The g-SiC showed a very high potential to remove organic pollutants (99 % in 10 minutes) compared to commercial SiC (8 % in 10 minutes). This enhancement in photocatalytic performance is related to the graphenic structure of this compound, which increases electron transfers and reduces the rate of recombination. Also, the oxygen molecules which dissolved in water can adsorbed on positive charged Si atoms in g-SiC structure and produce oxygenated radicals. These radicals can accelerate photocatalytic reactions as an active species. On the other hand, the use of silica foam increases the surface area, and with the nitrogen doping from the gelatin source, more structural defects, higher absorption, and a smaller band gap are created in the structure, which increases the photocatalytic activity. The obtained results show that this compound can remove azo dyes up to 100% and bacteria up to 80%.

Keywords: Graphitic silicon carbide, Metal-free photocatalyst, Azo dye, Bacteria.