

## ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی عملکرد کاتالیزگری نوری ترکیب $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده به کمک امواج فراصوت برای تخریب متیل اورانژ

مینا خادمی<sup>۱</sup>، نعمت طهماسبی<sup>۱\*</sup>، شهرام بزرگر<sup>۲</sup>، حمزه معیری<sup>۱</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران

۲- گروه شیمی، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران

### اطلاعات مقاله



#### واژه‌های کلیدی:

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$  فراصوت،  
کاتالیزگر نوری، متیل اورانژ،  
تصفیه آب

#### Keywords:

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  
Ultrasound,  
Photocatalyst,  
Methyl orange,  
Water treatment

دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۲

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۳۰

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

### چکیده

یکی از روش‌های نوین و موثر برای حذف آلاینده‌ها از آب‌های آلوده و تصفیه آب، استفاده از فناوری کاتالیزگرهای نوری است. در این پژوهش، از روش استفاده از امواج فراصوت در دمای اتاق برای سنتز ترکیب  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (BSO/g-CN) استفاده شد. نمونه‌های ساخته شده با آنالیزهای گوناگونی از قبیل پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، تکنیک جذب و واجذب گاز نیتروژن، فوتولومینسانس (PL)، طیف سنج بازتابی انتشاری (DRS) و طیف سنج امیدانس الکتروشیمیایی (EIS) مشخصه‌یابی شدند. مقایسه عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه‌ها با تخریب رنگ متیل اورانژ (MO) تحت تابش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد در حضور کاتالیزگر نوری ترکیبی BSO/g-CN تقریباً ۹۴٪ درصد و در حضور کاتالیزگرهای نوری خالص  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  به ترتیب ۲۳٪ و ۹٪ درصد مولکول‌های MO پس از ۹۰ دقیقه قرار گرفتن تحت تابش تخریب می‌شود. بنابراین عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه ترکیبی BSO/g-CN در مقایسه با نمونه‌های خالص به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. بهبود عملکرد نمونه ترکیبی به جداسازی موثر حامل‌های بار تولید شده نوری و همچنین کاهش مقاومت انتقال بار نسبت داد شد. در نهایت مکانیزم عملکرد و گونه‌های فعال شرکت کننده در واکنش‌های کاتالیزگری نوری نمونه BSO/g-CN تعیین شد. همچنین، بررسی پایداری عملکرد کاتالیزگری نوری نشان داد نمونه BSO/g-CN قابلیت استفاده مجدد مناسبی در پنج چرخه متوالی تخریب متیل اورانژ را دارد.

\*E-mail: tahmasebi@jsu.ac.ir

\*عهده‌دار مکاتبات

رجاع: مینا خادمی، نعمت طهماسبی، شهرام بزرگر، حمزه معیری، ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی عملکرد کاتالیزگری نوری ترکیب  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$  ساخته شده به کمک امواج فراصوت برای تخریب متیل اورانژ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۴۴ تا ۵۶ (۱۴۰۴).

## مقدمه

آلودگی منابع آبی یکی از چالش‌های جدی محیط زیست و بهداشتی در جهان امروز محسوب می‌شود. به طوری که تخلیه کنترل نشده فاضلاب‌ها به منابع آبی نه تنها کیفیت آب را کاهش می‌دهند، بلکه باعث بروز مشکلات جدی برای سلامت انسان‌ها و اکوسیستم‌های آبی می‌شوند. به عنوان مثال، رنگ‌های آلی مصنوعی از قبیل متیل اورنژ (MO)<sup>(۱)</sup>، رودامین بی (RhB)<sup>(۲)</sup> و متیلن بلو (MB)<sup>(۳)</sup> که معمولاً در صنایعی از قبیل نساجی، چرم‌سازی و چاپ استفاده می‌شوند، به دلیل اثرات چشم‌زای و سرطان‌زا برای محیط زیست خطرناک و سمی محسوب می‌شوند [۳-۱]. بسیاری از این آلاینده‌ها به دلیل پایداری شیمیایی بالا در محیط باقی مانده و به سختی تجزیه می‌شوند. به همین دلیل تحقیقات در زمینه تصفیه آب به منظور استفاده مجدد از آن و بهبود کیفیت آن به عنوان یکی از مهم‌ترین موضوعات تحقیقات در حال گسترش است [۳، ۴]. با وجود آنکه در سالیان اخیر از روش‌های گوناگونی از قبیل فیلتراسیون، اسمز معکوس، جذب سطحی و کاتالیزگرهای نوری برای تصفیه آب استفاده شده است [۵، ۶]، اما استفاده از کاتالیزگرهای نوری بر پایه نیمه‌رساناها در فرایند تصفیه آب به عنوان یک راه‌حل موثر و نوآورانه مورد توجه قرار گرفته است [۷، ۸]. در فرایندهای مبتنی بر کاتالیزگرهای نوری با بهره‌گیری از تابش نور، واکنش‌های شیمیایی تسریع شده و به تجزیه و تخریب رنگ‌ها منجر می‌شود. این فرایند نه تنها از منابع انرژی تجدیدپذیر و پاک مانند خورشید استفاده می‌کند، بلکه از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است و محصولات جانبی مضر تولید نمی‌کند [۸، ۹].

کربن نیتريد گرافیتی (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) یک نیمه رسانا با شکاف انرژی حدود ۲/۷ الکترون ولت است، که با طول موج نوری حدود ۴۶۰ نانومتر برانگیخته می‌شود [۱۰]. این ترکیب دارای موقعیت باند رسانش منفی‌تر نسبت به دیگر نیمه‌رساناها است، که برای بسیاری از واکنش‌های کاهشی مناسب است. ساختار باند الکترونی مناسب این ترکیب، امکان استفاده از آن در کاربردهای گسترده‌ای از قبیل تجزیه کاتالیزگری نوری آب، کاهش دی‌اکسید کربن، تخریب آلاینده‌ها و سنتز مواد آلی را فراهم کرده است [۱۱، ۱۲]. با این حال، یکی از معایب اصلی این ماده، بازترکیب نسبتاً سریع جفت‌های الکترون-حفره تولید شده است، که استفاده از آن برای کاربردهای کاتالیزگری نوری را محدود می‌کند [۱۳، ۱۴]. در سالیان اخیر، روش‌های گوناگونی برای کاهش میزان بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و بهبود عملکرد کاتالیزگر نوری g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ارائه شده است. یکی از مرسوم‌ترین روش‌ها، تشکیل ساختار ناهمگون بین این نیمه‌رسانا با دیگر نیمه‌رساناها است.

بر این اساس، تا به امروز تشکیل ساختارهای ناهمگون بین g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> با دیگر نیمه‌رساناهایی از قبیل Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ZnO، TiO<sub>2</sub>، WO<sub>3</sub>، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و BiOCl گزارش شده است [۱۷-۱۵].

بیسموت استانت (Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) یکی از نیمه رساناهای اکسید فلزی بر پایه بیسموت است که دارای ساختار پیروکلر با فرمول کلی A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> است. این ماده در سالیان اخیر به دلیل کاربرد در کاتالیزگرها و حسگرهای گازی به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است [۱۸، ۱۹]. علاوه بر مزیت‌هایی از قبیل پایداری حرارتی بالا و تحرک موثر حامل‌های بار در Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، شکاف انرژی این ترکیب در محدوده‌ی ۲/۸ - ۲/۳ الکترون ولت قرار دارد، که امکان فعال‌سازی این ترکیب تحت تابش نور مرئی برای واکنش‌های کاتالیزگری نوری را فراهم می‌کند [۲۰، ۲۱]. از طرف دیگر، با توجه به موقعیت باندهای رسانش Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> و g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، بنظر می‌رسد تشکیل یک ساختار ناهمگون بین این دو ماده می‌تواند راه‌کار مفیدی برای جداسازی موثر جفت‌های الکترون-حفره تولید شده و در نتیجه بهبود عملکرد کاتالیزگری نوری این ترکیب باشد [۲۲، ۲۳].

در سالیان اخیر در چند گزارش به امکان تشکیل ساختار ناهمگون بین دو نیمه‌رسانای g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> و تاثیر آن بر عملکرد کاتالیزگری نوری برای تخریب آلاینده‌ها پرداخته شده است. برای اولین بار توسط ژائو و همکاران<sup>(۴)</sup> در سال ۲۰۱۷ از روش پخت در دمای بالا (۵۲۰ درجه سلسیوس برای ۲ ساعت) برای تشکیل پیوند بین دو نیمه‌رسانای g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> استفاده شد. نتایج این گروه نشان داد کاتالیزگر نوری ترکیبی Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ساخته شده قابلیت تخریب حدود ۹۴/۷ درصد از مولکول‌های MB پس از ۶ ساعت قرار گرفتن تحت تابش نور مرئی را دارد [۲۲]. در گزارش دیگری توسط الهداد و همکاران<sup>(۵)</sup> در سال ۲۰۲۱ دو مرتبه از روش پخت نمونه‌های خالص g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> در دمای بالا (۵۲۰ درجه سلسیوس برای ۴ ساعت) برای ساخت کاتالیزگر نوری ترکیبی Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> استفاده شد. نتایج این گروه نشان داد تقریباً ۹۱ درصد مولکول‌های RhB پس از ۳ ساعت قرار گرفتن تحت تابش در حضور کاتالیزگر نوری ترکیبی تخریب می‌شوند [۲۳]. همچنین توسط ژو و همکاران<sup>(۶)</sup> در سال ۲۰۲۲ کاتالیزگر نوری ناهمگون Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> با روش هیدروترمال سنتز شد، و عملکرد کاتالیزگری نوری این ترکیب برای تخریب آنتی‌بیوتیک نورفلوکساسین<sup>(۷)</sup> مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این گروه نشان داد این نمونه تقریباً ۹۴ درصد مولکول‌های نورفلوکساسین را در مدت زمان ۳ ساعت تخریب می‌کند، که تقریباً ۲/۳۵ و ۳/۰۳ برابر مقدار تخریب بدست آمده به ترتیب برای

(۱) Methyl Orange

(۳) Methylene Blue

(۵) Elhaddad E. et al

(۷) Norfloxacin

(۲) Rhodamine B

(۴) Zhao X. et al

(۶) Zhu Z. et al

ریخته شده و در یک کوره الکترونیکی قرار گرفت. حرارت‌دهی نمونه به این صورت انجام شد که ابتدا در مدت ۴۵ دقیقه کوره به دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس رسیده و به مدت ۴ ساعت در این دما قرار گرفت. که پس از خنک شدن کوره پودر بدست آمده جمع‌آوری شده و برای ادامه مورد استفاده قرار گرفت.

### تشکیل ساختار ناهمگن $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-gC}_3\text{N}_4$

برای تشکیل نمونه ترکیبی  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (BSO/g-CN) ابتدا مقدار ۰/۵ گرم از  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ساخته شده در یک بشر شامل ۲۰ میلی‌لیتر سیکلوهاگزان ریخته شده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۰/۱ گرم از پودر  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  بدست آمده به مخلوط اولیه اضافه شده و دوباره به مدت ۲۰ دقیقه دیگر تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس پودر بدست آمده به کمک سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ جدا شده و با آب شستشو داده شد. پس از سه مرتبه تکرار فرایند شستشو با آب، پودر بدست آمده به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد و به این ترتیب نمونه ترکیبی BSO/g-CN ساخته شد.

### مشخصه‌یابی نمونه‌ها

تعیین ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>(۱)</sup> بوسیله دستگاه فیلیپس مدل PW-۱۷۳۰ در ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر انجام شد. برای مشاهده ریخت‌شناسی نمونه‌ها از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>(۲)</sup> با کمک دستگاه تی‌اسکن مدل میرای ۳ استفاده شد، که این دستگاه مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)<sup>(۳)</sup> برای تعیین ترکیب شیمیایی نمونه‌ها است. از اندازه‌گیری طیف بازتابی انتشاری (DRS)<sup>(۴)</sup> در ناحیه فرابنفش-مرئی به کمک دستگاه آواسپک مدل TEC-۲۰۴۸ برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها و همچنین تعیین شکاف انرژی آنها استفاده شد. سطح موثر نمونه‌های ساخته شده با استفاده از ایزوترم‌های جذب/واجذب گاز نیتروژن و با روش BET<sup>(۵)</sup> اندازه‌گیری شد (ساخت شرکت بلسورپ مدل مینی ۲). طیف فوتولومینسانس (PL)<sup>(۶)</sup> نمونه‌ها به کمک دستگاه جاسکو مدل FP-۶۵۰۰ در طول موج برانگیختگی ۳۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های الکتروشیمیایی از دستگاه راد استات-۲۰۰ و یک سلول الکتروشیمیایی سه الکتروده استفاده شد. که این سلول شامل یک الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود شمارنده، الکتروود نقره/کلرید نقره به‌عنوان الکتروود رفرنس، گلسی‌کربن به‌عنوان الکتروود کار و محلول سولفات سدیم (۰/۱ مولار، pH=7) به‌عنوان الکتروولیت است. برای ساخت الکتروود کار مقدار ۱۰ میلی‌گرم

کاتالیزگرهای نوری خالص  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  و  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  است [۲۴]. با وجود گزارش‌های محدودی که در این زمینه منتشر شده است، بنظر می‌رسد در مقایسه با نیمه رساناهای دیگر نیاز به تحقیق و بررسی بیشتری جهت استفاده از این کاتالیزگر نوری ترکیبی در کاربردهای عملی وجود دارد.

در این پژوهش از روش استفاده از امواج فراصوت در دمای اتاق برای تشکیل پیوند بین دو نیمه‌رسانای  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  و  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  و تشکیل کاتالیزگر نوری ترکیبی  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{g-C}_3\text{N}_4$  استفاده شد. از آنالیزهای فیزیکی و شیمیایی گوناگون برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها استفاده شد. در ادامه عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه‌های ساخته شده در تخریب MO تحت تابش لامپ زنون به عنوان شبیه ساز نور خورشید مورد بررسی قرار خواهد گرفت. نتایج نشان داد تشکیل کاتالیزگر نوری ترکیبی باعث بهبود قابل توجه در عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه ترکیبی در مقایسه با نمونه‌های خالص می‌شود. این بهبود عملکرد به افزایش جذب نور و همچنین جداسازی کارآمد حامل‌های بار در نمونه ترکیبی نسبت داده می‌شود. این مطالعه می‌تواند به عنوان یک رویکرد نویدبخش برای تصفیه مؤثر و پایدار آب، به توسعه فناوری‌های سبز و دوست‌دار محیط زیست کمک کند.

### بخش تجربی

#### ساخت نانوذرات $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

تمام مواد اولیه شامل ملامین ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ، ۹۹ درصد، مرک)، بیسموت نترات پنج آبه ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، ۹۹ درصد، سیگما آلدريج)، اکسید قلع دو آبه ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، ۹۸ درصد، سیگما آلدريج) و متیل اورنژ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ، مرک) بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت و در تمام مراحل از آب دوبار یونیزه شده برای ساخت نمونه‌ها استفاده شد. برای ساخت نانوذرات  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  از روش حالت جامد استفاده شد. برای انجام این کار مقدار ۰/۲۴ گرم بیسموت نترات و ۰/۱۱ گرم از  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  در هاون ریخته شده و پودرها به خوبی آسیاب شدند. سپس پودر حاصل در بوتله‌چینی ریخته شده و به یک کوره که قبلاً به دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس رسیده است، منتقل شد. در ادامه کوره به دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس رسیده و به مدت ۱۵ ساعت در این دما حرارت داده شد. در نهایت پس از خنک‌سازی پودر حاصل جمع‌آوری شد.

#### ساخت کربن نیتريد گرافیتی ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )

برای ساخت کربن نیتريد گرافیتی ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) از پیش‌ماده ملامین استفاده شد. برای انجام این کار مقدار مشخصی ملامین در بوتله‌چینی

(۱) X-Ray Diffraction

(۲) Energy dispersive x-ray spectroscopy

(۳) Brunauer-Emmett-Teller

(۴) Scanning electron microscopy

(۵) Diffuse reflectance spectroscopy

(۶) Photoluminescent

## نتیجه‌ها و بحث

### مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای شناسایی ساختار کریستالی و ترکیب فازی نمونه‌های ساخته شده از آنالیز XRD استفاده شد. الگوی پراش بدست آمده برای نمونه‌های خالص  $g-C_3N_4$  و  $Bi_2Sn_2O_7$  و نمونه ترکیبی  $Bi_2Sn_2O_7/g-C_3N_4$  در شکل ۱ (الف) آورده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود الگوی پراش نمونه  $g-C_3N_4$  خالص منطبق بر کارت استاندارد ۱۵۲۶-۸۷ مربوط به ساختار کریستالی هگزاگونال  $g-C_3N_4$  است، و دو پیک مشاهده شده در زاویه‌های  $13/0^{\circ}$  و  $27/70^{\circ}$  به ترتیب به صفحات کریستالی (۱۰۰) و (۰۰۲) نسبت داده می‌شوند. الگوی پراش نمونه  $Bi_2Sn_2O_7$  خالص نشان می‌دهد تمام پیک‌های مشاهده شده برای این نمونه منطبق بر کارت استاندارد ۰۲۸۴-۸۷ با ساختار کریستالی مکعبی  $Bi_2Sn_2O_7$  است. پیک‌های مشاهده شده در زوایای برابر با  $14/29^{\circ}$ ،  $33/40^{\circ}$ ،  $47/95^{\circ}$ ،  $56/91^{\circ}$  و  $59/69^{\circ}$  به ترتیب به صفحات کریستالی (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۴۰)، (۶۲۲) و (۴۴۴) نسبت داده می‌شوند. اندازه دانه‌های کریستالی نمونه‌های خالص به کمک رابطه شرر بدست آمد، که اندازه دانه کریستالی محاسبه شده برای نمونه‌های  $g-C_3N_4$  و  $Bi_2Sn_2O_7$  خالص به ترتیب برابر با  $4/48$  و  $9/7$  نانومتر تخمین زده شد. در الگوی پراش نمونه ترکیبی BSO/ $g-CN$  پیک‌های پراش هر دو فاز کریستالی  $g-C_3N_4$  و  $Bi_2Sn_2O_7$  ظاهر شده است، که نشان دهنده تشکیل یک نیمه‌رسانای ترکیبی است.

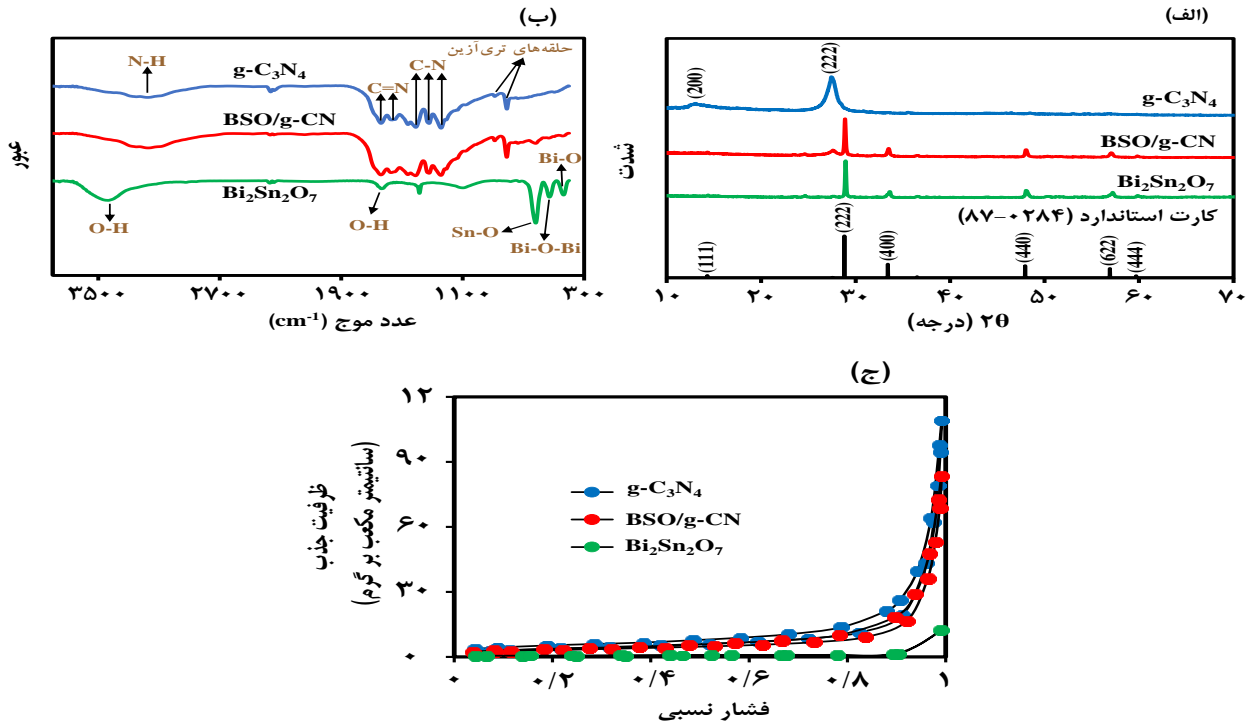
برای شناسایی پیوندهای شیمیایی و درک برهمکنش بین دو ماده از آنالیز FTIR استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ (ب) مشاهده می‌شود پیک‌های اصلی نمونه  $g-C_3N_4$  در عدد موج‌های  $808$ ،  $887$ ،  $1241$ ،  $1321$ ،  $1407$ ،  $1567$ ،  $1635$  و  $3160$  قرار دارند. دو پیک مشاهده شده در عدد موج  $808$  و  $887$  به حلقه‌های تری‌آزین نسبت داده می‌شوند [۱۴، ۲۵]. پیک‌هایی مشخص شده در عدد موج  $1241$ ،  $1321$  و  $1407$  به پیوندهای C-N و پیک‌هایی که در عدد موج  $1567$ ،  $1635$  قرار گرفته‌اند، به پیوندهای C=N مربوط هستند [۲۶، ۲۷]. همچنین پیک‌های مشاهده شده در محدوده عدد موجی  $2980-3467$   $cm^{-1}$  به ارتعاشات خمشی گروه‌های N-H و مولکول‌های آب جذب شده نسبت داده می‌شوند [۲۶، ۲۷]. برای نمونه BSO خالص پیک‌های اصلی ارتعاشی در عدد موج‌های  $333$ ،  $433$ ،  $528$ ،  $619$ ،  $1095$ ،  $1384$ ،  $1630$  و  $3428$  ظاهر شده‌اند. که پیک مشاهده شده در عدد موج  $433$   $cm^{-1}$  به ارتعاشات پیوند Bi-O، و پیک‌های مشاهده شده در عدد موج‌های  $619$  و  $528$   $cm^{-1}$  به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند Sn-O و ارتعاشات پیوند Bi-O-Bi نسبت داده می‌شوند [۲۷، ۲۸]. همچنین پیک‌های مشاهده شده در عدد موج‌های  $1630$  و  $3428$   $cm^{-1}$  نشان دهنده ارتعاشات خمشی متقارن و پادمقارن پیوند O-H است،

از هر یک از نمونه‌ها در محلول شامل نافیون و پروپانول ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس مقدار ۲۰ میکرو لیتر از سوسپانسیون ساخته شده روی سطح الکتروود گلسی کربن ریخته شد و در دمای  $60^{\circ}$  درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت خشک شد. آنالیز طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با اعمال ولتاژ متناوب برابر با ۱۰ میلی ولت در محدوده فرکانسی ۱۰۰-۰/۱ کیلوهرتز اندازه‌گیری شد.

### عملکرد کاتالیزگرهای نوری

در این پژوهش عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه‌های ساخته شده در تخریب رنگ متیل اورنژ (MO) به عنوان منبع آلودگی تحت تابش مورد بررسی قرار گرفت. منبع نور استفاده شده در این پژوهش یک لامپ زنون ۵۵ وات به عنوان شبیه ساز نور خورشید است، که در فاصله ۱۵ سانتی‌متر از محلول قرار گرفت. برای انجام تست کاتالیزگری نوری در هر آزمایش مقدار ۶۰ میلی‌گرم از نمونه ساخته شده را در یک بشر شامل ۶۰ میلی‌لیتر محلول رنگ MO با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر ریخته شده و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس به منظور به تعادل رسیدن جذب و واجذب مولکول‌های MO روی سطح کاتالیزگر نوری، سوسپانسیون به مدت ۶۰ دقیقه در محیط تاریک همزده شد. پس از این، ۲ میلی‌لیتر از محلول را برداشته و به منظور حذف ذرات معلق به مدت ۵ دقیقه درون دستگاه سانتریفیوژ با ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. سپس طیف جذبی فرابنفش-مرئی آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر رسم شد. پس از این مرحله، محلول شامل کاتالیزگر نوری تحت تابش نور قرار گرفت، و در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه، ۲ میلی‌لیتر از سوسپانسیون جدا شده و پس از سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر تغییرات ایجاد شده در پیک جذبی محلول MO در طول موج ۴۶۵ نانومتر ثبت شد، و به کمک این طیف غلظت MO داخل محلول تخمین زده شد.

در ادامه، پایداری و قابلیت استفاده مجدد نمونه‌های تهیه‌شده در چرخه‌های گوناگون بررسی شد. برای این آزمایش، ابتدا ۶۰ میلی‌گرم کاتالیزگر نوری به ۶۰ میلی‌لیتر محلول رنگ MO با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد. بعد از ۶۰ دقیقه تاریکی و سپس ۹۰ دقیقه تابش لامپ زنون، ۲ میلی‌لیتر از محلول رنگ جدا شده و طیف آن رسم گردید. سپس، حجم محلول باقی‌مانده به ۵۴ میلی‌لیتر کاهش یافت و ۶ میلی‌لیتر از محلول MO با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به آن اضافه گردید. این اقدام، محلولی با حجم ۶۰ میلی‌لیتر و غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر تولید می‌کند. پس از تکرار ۶۰ دقیقه تاریکی و ۹۰ دقیقه تابش لامپ زنون، دوباره ۲ میلی‌لیتر از محلول جدا شد و طیف جذبی آن تجزیه و تحلیل شد. این روند برای پنج چرخه متوالی تکرار شد.



شکل ۱ - (الف) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، (ب) تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و (ج) ایزوترم‌های جذب/وا جذب گاز N<sub>2</sub> نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> و BSO/g-CN ترکیبی Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

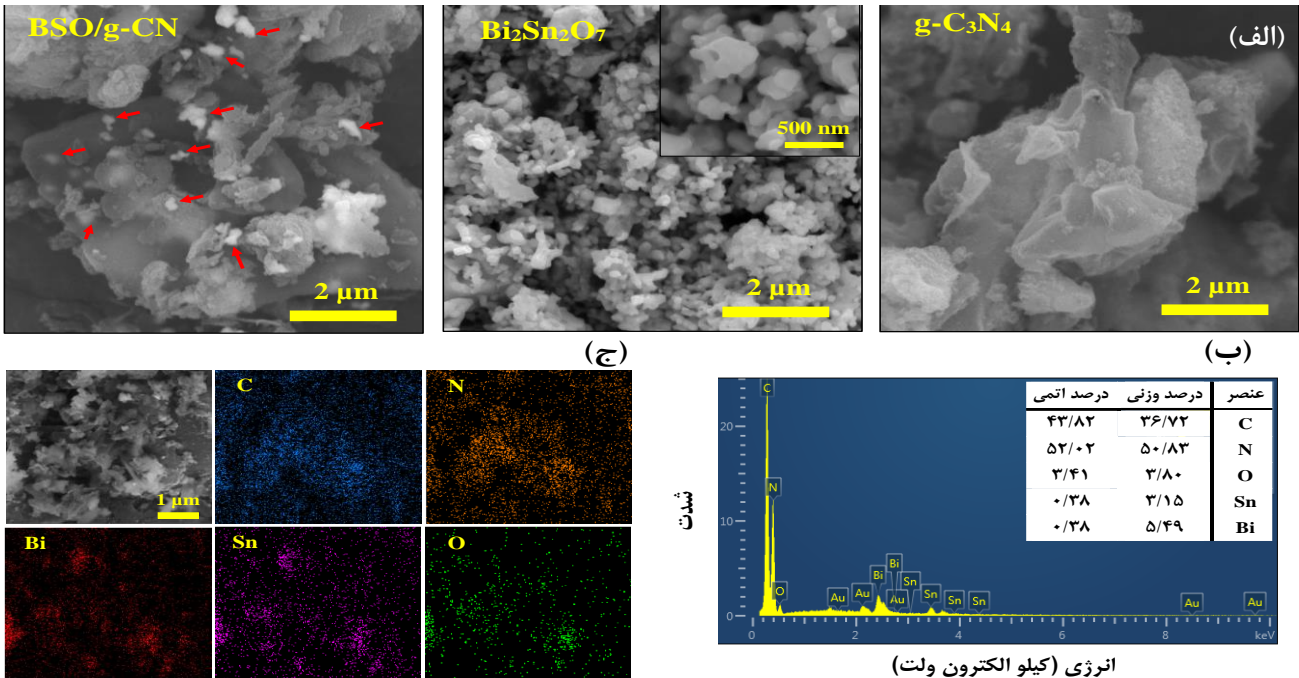
جدول ۱ - سطح ویژه، حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BSO/g-CN و Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

نمونه	سطح موثر (مترمکعب بر گرم)	حجم حفره‌ها (سانتی‌متر مکعب بر گرم)	میانگین قطر حفره‌ها (نانومتر)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	۱۵/۰۰۳	۰/۱۵۶	۴۱/۶۸۵
BSO/g-CN	۱۱/۷۳۸	۰/۱۱۹	۴۰/۷۳۱
Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	۱/۶۰۶	۰/۰۱۹	۴۷/۹۷۰

بزرگ‌تر و قابلیت جذب بسیار قوی‌تری نسبت به نمونه Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> خالص را دارند، که نشان می‌دهد می‌توانند سایت‌های سطحی فعال بیش‌تری برای جذب مولکول‌های MO را فراهم کنند.

برای شناسایی ریخت‌شناسی نمونه‌های ساخته شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM استفاده شد، که تصاویر مربوط به این آنالیز از نمونه‌ها در شکل ۲ آورده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> در شکل ۲ (ب) نشان می‌دهد این نمونه از نانوذراتی با ابعاد تقریباً ۲۰۰ نانومتر تشکیل شده است. تصویر نمونه g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> خالص نشان می‌دهد این نمونه از میکروذراتی با شکل نامتقارن ساخته شده است. در تصویر بدست آمده برای نمونه ترکیبی BSO/g-CN مشاهده می‌شود نانوذرات Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> بصورت نقاط روشن‌تر (با فلش قرمز روش شکل مربوط مشخص شده‌اند) روی سطح ذرات g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> قرار گرفته‌اند. از آنالیز EDS برای تعیین ترکیب شیمیایی نمونه‌ها استفاده شد. نتایج این آنالیز برای نمونه ترکیبی BSO/g-CN در شکل ۲ (ب) نشان داد

که به حضور گروه‌های O-H نسبت داده می‌شوند. با وجود آنکه در طیف فروسرخ نمونه‌های ترکیبی BSO/g-CN اکثر پیک‌های ظاهر شده منطبق بر پیک‌های مربوط به g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> هستند، اما پیک ضعیف مشاهده شده در عدد موج ۶۱۳ cm<sup>-1</sup> به ارتعاشات خمشی پیوند Sn-O نسبت داده می‌شود، که در مقایسه با پیک مربوطه در نمونه BSO خالص به سمت عدد موج‌های پایین‌تر شیفت پیدا کرده است، که به برهمکنش بین دو ترکیب g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و BSO نسبت داده شود [۱۴]. به‌منظور بررسی تاثیر سطح موثر نمونه‌ها بر عملکرد جذب، سطح ویژه، حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌های روی سطح نانوذرات از آنالیز جذب/وا جذب گاز نیتروژن اندازه‌گیری شد. در شکل ۱ (ج) ایزوترم‌های جذب/وا جذب گاز نیتروژن نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BSO/g-CN و Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ایزوترم نمونه Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> خالص منطبق بر ایزوترم نوع ۳ است، که به مواد غیرمتخلخل با سطح ویژه ناچیز نسبت داده می‌شود [۲۹]. این در حالی است که ایزوترم‌های نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و BSO/g-CN منطبق بر ایزوترم نوع ۴ با حلقه هیستریزس H<sub>3</sub> است، که نشان دهنده‌ی جذب نسبتاً قوی و وجود ساختار مزومتخلخل است [۳۰]. در جدول ۱ داده‌های بدست آمده از اندازه‌گیری جذب/وا جذب گاز نیتروژن آورده شده است. سطح ویژه نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BSO/g-CN و Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> که به روش BET محاسبه شده است به ترتیب برابر با ۱۵/۰۰۳، ۱۱/۷۳۸ و ۱/۶۰۶ متر مکعب بر گرم است. بنابراین نمونه g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و نمونه ترکیبی BSO/g-CN سطح ویژه



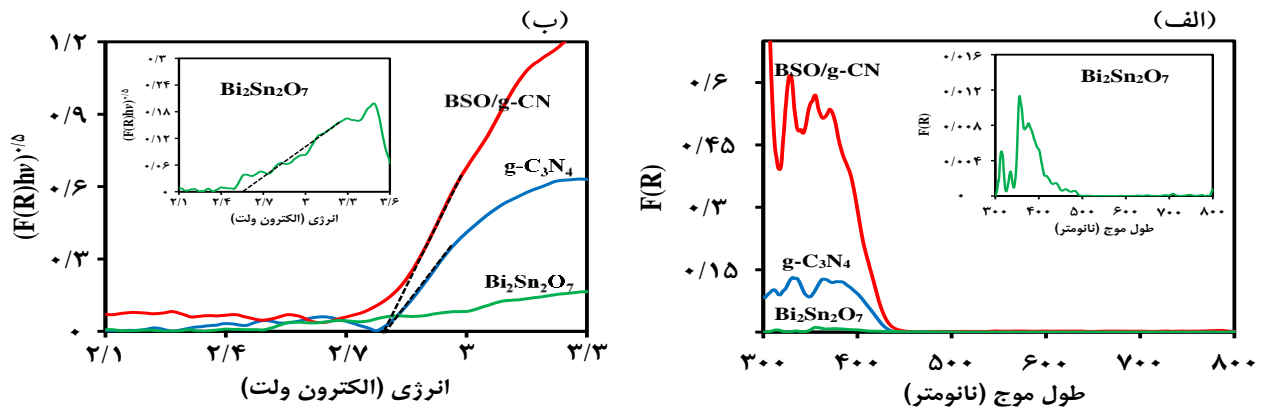
شکل ۲ - (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه‌های  $Bi_2Sn_2O_7$ ،  $g-C_3N_4$  و نمونه ترکیبی  $BSO/g-CN$ ، و (ب) آنالیز EDS و (ج) آنالیز مپینگ توزیع عناصر نمونه ترکیبی  $BSO/g-CN$ .

نمونه خالص  $Bi_2Sn_2O_7$  جذب نوری ضعیفی در تمام محدوده طول موجی ماورابنفش-مرئی از خود نشان می‌دهد. برای مشاهده بهتر لبه‌ی جذب نمونه  $Bi_2Sn_2O_7$  طیف جذبی این نمونه در حاشیه شکل ۳ (a) آورده شده است. برای نمونه ترکیبی  $BSO/g-CN$  مشاهده می‌شود شدت جذب نوری این نمونه در طول موج‌های کمتر از ۴۵۰ نانومتر شدیدتر از نمونه‌های خالص است. افزایش شدت جذب نوری نمونه ترکیبی در مقایسه با نمونه‌های خالص به برهمکنش بین این دو نیمه‌رسانا و امکان انتقال الکترون بین آنها نسبت داده می‌شود [۳۴]. در ادامه شکاف انرژی که یکی از پارمترهای تاثیر گذار بر عملکرد کاتالیزگری نوری یک نیمه‌رسانا است، با روش تاک پلات تعیین شد [۳۳]. برای انجام این کار ابتدا نمودار  $(F(R)h\nu)^{0.5}$  بر حسب انرژی رسم می‌شود. در این رابطه  $F(R)$  ضریب جذب نوری و  $h\nu$  انرژی فوتون است. سپس محل تقاطع خط فیت شده بر قسمت خطی این منحنی با محور انرژی به‌عنوان شکاف انرژی در نظر گرفته می‌شود. منحنی‌های  $(F(R)h\nu)^{0.5}$  بر حسب انرژی برای نمونه‌های ساخته شده در شکل ۳ (ب) آورده شده است. که به دلیل جذب ضعیف نمونه  $Bi_2Sn_2O_7$  خالص منحنی مربوط به این نمونه در حاشیه شکل ۳ (ب) رسم شده است. با توجه خط‌های فیت شده بر منحنی‌ها، شکاف انرژی نمونه‌های خالص  $Bi_2Sn_2O_7$ ،  $g-C_3N_4$  و نمونه ترکیبی  $BSO/g-CN$  به ترتیب برابر با ۲/۸۰، ۲/۵۳ و ۲/۷۸ الکترون ولت تعیین شد. بنابراین انتظار می‌رود نیمه‌رساناهای ساخته شده قابلیت فعال شدن تحت تابش نور مرئی برای تولید جفت‌های الکترون-حفره نوری برای استفاده در واکنش‌های کاتالیزگری نوری را داشته باشند.

در ترکیب این نمونه عناصر C، N، Bi، Sn و O حضور دارند، که نشان دهنده خلوص بالای نمونه و همچنین تشکیل نمونه ترکیبی است. لازم به ذکر است، پیک‌های ضعیف Au مشاهده شده به پوشش‌دهی سطح نمونه‌های نیمه‌رسانا یا عایق با طلا جهت استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی است، که این کار باعث افزایش کیفیت تصاویر SEM می‌شود. در ادامه برای بررسی نحوه توزیع عناصر در نمونه ترکیبی از آنالیز مپینگ استفاده شد. نتایج بدست آمده در شکل ۲ (ج) نشان دهنده‌ی توزیع نسبتاً یکنواخت عناصر در ترکیب نمونه است. یکی از مهمترین ویژگی‌های یک نیمه‌رسانا برای استفاده در فعالیت‌های کاتالیزگری نوری توانایی آن در جذب فوتون‌های برخورد کننده به سطح آن برای تولید جفت‌های الکترون-حفره است. لازمی تولید این جفت‌ها در نیمه‌رساناها، کوچکتر بودن شکاف انرژی نیمه‌رسانا از انرژی فوتون‌های برخورد کننده است [۳۱، ۳۲]. برای تعیین شکاف انرژی نمونه‌ها ابتدا طیف جذبی ماورابنفش-مرئی آنها با کمک آنالیز DRS اندازه‌گیری شد، و سپس از رابطه کوبلکا-مانک (رابطه ۱) برای تعیین جذب نوری استفاده شد [۳۳].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

در این رابطه،  $F(R)$  و  $R$  به ترتیب نشان دهنده‌ی ضریب جذب کوبلکا-مانک و ضریب بازتاب نمونه پودری است. طیف‌های جذبی نمونه‌ها در شکل ۳ (الف) آورده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود نمونه خالص  $g-C_3N_4$  جذب نوری نسبتاً خوبی در طول موج‌های کمتر از ۴۵۰ نانومتر از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که



شکل ۳. (الف) طیف‌های DRS و (ب) منحنی‌های  $(ah\nu)^{0.5}$  بر حسب انرژی برای نمونه‌های خالص  $Bi_2Sn_2O_7$ ،  $g-C_3N_4$  و نمونه ترکیبی BSO/g-CN.

خالص  $Bi_2Sn_2O_7$  و  $g-C_3N_4$  است. کارایی کاتالیزگری نوری ترکیب BSO/g-CN ساخته شده در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای نوری مبتنی بر  $g-C_3N_4$  گزارش شده در تحقیقات قبلی برای تجزیه آلاینده‌های گوناگون در جدول ۲ آورده شده است. ترکیب ساخته شده در این پژوهش برای تخریب MO کارایی خوبی از خود نشان می‌دهد.

#### مکانیزم عملکرد کاتالیزگر نوری

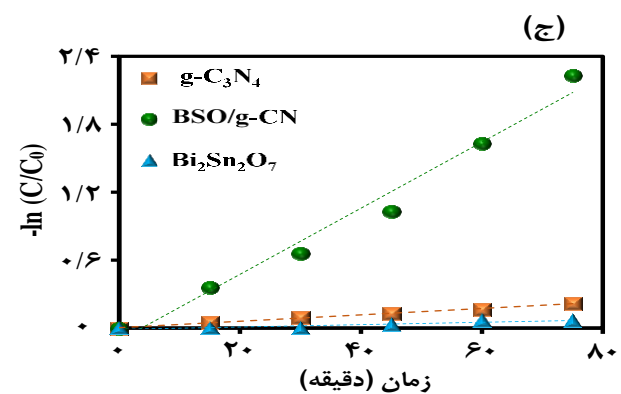
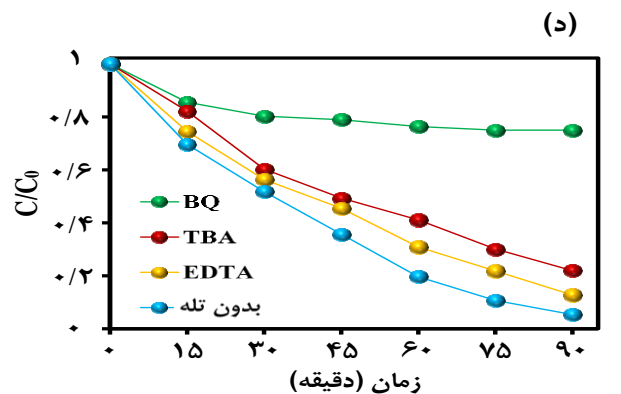
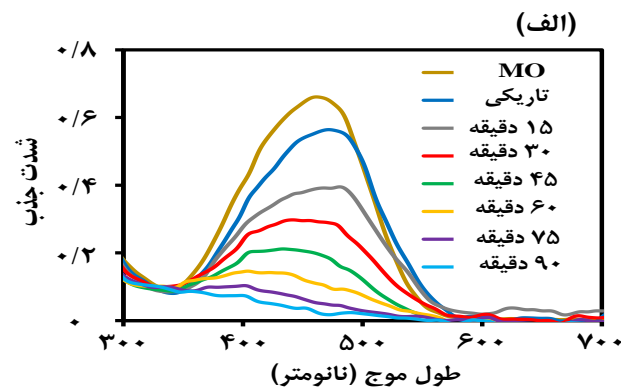
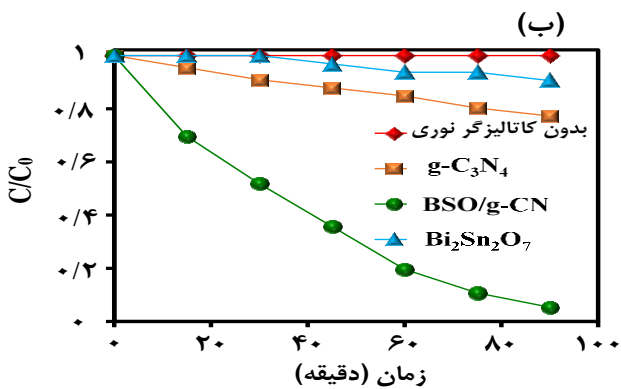
با توجه به نتایجی که در قسمت قبل ارائه شد، نمونه ترکیبی BSO/g-CN در مقایسه با نمونه‌های خالص عملکرد کاتالیزگری نوری بهتری در تخریب MO از خود نشان می‌دهد. در این قسمت دلایل بهبود عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه ترکیبی در مقایسه با نمونه‌های خالص مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همانطور که می‌دانیم میزان بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره تولید شده نوری و همچنین مقاومت نیمه‌رسانا از جمله عوامل موثر بر عملکرد کاتالیزگرهای نوری است [۱۴]. به عبارت دیگر کاهش اندازه این دو پارامتر در نیمه‌رساناها می‌تواند بهبود عملکرد کاتالیزگری نوری را به دنبال داشته باشد. آنالیز فوتولومینسانس (PL) یکی از آنالیزهایی است که برای تعیین میزان بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره استفاده می‌شود. در این آنالیز، نمونه مورد نظر تحت تابش یک موج الکترومغناطیسی برانگیخته شده و بازترکیب هر جفت الکترون-حفره تولید شده بصورت یک فوتون ساطع می‌شود. با رسم نمودار شدت نور ساطع شده بر حسب طول موج می‌توان میزان بازترکیب حامل‌های بار را مورد بررسی قرار داد [۴۰]. طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها در شکل ۵ (الف) آورده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود نمونه  $Bi_2Sn_2O_7$  خالص طیف فوتولومینسانس ضعیفی از خود نشان می‌دهد، که به جذب نوری ضعیف این نمونه در محدود طول موجی ماورابنفش-مرئی نسبت داده می‌شود، که در قسمت آنالیز DRS به آن اشاره شد. در واقع می‌توان گفت جذب نوری ضعیف این نمونه منجر به کاهش تولید جفت‌های الکترون-حفره شده و در نتیجه کاهش میزان بازترکیب این گونه‌ها را به دنبال دارد. از طرف دیگر، شدیدترین قله فوتولومینسانس

#### عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه‌ها

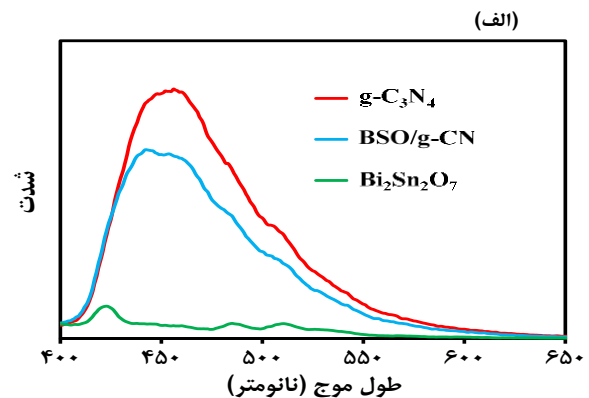
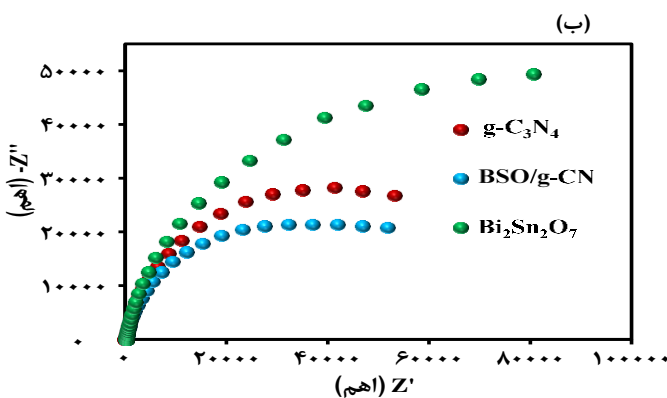
طیف جذبی محلول MO در حضور کاتالیزگر نوری ترکیبی BSO/g-CN پس از ۳۰ دقیقه قرار گرفتن در محیط تاریک و در زمان‌های گوناگون تحت تابش در شکل ۴ (الف) آورده شده است. مشاهده می‌شود قله جذب ماکزیمم محلول MO در طول موج ۴۶۵ نانومتر قرار دارد، که تحت تابش لامپ زنون و با گذشت زمان از شدت این قله کم شده است، که این کاهش نشان دهنده‌ی کاهش غلظت مولکول‌های MO داخل محلول است. منحنی‌های تغییر غلظت MO برای نمونه‌های خالص  $Bi_2Sn_2O_7$ ،  $g-C_3N_4$  و نمونه ترکیبی BSO/g-CN در شکل ۴ (ب) آورده شده است. همچنین تخریب نوری محلول MO تحت تابش لامپ زنون بدون حضور کاتالیزگر نوری در این شکل آورده شده است. مشاهدات نشان می‌دهد پس از ۹۰ دقیقه تغییری در غلظت MO ایجاد نشده است، که نشان دهنده پایداری رنگ MO تحت تابش است. این در حالی است که در حضور کاتالیزگرهای نوری  $Bi_2Sn_2O_7$ ،  $g-C_3N_4$  و BSO/g-CN تحت این شرایط تقریباً ۲۳/۳، ۹/۴ و ۹۴/۷ درصد مولکول‌های MO تخریب شده است. این نتایج نشان دهنده‌ی بهبود عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه ترکیبی در مقایسه با نمونه‌های خالص است. علاوه بر این، سینتیک تخریب مولکول‌های MO با استفاده از معادلات سینتیکی لانگمیر-هینشل‌وود مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس نمودارهای  $\ln(C/C_0)$  بر حسب زمان در شکل ۴ (ج) رسم شده است، که با کمک شکل خطی مدل لانگمیر-هینشل‌وود  $\ln(C/C_0) = -kt$  که C و  $C_0$  به ترتیب نشان دهنده‌ی غلظت اولیه MO و غلظت MO در زمان‌های گوناگون تحت تابش است، می‌توان مقدار ثابت سرعت واکنش (k) را بدست آورد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود خطی بودن نمودارهای  $\ln(C/C_0)$  نشان دهنده‌ی واکنش‌های شبه مرتبه اول است و مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) بدست آمده برای کاتالیزگرهای نوری  $Bi_2Sn_2O_7$ ،  $g-C_3N_4$  و BSO/g-CN به ترتیب برابر با ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۱ و ۰/۰۲۰ بر دقیقه است. بالاترین سرعت واکنش بدست آمده مربوط به نمونه ترکیبی BSO/g-CN است، که به ترتیب ۶/۷ و ۲۰ برابر مقدار بدست آمده برای نمونه‌های

جدول ۲ - مقایسه کارایی کاتالیزگری نوری ترکیب BSO/g-CN با سایر کاتالیزگرهای مبتنی بر g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> گزارش شده در تحقیقات قبلی.

مرجع	درصد تخریب	زمان (دقیقه)	شرایط واکنش	رنگ	کاتالیزگر
[۳۵]	۹۷/۲	۱۲۰	کاتالیزگر (۰/۲۵ گرم در لیتر)، زنون (۵۵ وات)	رودامین بی	TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
[۳۶]	۴۹/۶	۱۰۰	کاتالیزگر (۰/۳ گرم در لیتر)، زنون (۳۰۰ وات)	متیل اورنژ	WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
[۳۷]	۹۲	۶۰	کاتالیزگر (۰/۸۳ گرم در لیتر)، نور خورشید	متیلن بلو	ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
[۳۸]	۸۴/۳	۱۸۰	کاتالیزگر (۰/۶۶ گرم در لیتر)، زنون (۳۰۰ وات)	متیل اورنژ	BiOCl/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
[۳۹]	۹۲/۸	۱۰۰	کاتالیزگر (۰/۱ گرم در لیتر)، زنون (۳۵ وات)	نیتروفنول	CuO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
[۲۴]	۹۰	۱۸۰	کاتالیزگر (۰/۲ گرم در لیتر)، زنون (۵۰۰ وات)	نورفلوکساسین	Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
[۲۷]	۸۰/۴	۹۰	کاتالیزگر (۰/۱ گرم در لیتر)، هالوژن (۴۰۰ وات)	تتراسایکلین	Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /zeolite
تحقیق حاضر	۹۴/۷	۹۰	کاتالیزگر (۱ گرم در لیتر)، زنون (۵۵ وات)	متیل اورنژ	Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>



شکل ۴ - (الف) نمودار جذب محلول MO در حضور کاتالیزگر نوری ترکیبی BSO/g-CN پس از ۳۰ دقیقه در محیط تاریک و در بازه‌های زمانی ۱۵ دقیقه تحت تابش، و نمودارهای (ب) تغییر غلظت و (ج) سرعت تخریب MO تحت تابش بدون حضور کاتالیزگر نوری و در حضور نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> و BSO/g-CN، و (د) تاثیر حضور تله‌های گوناگون بر عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه ترکیبی BSO/g-CN ساخته شده در تخریب MO.



شکل ۵ - (الف) طیف‌های فوتولومینسانس و (ب) منحنی‌های نایکوئست نمونه‌های خالص g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> و نمونه ترکیبی BSO/g-CN.

به ترتیب حفره‌ها، رادیکال‌های  $\text{O}_2^-$  و رادیکال‌های آزاد  $\text{OH}^\bullet$  استفاده شد [۴۳، ۴۴]. برای انجام این کار در مرحله تاریکی مقدار یک میلی مولار از هر یک تله‌ها به محلول رنگ MO در حضور کاتالیزگر نوری افزوده شد. نتایج بدست آمده در شکل ۴ (د) نشان می‌دهد بدون حضور تله و در حضور تله‌های EDTA، TBA و BQ میزان تخریب مولکول‌های MO به ترتیب برابر با ۸۷/۳، ۸۷/۱ و ۷۸/۱ و ۲۵/۰ درصد است، که نشان می‌دهد میزان کاهش عملکرد کاتالیزگر نوری در حضور EDTA، TBA و BQ به ترتیب برابر با ۷/۴، ۱۶/۶ و ۶۹/۷ درصد است. بنابراین حضور BQ در حین واکنش‌های کاتالیزگری نوری باعث کاهش شدید در عملکرد نمونه ترکیبی BSO/g-CN شده است، در حالی که کاهش شدت تخریب کاتالیزگری نوری در حضور EDTA و TBA کمتر است. با توجه به نتیجه‌های بدست آمده می‌توان گفت با وجود آنکه رادیکال‌های  $\text{O}_2^-$  و  $\text{OH}^\bullet$  در تخریب مولکول‌های MO در واکنش‌های کاتالیزگری نمونه ترکیبی BSO/g-CN نقش دارند، اما رادیکال‌های  $\text{O}_2^-$  گونه‌های اصلی شرکت کننده در واکنش‌های کاتالیزگری نوری هستند، و نقش اصلی تخریب مولکول‌های MO را برعهده دارند.

در ادامه لبه نوار رسانش ( $E_{CB}$ ) و لبه نوار ظرفیت ( $E_{VB}$ ) نیمه‌رساناهای  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  با کمک فرمول‌های تجربی  $E_{CB} = X - E_c - 0.5 E_g$  و  $E_{VB} = E_{CB} + E_g$  [۲۷، ۲۴، ۲۰]. در این رابطه X میانگین هندسی الکترونگاتیوی اتم‌های سازنده نیمه‌رسانا، انرژی الکترون آزاد در الکتروند استاندارد هیدروژن (۴/۵ الکترون ولت) و  $E_g$  شکاف انرژی نیمه‌رسانا است. با کمک روابط بالا مقادیر  $E_{CB}$  و  $E_{VB}$  برای  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  به ترتیب برابر با ۰/۳۲ و ۲/۸۵ الکترون ولت و برای  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  به ترتیب برابر با ۱/۱۸- و ۱/۶۲ الکترون ولت محاسبه شدند. با توجه به موقعیت نوارهای رسانش و ظرفیت امکان تشکیل پیوند ناهمگون نوع-II یا طرح-Z بین این دو نیمه‌رسانا وجود دارد [۱۴]، که فرایند جداسازی جفت‌های الکترون-حفره نوری تولید شده و امکان تشکیل هر یک از این پیوندها در شکل ۶ توصیف شده است. با فرض تشکیل پیوند ناهمگون نوع-II بین دو نیمه‌رسانا، انتظار می‌رود الکترون‌های برانگیخته شده از نوار رسانش  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  به نوار رسانش  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  و همچنین حفره‌ها از نوار ظرفیت  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  به نوار ظرفیت  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  منتقل شوند. در چنین شرایطی، سطح انرژی محل تجمع الکترون‌ها در نوار رسانش  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  مثبت‌تر از پتانسیل احیای  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  (۰/۳۳- الکترون ولت) است، که نشان می‌دهد این الکترون‌ها نمی‌توانند منجر به تولید گونه‌های اصلی ( $\text{O}_2^-$ ) شرکت کننده در واکنش کاتالیزگری نوری شوند. از طرف دیگر، با توجه به آنکه سطح انرژی نوار ظرفیت  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  مثبت‌تر از پتانسیل اکسیداسیون  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$  (۲/۴۰ الکترون ولت) است،

مربوط به نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  است، که نشان می‌دهد میزان بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره تولید شده در این نمونه بیشتر از دیگر نمونه‌ها است. که بازترکیب سریع جفت‌های الکترون-حفره تولید شده نوری یک از معایب استفاده از کاتالیزگر نوری خالص  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  است [۱۳، ۱۴]. طیف PL نمونه ترکیبی BSO/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  در شکل ۵ (الف) نشان می‌دهد شدت قله PL این نمونه در مقایسه با نمونه خالص  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  کاهش پیدا کرده است. بنابراین می‌توان گفت تشکیل پیوند بین دو نیمه‌رسانای خالص  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  امکان انتقال حامل‌های بار بین این دو ماده را برقرار می‌کند، که این پدیده کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره شده و در نتیجه کاهش شدت طیف فوتولومینسانس را به دنبال دارد.

مقاومت انتقال بار یکی دیگر از پارامترهای موثر بر عملکرد یک کاتالیزگر نوری است، که با استفاده از منحنی نایکوئیست<sup>۱</sup> بدست آمده از آنالیز EIS میزان مقاومت انتقال بار در نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت [۴۱، ۴۲]. منحنی نایکوئیست شامل دو قسمت حقیقی ( $Z'$ ) و موهومی ( $Z''$ ) است که قسمت حقیقی بیان‌گر مقاومت مدار و قسمت موهومی نشان‌دهنده‌ی ترکیبی از خازن و سلف مدار است. بنابراین در این منحنی قطر نیم‌دایره نشان‌دهنده‌ی مقدار مقاومت انتقال بار در نمونه است. هر چقدر قطر نیم‌دایره کوچکتر باشد، نشان‌دهنده‌ی این است که مقاومت انتقال بار در نمونه کمتر است [۴۱، ۴۲]. در این پژوهش برای رسم منحنی‌های نایکوئیست از یک سلول الکتروشیمیایی سه الکتروده استفاده شد. منحنی‌های نایکوئیست مربوط به نمونه‌های ساخته شده در شکل ۵ (ب) آورده شده است. با توجه به منحنی‌های رسم شده در این شکل مشاهده می‌شود قطر نیم‌دایره مربوط به نمونه ترکیبی BSO/g-CN کوچکتر از نمونه‌های خالص است، که نشان می‌دهد مقدار مقاومت انتقال بار در این نمونه کمتر از دیگر نمونه‌ها است و انتظار می‌رود این نمونه عملکرد کاتالیزگری نوری بهتری در مقایسه با دیگر نمونه‌ها داشته باشد. بنابراین با توجه به نتایجی که ارائه شده می‌توان گفت جذب نوری شدیدتر و مقاومت انتقال بار کمتر نمونه ترکیبی به ترتیب باعث افزایش تولید جفت‌های الکترون-حفره و کاهش بازترکیب آنها می‌شود، که از مهمترین عوامل موثر بر بهبود عملکرد کاتالیزگر نوری نمونه ترکیبی در مقایسه با نمونه‌های خالص است.

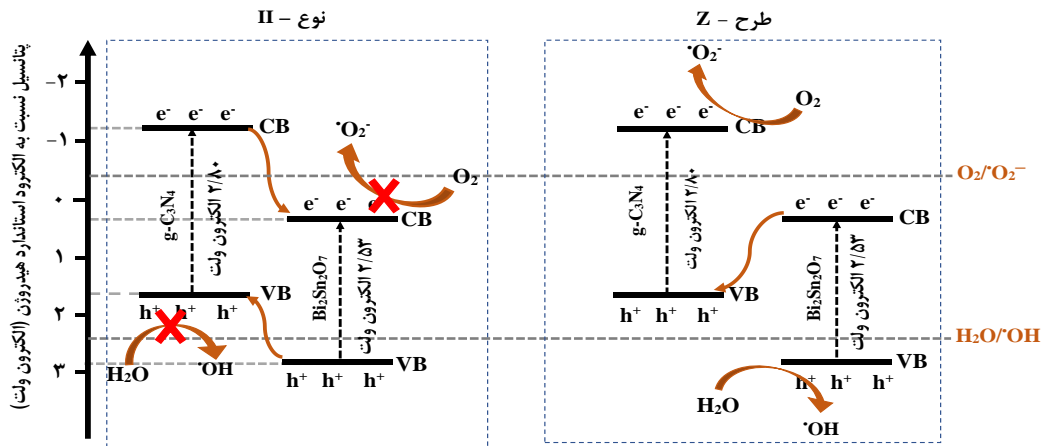
در ادامه با کمک آنالیز به تله انداختن گونه‌های فعال، میزان تاثیر گونه‌های گوناگون یعنی حفره‌ها ( $h^+$ )، رادیکال‌های سوپراکسید ( $\text{O}_2^\bullet$ ) و رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ( $\text{OH}^\bullet$ ) در واکنش‌های کاتالیزگری نوری نمونه BSO/g-CN مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در این پژوهش از اتیلن دی آمین تترا استیک اسید<sup>۲</sup> (EDTA-2Na)، بنزوکینون<sup>۳</sup> (BQ) و ترت بوتیل الکل<sup>۴</sup> (TBA) به عنوان تله برای به دام انداختن

(۱) Nyquist

(۳) Benzoquinone

(۲) Tert-butyl alcohol

(۴) Ethylenediaminetetraacetic acid



شکل ۶ - شماتیک جداسازی و انتقال بارهای نوری در کاتالیزگر نوری ترکیبی BSO/g-CN تحت تابش.

بنابراین حفره‌ها در نوار ظرفیت  $g-C_3N_4$  نمی‌تواند در تولید رادیکال‌های  $\bullet OH$  مشارکت داشته باشد. این نتایج در تضاد با عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه ترکیبی در مقایسه با نمونه‌های خالص و همچنین نتایج بدست آمده در آزمایش به تله انداختن گونه‌های فعال مبنی بر نقش موثر رادیکال‌های  $\bullet OH$  و  $\bullet O_2^-$  در تخریب MO توسط BSO/g-CN است، بنابراین می‌توان گفت پیوند تشکیل شده بین  $g-C_3N_4$  و  $Bi_2Sn_2O_7$  پیوند نوع-II نمی‌باشد.

بر اساس تحلیل فوق، انتظار می‌رود پیوند تشکیل شده در نیمه‌رسانای ترکیبی BSO/g-CN به صورت پیوند ناهمگون طرح-Z است، که می‌تواند بهبود عملکرد کاتالیزگری نوری را بدنبال داشته باشد. همان‌طور که در شکل ۶ آورده شده است، در این حالت الکترون‌های نوری برانگیخته شده در نوار رسانش  $Bi_2Sn_2O_7$  به طور مستقیم به نوار ظرفیت  $g-C_3N_4$  منتقل شده و با حفره‌های نوری القا شده ترکیب می‌شوند. در نتیجه، الکترون‌ها در نوار رسانش  $g-C_3N_4$  تجمع می‌یابند و حفره‌ها در نوار ظرفیت  $Bi_2Sn_2O_7$  انباشته می‌شوند. در این حالت، الکترون‌های ذخیره شده در نوار رسانش  $g-C_3N_4$  می‌توانند  $O_2$  را در نزدیکی  $g-C_3N_4$  جذب کرده و آن را احیا کنند تا رادیکال‌های  $\bullet O_2^-$  تولید شوند. به طور همزمان، حفره‌های باقی‌مانده در نوار ظرفیت  $Bi_2Sn_2O_7$  می‌توانند با  $H_2O$  واکنش داده و رادیکال‌های  $\bullet OH$  را تولید می‌کنند. در نهایت واکنش بین رادیکال‌های  $\bullet OH$  و  $\bullet O_2^-$  تولید شده با مولکول‌های MO تخریب آنها را به دنبال دارند. بر این اساس مکانیزم پیشنهادی برای سیستم BSO/g- $C_3N_4$  به صورت کاتالیزگر نوری طرح-Z است.

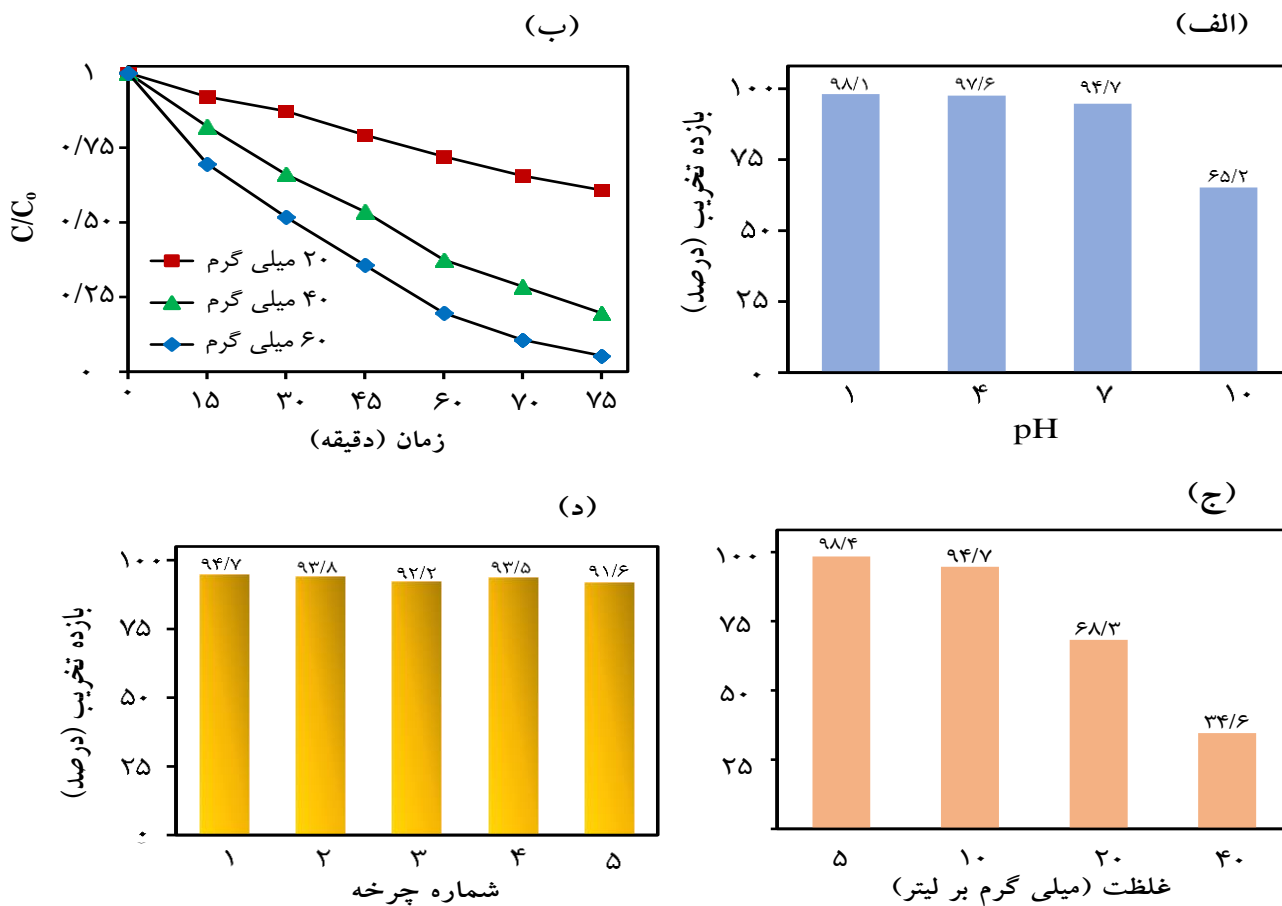
با توجه به آنکه pH محیط تاثیر زیادی بر عملکرد کاتالیزگری نوری یک نیمه‌رسانا دارد، عملکرد کاتالیزگر نوری نمونه ترکیبی BSO/g-CN در محیط‌هایی با pH گوناگون بررسی شد. برای انجام این کار به کمک

با مقادیر pH متفاوت ساخته شد. برای انجام تست کاتالیزگری نوری مقدار ۶۰ میلی‌گرم از نمونه ساخته شده در هر یک از محلول‌های MO ریخته شده و پس از ۶۰ دقیقه قرار گرفتن در محیط تاریک تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. نتایج مربوط به عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه ترکیبی در pH‌های گوناگون در شکل ۷ (الف) آورده شده است. در این مشاهده می‌شود کاتالیزگری نوری ترکیبی در محیط‌های اسیدی عملکرد کاتالیزگری نوری بهتری در مقایسه با محیط‌های قلیایی از خود نشان می‌دهد. همچنین برای بررسی اثر مقدار کاتالیزگر بر تخریب نوری MO، مقدار متفاوتی از کاتالیزگر نوری BSO/g-CN (از ۲۰ تا ۶۰ میلی‌گرم) به ۶۰ میلی‌لیتر محلول MO با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد. همان‌طور که در شکل ۷ (ب) نشان داده شده است، تخریب نوری محلول MO با افزایش مقدار کاتالیزگر افزایش پیدا کرده است، این رفتار به افزایش تعداد مکان‌های فعال موجود برای جذب و تخریب مولکول‌های MO نسبت داده می‌شود. در ادامه، تاثیر غلظت محلول MO در بازه ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر بر عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه BSO/g-CN مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش، ۶۰ میلی‌گرم از کاتالیزگر نوری به ۶۰ میلی‌لیتر محلول MO افزوده شد. همان‌طور که در شکل ۷ (ج) مشاهده می‌شود میزان تجزیه نوری محلول MO با افزایش غلظت MO کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه مقدار کاتالیزگر نوری ثابت است، می‌توان گفت که سایت‌های فعال نمونه BSO/g-CN برای تجزیه تمام مولکول‌های MO در غلظت‌های بالاتر کافی نیستند. همچنین، جذب نوری توسط مولکول‌های MO ممکن است تعداد فوتون‌هایی که به سطح کاتالیزگر نوری می‌رسند را کاهش داده و در نتیجه باعث کاهش کارایی کاتالیزگری نوری شود.

پایداری و قابلیت استفاده مجدد یک کاتالیزگر نوری در چرخه‌های متوالی تخریب آلاینده‌ها یکی از مهمترین پارامترهای برای استفاده در کاربردهای عملی تصفیه آب است. بنابراین پایداری کاتالیزگری نوری

#### تاثیر pH، مقدار کاتالیزگر، غلظت MO و بررسی پایداری کاتالیزگر نوری ترکیبی BSO/g-CN

با توجه به آنکه pH محیط تاثیر زیادی بر عملکرد کاتالیزگری نوری یک نیمه‌رسانا دارد، عملکرد کاتالیزگر نوری نمونه ترکیبی BSO/g-CN در محیط‌هایی با pH گوناگون بررسی شد. برای انجام این کار به کمک



شکل ۷ - (الف) تاثیر pH، (ب) مقدار کاتالیزگر نوری، (ج) غلظت MO و (د) پایداری عملکرد در ۵ چرخه متوالی برای کاتالیزگری نوری ترکیبی BSO/g-CN.

نمونه ترکیبی قابلیت تخریب ۹۴/۷ درصد مولکول‌های MO پس از ۹۰ دقیقه قرار گرفتن تحت تابش را دارد، این در حالی است که این عدد برای نمونه‌های  $Bi_2Sn_2O_7$  و  $g-C_3N_4$  به ترتیب ۳۳/۳ و ۹/۴ درصد است. بهبود عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه ترکیبی در مقایسه با نمونه‌های خالص به جذب نوری شدیدتر و مقاومت انتقال بار کمتر این نمونه نسبت داده شد، که به ترتیب منجر به افزایش تعداد جفت‌های الکترون-حفره تولید شده و همچنین کاهش میزان بازترکیب آنها می‌شود. همچنین داده‌های تجربی بدست آمده نشان داد رادیکال‌های سوپراکسید ( $\cdot O_2^-$ ) گونه‌های اصلی شرکت کننده در واکنش‌های کاتالیزگری نوری هستند، و نقش اصلی در تخریب مولکول‌های MO را برعهده دارند. بررسی پایداری کاتالیزگر نوری نمونه بهینه نشان داد این نمونه از پایداری نسبتاً خوبی برخوردار است و پس از ۵ چرخه متوالی تقریباً ۹۱ درصد MO را تخریب می‌کند، که نشان دهنده پایداری و تکرارپذیری بودن آن است.

نمونه ترکیبی BSO/g-CN در پنج چرخه متوالی تخریب MO مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج مربوطه در شکل ۷ (د) آورده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود پس از پنج چرخه متوالی میزان تخریب MO بالای ۹۱ درصد است، که نشان می‌دهد نمونه ساخته شده از پایداری مناسبی برخوردار است.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش استفاده از امواج فراصوت در دمای اتاق برای پیوند بین  $Bi_2Sn_2O_7$  و  $g-C_3N_4$  و تشکیل کاتالیزگر نوری ترکیبی  $Bi_2Sn_2O_7/g-C_3N_4$  استفاده شد. مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته شده با آنالیزهای گوناگونی از قبیل XRD، FTIR، FESEM، EDS، DRS و EIS انجام شد. مقایسه عملکرد کاتالیزگری نوری نمونه‌های خالص و نمونه ترکیبی در تخریب MO تحت تابش نشان داد

## مراجع

- [1] Sari Y., Gareso P.L., Arminah B., Tahir D., *A Review of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Organic Degradation and Sustainable Hydrogen Energy Production*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **55**: 984-996 (2024).

- [2] Aljuaid A., Almehmadi M., Alsaiani A.A., Allahyani M., Abdulaziz O., Alsharif A., Alsaiani J.A., Saih M., Alotaibi R.T., Khan I., [g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Photocatalyst for the Efficient Photodegradation of Toxic Methyl Orange Dye: Recent Modifications and Future Perspectives](#), *Molecules*, **28**: 3199 (2023).
- [3] Lin L., Yang H., Xu X., [Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review](#), *Front. Environ. Sci*, **10**: 880246 (2022).
- [4] Nawaz A., Atif M., Khan A., Siddique M., Ali N., Naz F., Bilal M., Kim T.H., Momotko M., Haq H.U., Boczkaj G. [Solar Light Driven Degradation of Textile Dye Contaminants for Wastewater Treatment—Studies of Novel Polycationic Selenide Photocatalyst and Process Optimization by Response Surface Methodology Desirability Factor](#), *Chemosphere*, **328**: 138476 (2023).
- [5] Mishra S., Sundaram B., [A Review of the Photocatalysis Process Used for Wastewater Treatment](#), *Materials Today: Proceedings*, **102**: 393-409 (2023).
- [6] Wang C.Y., Zhang X., Yu H.Q., [Bismuth Oxyhalide Photocatalysts for Water Purification: Progress and Challenges](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **493**: 215339 (2023).
- [۷] سنجابی، مهسا؛ کرامتی، نرجس؛ بهینه‌سازی تثبیت نانوذرات تیتانیا بر سطح زئولیت طبیعی سمنان به روش سونوشیمی: تخریب کاتالیزوری نوری رنگ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۲**(۲): ۱۴-۱۴۰۳.
- [8] Yang H., [A Short Review on Heterojunction Photocatalysts: Carrier Transfer Behavior and Photocatalytic Mechanisms](#), *Materials Research Bulletin*, **142**: 111406 (2021).
- [9] Mohamadpour F., Amani A.M., [Photocatalytic Systems: Reactions, Mechanism, and Applications](#), *RSC advances*, **14**: 20609-20645 (2024).
- [10] Huang Y.C., Arul K.T., Chen C.L., Chen J.L., Chen J., Shen S., Lu Y.R., Kuo C.H., Dong C.L., Chou W.C., [Electronic Structures Associated with Enhanced Photocatalytic Activity in Nanogap-Engineered g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag@SiO<sub>2</sub> Hybrid Nanostructures](#), *Applied Surface Science*, **514**: 145907 (2020).
- [11] Fu J., Yu, J., Jiang C., Cheng B., [g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Heterostructured Photocatalysts](#), *Advanced Energy Materials*, **8**: 1701503 (2018).
- [12] Song T., Yu X., Tian N., Huang H.W., [Preparation, Structure and Application of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOX Composite Photocatalyst](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**: 1857-1878 (2021).
- [13] Balu S., Chen Y.L., Chen S.W., Yang T.C.K., [Rational Synthesis of Bi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub> Heterostructures Impregnated Sulfur-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a Visible-Light-Driven Type-II Heterojunction Photo \(Electro\) Catalyst for Efficient Photodegradation of Roxarsone and Photoelectrochemical OER Reactions](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **304**: 120852 (2022).
- [14] Derikvand H., Tahmasebi N., Barzegar S., [Construction of a Direct Z-Scheme Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction Composite for Efficient Photocatalytic Degradation of Various Pollutants in Water: Performance, kinetics and Degradation Mechanism](#), *Chemosphere*, **355**: 141879 (2024).
- [15] Peiman, S., Maleki, B., Ghani, M., [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ Thiamine: A Novel Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Heterocyclic Compounds and Microextraction of Tebuconazole in Food Samples](#), *Scientific Reports*, **14**: 21488 (2024).
- [16] Li Y., Zhou M., Cheng B., Shao Y., [Recent Advances in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Heterojunction Photocatalysts](#), *Journal of Materials Science & Technology*, **56**: 1-17 (2020).

- [17] Li Y., Xia Z., Yang Q., Wang L., Xing Y., [Review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based S-Scheme Heterojunction Photocatalysts](#), *Journal of Materials Science & Technology*, **125**: 128-144 (2022).
- [18] Palpandi K., Raman N., [Hydrothermally Synthesized a Pyrochlore-Type Bismuth Stannate \(Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>\): Efficient Electrochemical Detection of Nitroxoline](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **899**: 115679 (2021).
- [19] Lu Y., Chen M., Huang T., Huang Y., Cao J.J., Li H., Ho W., Lee S.C., [Oxygen Vacancy-Dependent Photocatalytic Activity of Well-Defined Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> Hollow Nanocubes for NO<sub>x</sub> Removal](#), *Environmental Science: Nano*, **8**: 1927-1933 (2021).
- [20] Yuan H., Wang L., Xu L., Han Q., Jia H., Sun X., [Photocatalytic Activity of Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>-Doped Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Microspheres](#), *Ceramics International*, **48**: 2710-2716 (2022).
- [21] Huang S., Kou X., He D., Du C., Wang X., Su Y., [Oxygen-Vacancy-Mediated Photocatalysis Over Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Exceptional Catalytic Activity and Selectivity](#), *ChemCatChem*, **11**: 6316-6323 (2019).
- [22] Zhao X., Yu J., Cui H., Wang T., [Preparation of Direct Z-Scheme Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite with Enhanced Photocatalytic Performance](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **335**: 130-139 (2017).
- [23] Elhaddad E., Rehman W., Waseem M., Nawaz M., Haq S., Guo C.Y., [Fabrication of Highly Efficient Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Pollutants](#), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 172-179 (2021).
- [24] Zhu Z., Xia H., Li H., Han S., [Facile Construction of Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Degradation of Norfloxacin](#), *Inorganics*, **10**: 131 (2022).
- [25] Rezaei, F., Alinezhad, H., Maleki, B., [Captopril Supported on Magnetic Graphene Nitride, a Sustainable and Green Catalyst for One-Pot Multicomponent Synthesis of 2-Amino-4 H-Chromene and 1, 2, 3, 6-Tetrahydropyrimidine](#), *Scientific Reports*, **13**: 20562 (2023).
- [26] Li, W., Chen, Q., Zhong, Q., [One-Pot Fabrication of Mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiS co-Catalyst Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells](#). *Journal of Materials Science*, **55**: 10712-10724 (2020).
- [27] Heidari, S., Haghghi, M., Shabani, M., [Ultrasound Assisted Dispersion of Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanophotocatalyst Over Various Amount of Zeolite Y for Enhanced Solar-Light Photocatalytic Degradation of Tetracycline in Aqueous Solution](#), *Ultrasonics sonochemistry*, **43**: 61-72 (2018).
- [28] Palpandi, K., Raman, N., [Hydrothermally Synthesized a Pyrochlore-Type Bismuth Stannate \(Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>\): Efficient Electrochemical Detection of Nitroxoline](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **899**: 115679 (2021).
- [29] Fu, R., Zeng, X., Ma, L., Gao, S., Wang, Q., Wang, Z., Huang, B., Dai, Y., Lu, J., [Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical Activities of Reduced TiO<sub>2-x</sub>/BiOCl Heterojunctions](#), *Journal of Power Sources*, **312**: 12-22 (2016).
- [30] Wang, X., Bi, W., Zhai, P., Wang, X., Li, H., Mailhot, G., Dong, W., [Adsorption and Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals by BiOCl<sub>x</sub>I<sub>y</sub> Nanospheres in Aqueous Solution](#), *Applied Surface Science*, **360**: 240-251 (2016).
- [31] Fang B., Xing Z., Sun D., Li Z., Zhou W., [Hollow Semiconductor Photocatalysts for Solar Energy Conversion](#), *Advanced Powder Materials*, **1**: 100021 (2022).

- [32] Karthikeyan C., Arunachalam P., Ramachandran K., Al-Mayouf A.M., Karuppuchamy S.J.J.O.A., [Recent Advances in Semiconductor Metal Oxides with Enhanced Methods for Solar Photocatalytic Applications](#), *Journal of alloys and compounds*, **828**: 154281 (2020).
- [33] Ranjbari A., Kim J., Yu J., Kim J., Park M., Kim N., Demeestere K., Heynderickx P.M., [Effect of Oxygen Vacancy Modification of ZnO on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange: A Kinetic Study](#), *Catalysis Today*, **427**: 114413 (2024).
- [34] Qureshi W.A., Haider S.N.U.Z., He P., Ali R.N., Liu Q.Q., Yang J., [Pt Quantum Dots-Coupled AgVO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-Scheme Photocatalyst for Efficient Sunlight-Driven Hydrogen Production](#), *Materials Today Sustainability*, **23**: 100416 (2023).
- [35] Huong, V.H., Loan, T.T., Pham, K.P., Ha, M.N., Nguyen, Q.H., Ma, Y.R., Ngac, A.B., Nguyen, V.C., [Unveiling the Synergistic Interplay of Appropriate Oxygen Vacancies and S-Scheme Heterojunction Structures in OVs-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Catalyst for Efficient RhB Photodegradation and H<sub>2</sub> Production](#), *Journal of Alloys and Compounds*, **972**: 172722 (2024).
- [36] Li, Y., Wang, J., [2D/2D Z-Scheme WO<sub>3</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunctions for Photocatalytic Organic Pollutant Degradation and Nitrogen Fixation](#), *Materials Advances*, **5**: 749-761 (2024).
- [37] Chaharlangi, N., Molaei, P., Yousefi, R., [One-Step Fabrication of S-Scheme ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites for Enhanced Environmental Photocatalysis](#), *Journal of Alloys and Compounds*, **1010**: 177289 (2024).
- [38] Liu, W., Qiao, L., Zhu, A., Liu, Y., Pan, J., [Constructing 2D BiOCl/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Layered Composite with Large Contact Surface for Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation](#), *Applied Surface Science*, **426**: 897-905 (2017).
- [39] Verma, A., Jaihindh, D.P., Fu, Y.P., [Photocatalytic 4-Nitrophenol Degradation and Oxygen Evolution Reaction in CuO/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites Prepared by Deep Eutectic Solvent-Assisted Chlorine Doping](#), *Dalton Transactions*, **48**: 8594-8610 (2019).
- [40] Zhu Y., Wan T., Wen X., Chu D., Jiang Y., [Tunable Type I and II Heterojunction of CoO<sub>x</sub> Nanoparticles Confined in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanotubes for Photocatalytic Hydrogen Production](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **244**: 814-822 (2019).
- [41] Polat S., Faris D., [Fabrication of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@GNPs Nanocomposites as Anode Material for Supercapacitor Applications](#), *Ceramics International*, **48**: 24609-24618 (2022).
- [42] Zhang D., Wu M., Hao J., Zheng S., Yang Y., Yao T., Wang Y., [Construction of Z-Scheme Heterojunction by Coupling Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and BiOBr with Abundant Oxygen Vacancies: Enhanced Photodegradation Performance and Mechanism Insight](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **612**: 550-561 (2022).
- [۴۳] مالکی، زهرا؛ طهماسبی، نعمت؛ روش یک مرحله‌ای هیدروترمال برای ساخت ترکیب WO<sub>3</sub>.0.33H<sub>2</sub>O/BiOCl به عنوان کاتالیزور نوری فعال با نور فرا بنفش و مرئی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۹**(۳): ۹۱-۸۱ (۱۳۹۹).
- [44] Huang S., Zhang J., Qin Y., Song F., Du C., Su Y., [Direct Z-Scheme SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Photocatalyst for Antibiotics Removal: Insight on the Enhanced Photocatalytic Performance and Promoted Charge Separation Mechanism](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **404**: 112947 (2021).