

# تهیه مرحله به مرحله تنگستن اکسید بر پایه گرافیت کربونیتريد تيواوره ۵-مينا: بررسی g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> توده و نانوصفحه دوپ شده با گوگرد در تخریب فوتواکسایشی آلاینده متیلن - بلو به کمک تابش نور مرئی

حامد محتشم، سیاوش سرمستی، صادق رستم نیا<sup>+</sup>\*

گروه تحقیقاتی شیمی آلی و نانو (ONG)، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، گرافیت کربونیتريد (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) بالک دوپ شده با گوگرد به روش پلیمریزاسیون گرمایی با منبع تيواوره تهیه شد و در گام بعدی با روش اسید شویی ورقه ورقه سازی (نانوصفحه) آن انجام شد و بر روی هردو گونه توده و نانوصفحه تنگستن سدیم بارگذاری شد و کامپوزیت گرافیت کربونیتريد/تنگستن اکسید به روش کلسینه کردن سنتز شد تا یک ساختار هیبرید آلی - معدنی تولید شود. گرافیت کربونیتريد (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) توده و نانوصفحه و کامپوزیت گرافیت کربونیتريد/تنگستن اکسید توسط روش های FT-IR، UV-Vis، جامد، XRD، TEM، EDX، SEM و آنالیز عنصری CHNS شناسایی شد. هر دو ساختار گرافیت کربونیتريد توده، نانوصفحه و کامپوزیت آن (هیبرید آلی - معدنی) برای انتقال جرم مولکول های آلی متیلن - بلو برای تخریب کاتالیستی نوری با نور مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. تخریب کاتالیستی نوری متیلن - بلو با مقدار کاتالیستی نوری از نانو کامپوزیت صفحه ای تا بازده ۹۸٪ در pH=۶ پیش رفت و کاتالیست نوری نیز پایداری خوبی از خود نشان داد.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست نوری؛ متیلن - بلو؛ نور مرئی؛ گرافیت کربونیتريد دوپ شده با گوگرد؛ تنگستن اکسید

**KEYWORDS:** Photocatalyst; Methylene blue; Visible light; Graphite carbon nitride; Tungsten oxide.

## مقدمه:

رنگ صنعتی متیلن - بلو، ردامین ها و غیره هستند که در صورت تماس با پوست می تواند اثرهای زیان بار گوناگونی داشته باشد [۲]. در نتیجه حذف و تخریب رنگ های صنعتی از نظر محیط زیست مورد توجه بوده و پژوهش های زیادی بر روی آن ها در حال انجام است. در دهه گذشته فتوکاتالیست های نیمه هادی مانند اکسید فلز، سولفید فلز و ... با توجه به توانایی بالقوه آن در حذف آلاینده های آلی و معدنی، در تصفیه پساب مورد استفاده قرار گرفته اند [۳].

امروزه حذف آلاینده های محیط زیست به ویژه رنگ های صنعتی در سراسر جهان توجه زیادی را به خود جلب کرده است و از سویی بحث انرژی و چالش در این حوزه پژوهشگران علمی را بر این باور رسانده است که فرآیندهای ارزان مبتنی بر کاتالیست نوری و استفاده از نور خورشید می تواند سهم بسیاری در حذف آلاینده های زیست محیطی و تخریب رنگ های صنعتی داشته باشد [۱]. در پساب های صنعتی، میزان رنگ تولید شده بسیار مهم است و به طور عمده

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: rostammnia.sadegh@nims.go.jp; rostammnia@maragheh.ac.ir

هاون چینی ساخته شده و چون گرافیت کربونیتريد اين منبع بسيار کلوخه‌ای بوده، ما برای ساختار  $g-C_3N_4/WO_3$  از منبع تيواوره استفاده شد تا هم گوگرد را در ساختار دوپ شود و هم گرافیت کربونیتريد ترد و نرم‌تری برای نانوصفحه کردن و همچنين برای کامپوزيت سازی ما از روش کلسينه [۲۸] استفاده شود. در کار حاضر مشخص شد که اکسيد تنگستن کامپوزيت شده خاصيت جذب نوری گرافیت کربونیتريد را در حالت نانوصفحه افزایش می‌دهد و در تابش نور مرئی نیز تخریب رنگ انجام می‌شود که از نظر محیط زیست و آلاینده‌ها بسیار با اهمیت می‌باشد (شکل ۱).

### بخش تجربی

#### مواد اولیه و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده در این کار، تيواوره (Thiourea)، سدیم تنگستات ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) و اگزالیک اسید ( $C_2H_2O_4$ ) بودند که همگی از شرکت‌های مرک و فولیکا تهیه شدند. حلال‌های استفاده شده از شرکت مرک خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تصویرهای SEM و EDX توسط دستگاه HITACHI S-4160 در 20kV با دقت 5nm گرفته شد، تصویرهای TEM توسط دستگاه CM30 در 300kV بر روی بستر سیلیکان به دست آمد. آنالیز XRD با دستگاه STADI P و آنالیز FT-IR با دستگاه SPECTRUM RX و آنالیز UV-Vis با دستگاه SHIMADZU UV-1800 گرفته شد.

#### تهیه گرافیت کربونیتريد توده دوپ شده با گوگرد ( $g-C_3N_4$ )

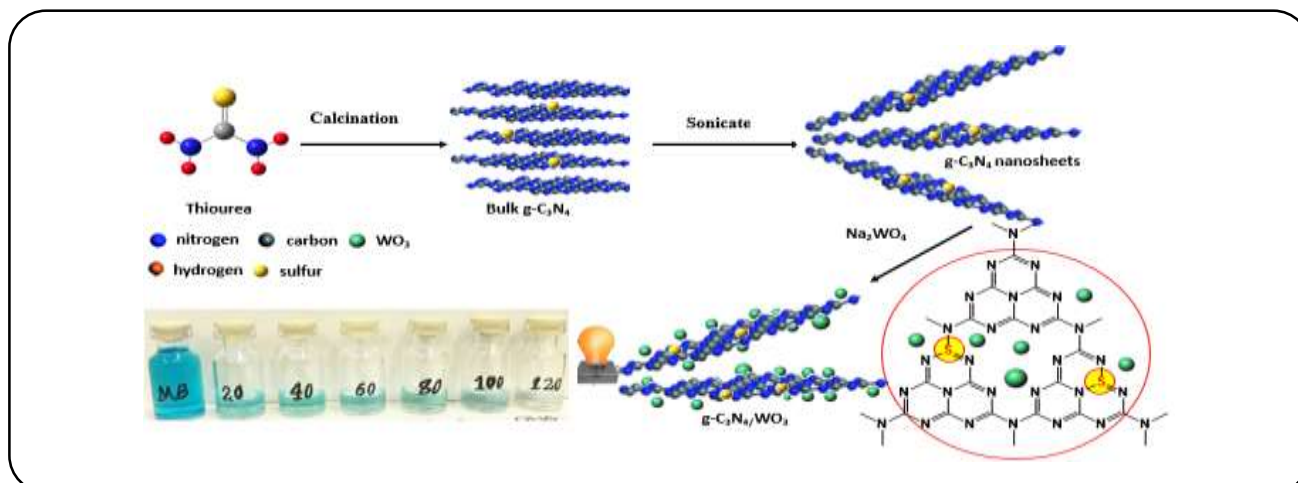
برای تهیه گرافیت کربونیتريد توده دوپ شده با گوگرد نخست ۳ گرم از تيواوره درون یک بوته چینی ریخته شد سپس بوته در کوره‌ای با دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت قرار گرفت؛ دمای کوره با سرعت  $10^\circ C/min$  افزایش یافته و پس از پایان عملیات گرمایی دمای ماده سنتز شده به آرامی به دمای محیط رسانده شد. برای فعال‌سازی فتوکاتالیست سنتز شده از محلول ۰/۱ مولار نیتريك اسید استفاده شد و سرانجام جامد به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

#### تهیه گرافیت کربونیتريد نانوصفحه دوپ شده با گوگرد

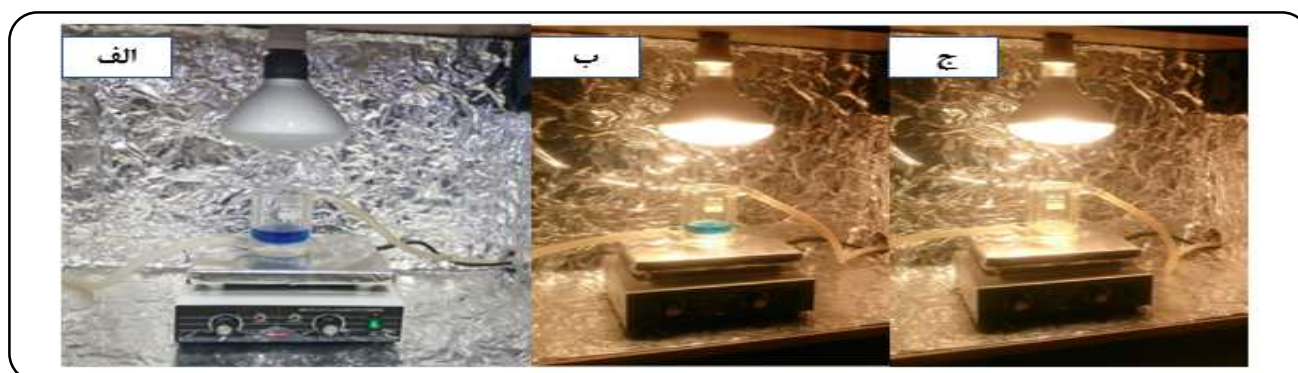
مقدار ۰/۵ g از گرافیت کربونیتريد توده دوپ شده با گوگرد درون یک بشر ریخته شد و ۲۰mL متانول به آن افزوده شد و به مدت یک ساعت به کمک دستگاه فراصوت مخلوط شد.

پژوهش‌های اصلی بر روی سنتز فتوکاتالیست‌هایی است که در ناحیه نور مرئی فعالیت نشان بدهند تا بتوان از نور خورشید در تخریب رنگ‌ها و پساب‌های صنعتی استفاده کرد. تیتانیوم اکسید ( $TiO_2$ ) به دلیل ثبات شیمیایی، غیر سمی بودن و قابلیت فتوکاتالیستی بالا به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ با این حال تیتانیوم اکسید [۴] تنها در طول موج‌های زیر ۴۰۰ nm یعنی در ناحیه فرابنفش ویژگی‌های فتوکاتالیستی مؤثری دارد و با توجه به این که ناحیه فرابنفش حدود ۴ درصد نور خورشید را شامل می‌شود در نتیجه عمده کاربردهای  $TiO_2$  محدود می‌باشد. در این بین عملکرد فتوکاتالیستی گرافیت کربونیتريد ( $g-C_3N_4$ ) با گاف انرژی 2.7 eV و عملکرد قابل توجه در ناحیه نور مرئی محبوبیت بسیاری را در بین پژوهشگران کشورهای گوناگون برای برنامه‌های کاربردی در فیتوشیمی و فتوکاتالیست‌ها پیدا کرده است به ویژه دوپ کردن برخی اتم‌های ساختار آن با اتم‌هایی مانند بوران [۵]، فسفر [۶] و غیره فعالیت آن را افزایش چشمگیری می‌دهد [۷].

گرافیت کربونیتريد با منابع گوناگونی مانند سیانامید [۸]، اوره [۹]، ملامین [۱۰]، تيواوره [۱۱] و غیره با ویژگی‌های متفاوت تهیه شده است و کامپوزيت‌ها و نانوکامپوزيت‌های متنوعی نیز از ترکیب گرافیت کربونیتريد هم در حالت توده‌ای و هم در حالت نانوصفحه مانند  $g-C_3N_4/Ag$  [۱۲]،  $g-C_3N_4/NiO$  [۱۳]،  $g-C_3N_4/CaFe_2O_4$  [۱۴]،  $g-C_3N_4/ZrO_2$  [۱۵] ساخته شده و برای حذف یا تخریب پساب صنعتی و رنگ‌های صنعتی مانند متیلن - بلو استفاده شده است. از سوی دیگر پژوهش‌های اخیر ما در حوزه کاتالیست و انرژی با کاربردهای شیمیایی آلی [۲۱-۱۶] مشکل اصلی این است که چون ساختار کاتالیست‌ها به طور معمول ترکیب‌های و ساختارهای معدنی هستند جذب ترکیب‌های آلی جهت فرایندهای آلی و به عبارت بهتر انتقال جرم مواد آلی بر روی کاتالیست معدنی با مشکل روبروست. گروه ما و دیگران استفاده از کاتالیست‌های هیبرید آلی-معدنی را برای بهبود نسبی این معضل به کار برده است [۲۵-۲۲]. در کار حاضر و در ادامه پژوهش بر روی ترکیب‌های هیبریدی، کامپوزيت هیبرید آلی - معدنی  $g-C_3N_4/WO_3$  دوپ شده با گوگرد، گرافیت کربونیتريد حالت توده‌ای و هم نانوصفحه برای تخریب متیلن - بلو به عنوان فرایند مدل به کار گرفته شد. از آن‌جا که پیش از این تنگستن اکسید بر روی گرافیت کربونیتريد توده‌ای با منبع دی سیانامید - ملامین [۲۶] و ملامین [۲۷] به روش‌های آسیاب گلوله‌ای یا همان بال میل که یک روش بالا به پایین می‌باشد و سابیدن و مخلوط کردن درون



شکل ۱- شمای کلی تهیه گرافیت کربونیتريد دوپ شده با گوگرد، نانوکامپوزيت گرافيت کربونيتريد/ تنگستن اکسيد و تخریب متیلن - بلو در این کار.



شکل ۲- تصویر تخریب اکسایش متیلن-بلو الف: پیش، ب: در زمان و ج: پس از پایان واکنش فتوکاتالیستی.

#### واکنش فتوکاتالیستی تخریب رنگ متیلن- بلو در مجاورت $g-C_3N_4/WO_3$ به کمک نور مرئی

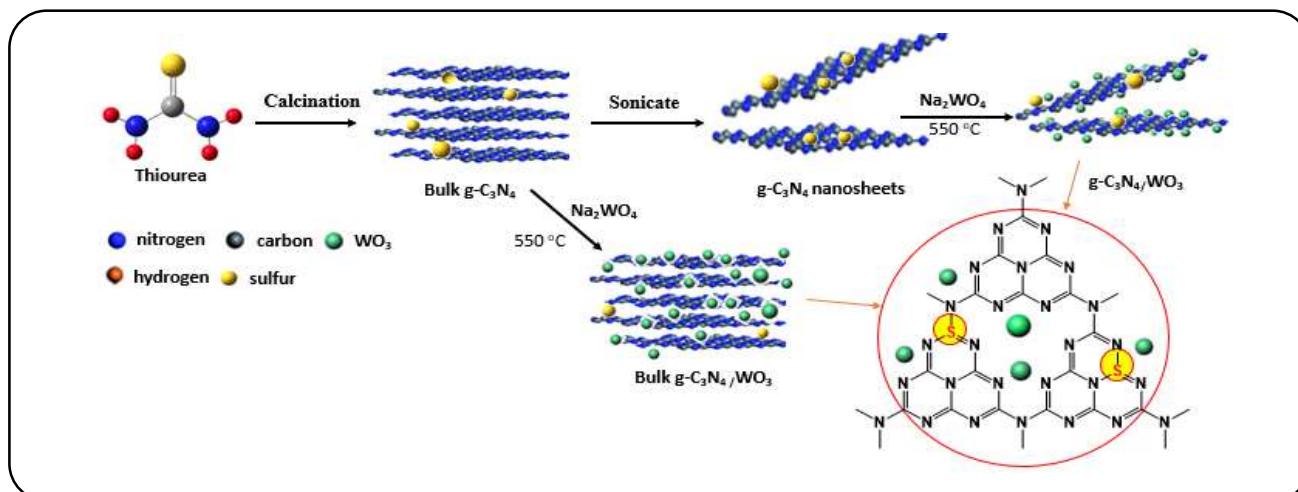
برای طراحی آزمایش تخریب رنگ متیلن - بلو راکتور دوجداره با حجم ۱۰۰ mL و با قطر دهانه ۴ سانتی متر انتخاب شد (شکل ۲). لامپ استفاده شده ۵۰۰ وات آلمان با گستره نور مرئی ۴۰۰-۷۰۰ nm می باشد. مدت زمان آزمایش ۲ ساعت بوده و ۲۰ mL محلول متیلن - بلو به همراه مقدار مشخصی از فتوکاتالیست و بر روی همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ استفاده شد. برای بررسی میزان تخریب رنگ متیلن بلو به روش فتوکاتالیستی هر ۱۵ دقیقه ۲ mL از راکتور برداشته شده و ساترئیویژر شد سپس با استفاده از دستگاه UV-Vis از محدوده ۴۰۰ nm تا ۸۰۰ nm بررسی شد که نتیجه ها نشان داد پیک بلند قله طیف گرفته ۶۶۴ nm می باشد. درصد تخریب متیلن - بلو به روش فتوکاتالیستی با استفاده از داده های UV-Vis با فرمول زیر به دست آمد:

$$\text{درصد تخریب} = \frac{\text{غلظت ثانویه} - \text{غلظت اولیه}}{\text{غلظت اولیه}} \times 100$$

ذره های به هم چسبیده اولیه به مرور به طور کامل از هم باز شدند و یک مخلوط به تقریب همگن از ذره های توزیع شده به دست آمد که همان گرافیت کربونیتريد نانوصفحه دوپ شده با گوگرد می باشد. مخلوط به دست آمده ساترئیویژر شد و رسوب در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و خلأ ۲۰ ساعت قرار داده شد.

#### تولید اکسید تنگستن بر روی گرافیت کربونیتريد $g-C_3N_4/WO_3$

برای بارگذاری سدیم تنگستات ، مقدار ۰/۵ g از گرافیت کربونیتريد توده به همراه ۰/۵ گرم از سدیم تنگستات در ۱۰۰ mL محلول اگزالیک اسید ۲ مولار ریخته و بر روی همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس هم زده شد سپس دما به ۱۰۰ درجه سلسیوس افزایش داده شد تا حلال آن تبخیر شود. جامد به دست آمده در درون بوتله چینی ریخته شد و در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. روش همانندی برای گرافیت کربونیتريد نانوصفحه ای انجام شد.



شکل ۳- شمای کلی تهیه مرحله به مرحله تنگستن اکسید بر پایه گرافیت کربونیتريد تيواوره-مبنا.

## نتیجه‌ها و بحث

### سنتر و شناسایی گرافیت کربونیتريد و $g-C_3N_4/WO_3$

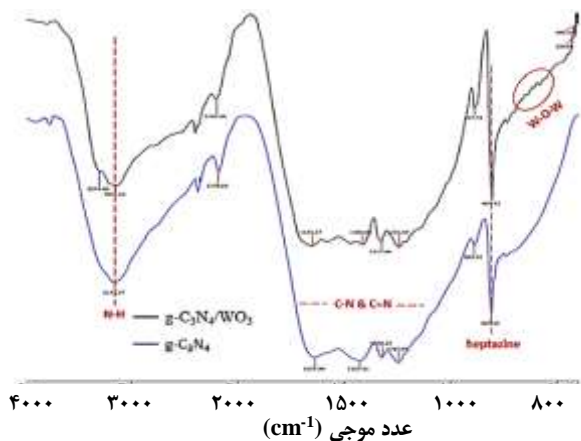
سنتر گرافیت کربونیتريد دوپ شده با گوگرد برای افزایش ویژگی فتوکاتالیستی آن نسبت به گرافیت کربونیتريد معمولی غیر دوپه با منبع تيواوره و به روش پلیمریزاسیون گرمایی انجام شد که در این حالت ماده تولید شده حالت توده را دارد در گام بعدی با استفاده از موج فراصوت حالت توده به صورت نانوصفحه درآمده، جمع‌آوری شد. سپس مقدار مشخصی از حالت توده و نانوصفحه گرافیت کربونیتريد (بخش تجربی را ببینید) با سدیم تنگستنات در زمان سونیکیت تثبیت الکترواستاتیکی شد و سرانجام در کوره تنظیم دمایی نانوکامپوزیت‌های تنگستن اکسید / گرافیت کربونیتريد به دست آمدند. پس از ارزیابی‌های فوتوکاتالیستی، گرافیت کربونیتريد‌های مؤثر در فتوکاتالیست بر اساس مجموعه‌ای از فناوری‌ها مانند FT-IR، UV-Vis، جامد، XRD، EDX، TEM، SEM و آنالیز عنصری CHNS شناسایی شدند.

نخست ساختار  $g-C_3N_4$  نانوصفحه دوپ شده با گوگرد و نانوکامپوزیت  $g-C_3N_4/WO_3$  به دست آمده که ویژگی فوتوکاتالیستی بیشتری در تخریب متیلن - بلو دارد، توسط آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در تفسیر EDX و آنالیز عنصری دیده خواهد شد چون مقدار تنگستن اکسید کامپوزیت شده در زمینه گرافیت کربونیتريد کم می‌باشد به عنوان نوار شاخص در نانوکامپوزیت ظاهر نمی‌شود. در شکل ۴، طیف‌های مربوط به آنالیز FT-IR که مربوط به  $g-C_3N_4$  و نانوکامپوزیت  $g-C_3N_4/WO_3$  دیده می‌شود پیک موجود در بازه‌ی  $3015\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کششی

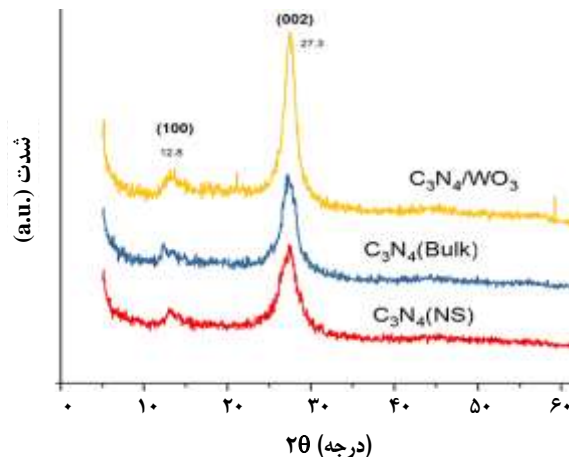
N-H می‌باشد که در هر دو ساختار قابل دیدن است و نوارهای جذبی  $C=N$  و  $C-N$  اختصاص به پیوندهای کششی  $1650-1240\text{ cm}^{-1}$  مربوط به بدنه اصلی گرافیت کربونیتريد هستند، دارند و پیک تیز موجود در  $806\text{ cm}^{-1}$  به خمیدگی خارج از صفحه هپتازین از بدنه هتروسیکلی گرافیت کربونیتريد تعلق دارد. نوار اصلی O-W-O که بایست در  $820$  ظاهر بشود در زیر پیک هپتازین همپوشانی کرده و در عوض نوارهای با شدت کم در بازه‌ی  $500-800\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $WO_3$  می‌باشد.

شکل ۵ الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های  $g-C_3N_4$  بالک،  $g-C_3N_4$  نانوصفحه و  $g-C_3N_4/WO_3$  را نشان می‌دهد. پرتو XRD نانوکامپوزیت  $g-C_3N_4$  پیک‌های مشخصی را در ناحیه‌های  $13/1$  و  $27/4$  درجه را نشان می‌دهد و با بارگذاری تنگستن حالت اولیه و پیک‌های خود را حفظ کرده است که با مقدار گزارش شده در مقاله‌های علمی مطابقت دارد [۲۸]. به دلیل مقدار کم درصد وزنی تنگستن اکسید بر روی گرافیت کربونیتريد الگوی آن ظاهر نمی‌شود و این به طور معمول برای درصد وزنی پایین کامپوزیت‌ها طبیعی است.

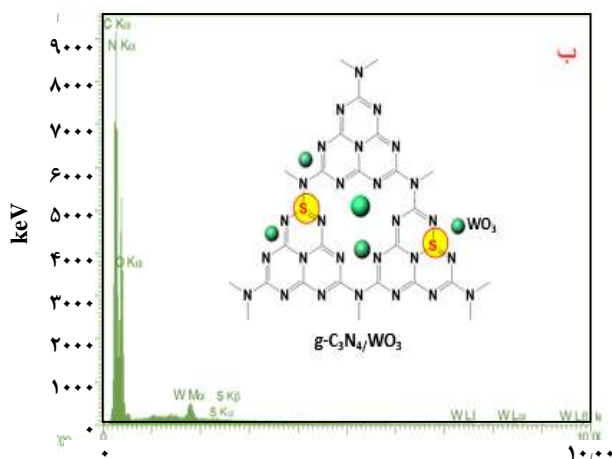
شکل ۵ الف الگوی آنالیز EDX را نشان می‌دهد که در نمودار الف گرافیت کربونیتريد اولیه  $g-C_3N_4$  (شامل عناصر C، N، O و S می‌باشد و عنصر گوگرد به خاطر استفاده از پیش ماده تيواوره در گرافیت کربونیتريد مربوطه دوپ می‌شود) [۲۹] و مقدار دوپ آن  $0.2\% W$  کل می‌باشد که نسبت به کربن و نیتروژن درصد پایین می‌باشد. همچنین آنالیز عنصری نشان می‌دهد که بیش از  $58$  درصد وزنی نیتروژن در ساختار وجود دارد و نشان‌دهنده غنی از نیتروژن بودن ماده سنتزی بوده که یک برتری بزرگ در انتقالات الکترونی فتوکاتالیست به حساب می‌آید.



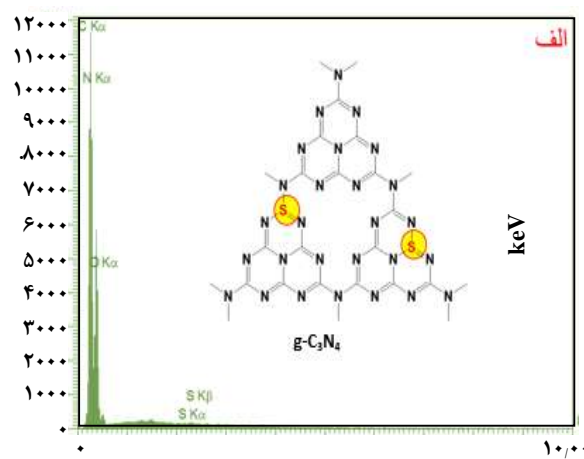
شکل ۴- طیف FT-IR گرافیت کربونیتريد (آبی) و نانوکامپوزيت تنگستن اکسید /گرافیت کربونیتريد (مشکی)



شکل ۴- الگوی XRD مربوط به  $g-C_3N_4(NS)$ ,  $g-C_3N_4(Bulk)$  و  $g-C_3N_4/WO_3$



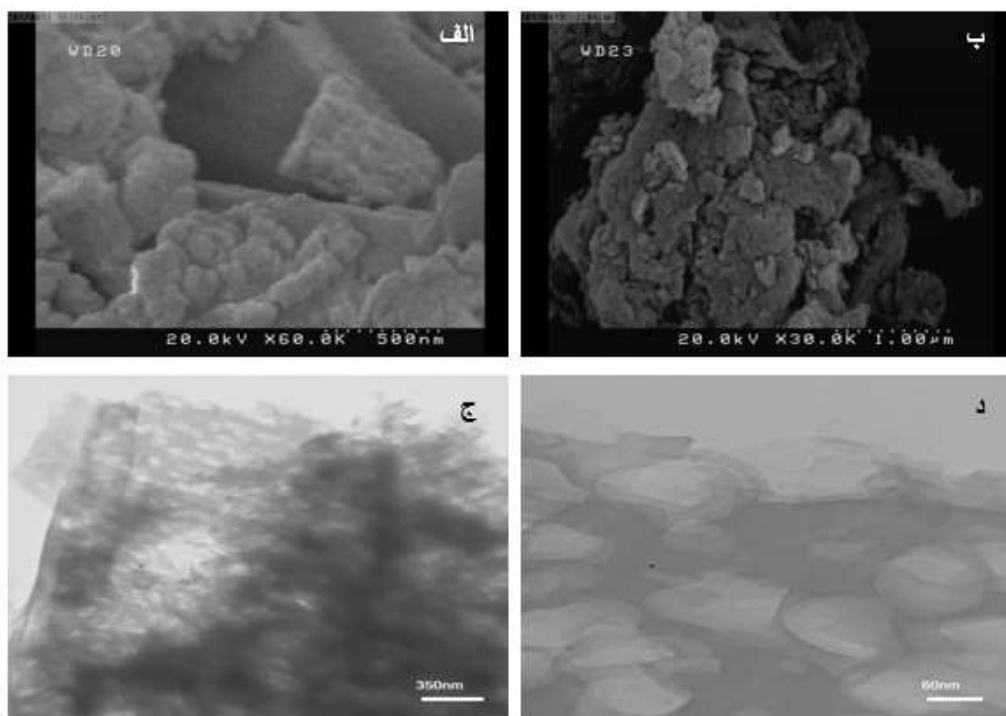
شکل ۵- آنالیز EDX الف: مربوط به گرافیت کربونیتريد، ب: مربوط به تنگستن اکسید تثبيت شده بر روی گرافیت کربونیتريد.



صورت گرفته ولی به صورت تک صفحه تشکیل نشده است. نمی باشد تصویر SEM گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید (شکل ۶ ب) بیانگر این است که نانو ورقه‌های چندین لایه نسبت به حالت پیش از تشکیل تنگستن اکسید بر روی آن، حالت ورقه‌ای بهتری به خود گرفته است که ممکن است به دلیل رشد و قرار گرفتن تنگستن اکسید بین لایه‌ها باشد. تنگستن اکسید با فاز متفاوت بر روی کربونیتريد در این تصویر دیده می شود که به صورت ذره‌های پراکنده دیده می شود این پدیده در تصویر TEM این ماده نیز دیده می شود (شکل ۶ د). تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) گرافیت کربونیتريد در شکل ۶ ج بیانگر لایه‌های روی هم افتاده از ساختار هستند که در برخی بخش‌ها حفره‌هایی نیز دیده می شود که شاید مربوط به نقص ساختاری یا روش ساخت مبتنی بر احتراق باشد.

شکل ۵ ب مربوط به تنگستن اکسید تثبيت شده بر روی گرافیت کربونیتريد ( $g-C_3N_4/WO_3$ ) می باشد که نشان می دهد بارگذاری تنگستن بر روی گرافیت کربونیتريد با موفقیت انجام شده است. آنالیز عنصری نشان می دهد که مقدار تنگستن ۰/۱۲ درصد وزنی می باشد که بیانگر مقدار کم بارگذاری می باشد و شاید مربوط به حضور آن در روزنه‌های بدنه گرافیت کربونیتريد می باشد و مواد تشکیل دهنده روی بدنه اصلی شاید در زمان سونیکیت فروشویی شده است.

گرافیت کربونیتريد و نانوکامپوزيت گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید با مطالعات تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفتند. تصویر SEM گرافیت کربونیتريد (شکل ۶ الف) ساختار صفحه‌ای با اندکی کلوخه‌ای شدن را نشان می دهد و با این که ورقه ورقه‌سازی

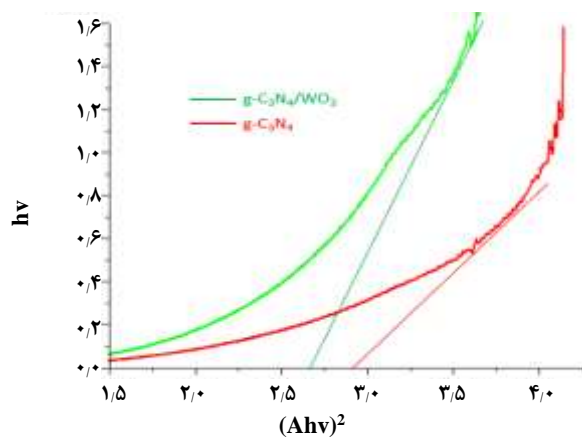


شکل ۶- الف) آنالیز SEM مربوط به گرافیت کربونیتريد، ب) آنالیز SEM مربوط به نانوکامپوزیت گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید، ج) آنالیز TEM مربوط به گرافیت کربونیتريد، د) آنالیز TEM مربوط به گرافیت/ تنگستن اکسید.

#### قابلیت فوتوکاتالیستی گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید در تخریب اکسایشی متیلن - بلو

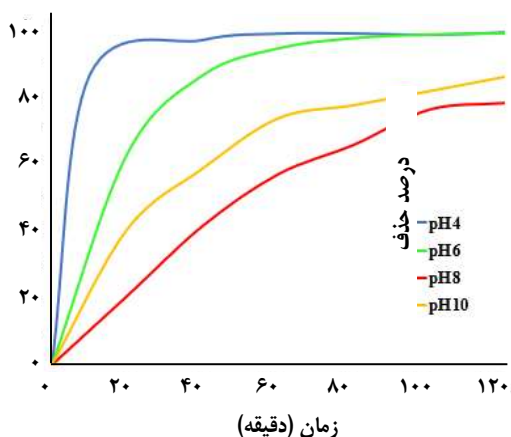
مطالعه‌های طیف جذبی UV-Vis از محدوده ۴۰۰nm تا ۸۰۰nm بررسی شده است و متیلن - بلو (MB) دو قله در ناحیه مرئی یکی در بازه‌ی ۶۱۴nm و دیگری در ۶۶۴nm دارد. گرافیت کربونیتريد دوپ شده با گوگرد با گاف انرژی ۲/۹ در ناحیه مرئی فعال می‌باشد و با کامپوزیت کردن آن با تنگستن اکسید گاف به ۲/۶ الکترون ولت کاهش پیدا کرده است که افزون بر این که در نور مرئی فعالیت دارد از گاف انرژی کمتری بین هومو - لومو دارد و امکان اکسایش تخریبی برای متیلن - بلو را در گاف کمتری به وجود می‌آورد. بررسی قابلیت فوتوکاتالیستی گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید در تخریب اکسایشی متیلن - بلو به وسیله طیف جذبی UV-Vis در شرایط گوناگون انجام شد و برای بررسی و محاسبه بازده تخریب متیلن - بلو قله بلندتر ( $\lambda_{max}$ ) موجود در ناحیه ۶۶۴nm را به عنوان الگوی بررسی انتخاب شد.

در گام نخست مطالعه تخریب متیلن - بلو به وسیله مقدار فوتوکاتالیستی گرافیت کربونیتريد و گرافیت کربونیتريد/ اکسید تنگستن و نیز حضور نداشتن فوتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفت برای این کار مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ppm متیلن - بلو استفاده شد



شکل ۷- طیف اسپکتروفوتومتری فاز جامد: گرافیت کربونیتريد (قرمز) و تنگستن اکسید تثبیت شده بر روی گرافیت کربونیتريد (سبز).

برای به دست آوردن گاف انرژی گرافیت کربونیتريد و نانوکامپوزیت گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید از طیف Solid-UV یعنی طیف‌سنجی فاز جامد استفاده شد با برون یابی طیف اسپکتروفوتومتری جامد بر حسب  $(Ahv)^2$  گاف انرژی برای گرافیت کربونیتريد ۲/۹ و برای نانوکامپوزیت گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید ۲/۶ به دست آمد (شکل ۷).

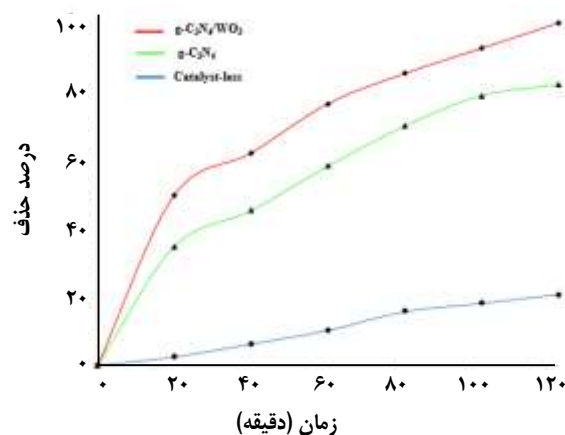


شکل ۹- بررسی تأثیر مقدار pH برای تخریب رنگ متیلن - بلو (10 ppm) با استفاده از مقدار 20 mg فتوکاتالیست گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید در مدت زمان 120 دقیقه با تابش نور مرئی.

تخریب رنگ مدنظر ما می‌باشد. مطالعه‌های تکمیلی نشان داد که pH مناسب برای تخریب تنظیم آن 6 می‌باشد که تخریب صورت می‌گیرد pH های بالاتر از 8 و 10 به نظر می‌رسد ساختار متیلن - بلو را به تخریب مقاوم می‌کنند که می‌تواند به دلیل زوج یون هیدروکسیل به جای کلر باشد که اندرکنش قوی‌تری با کاتیون داشته و ساختار را غیرفعال تر می‌کند همچنین در pH بالاتر (مثلاً 10) به نظر می‌رسد ساختار فتوکاتالیست به دلیل فعال شدن نیتروژن‌های ساختار انتقال‌های الکترونی برای فعالیت‌های فتوکاتالیستی عملکرد بهتری دیده می‌شود.

پس از تعیین pH بهینه (6 را انتخاب شد) در تخریب متیلن - بلو با غلظت اولیه 10 ppm (20 میلی‌لیتر) با مقدار گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید برابر با 20 میلی‌گرم، در شرایط یکسان مقدارهای 10 mg و 30 mg نیز بررسی شد (شکل 10). مقدار 30 میلی‌گرم از فتوکاتالیست  $g-C_3N_4/WO_3$  به طور کامل توانست پس از 2 ساعت تخریب را انجام دهد و مقدار 10 mg فعال بود ولی در طول 2 ساعت حداکثر توانست 82٪ تخریب اکسایشی انجام دهد. مقدار 30 میلی‌گرم از فتوکاتالیست اگرچه عملکرد خوب دارد ولی از نظر کاربردها و هزینه آماده سازی فتوکاتالیست برای مطالعه‌های بعدی مقدار بهینه فتوکاتالیست را با توجه به تخریب 98 درصدی رنگ متیلن - بلو 20 mg انتخاب شد.

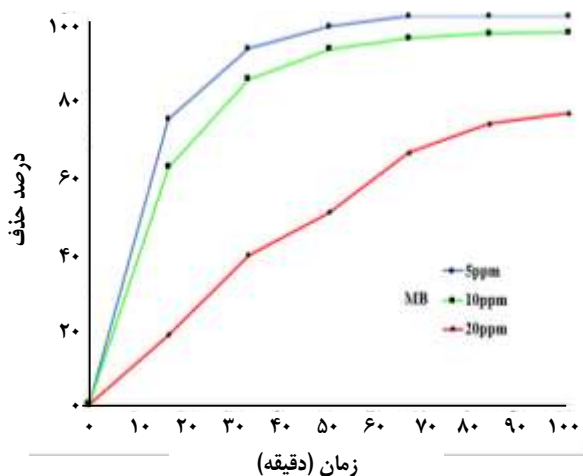
مطالعات نشان داد که مقدار 20 mg از فتوکاتالیست گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید در pH=6 توانست 98٪ متیلن - بلو با غلظت اولیه 10 ppm را تخریب نماید. 10 ppm به طور معمول همان غلظتی است که در بیش‌تر صنایع به عنوان آلاینده با غلظت بالا به حساب می‌آید



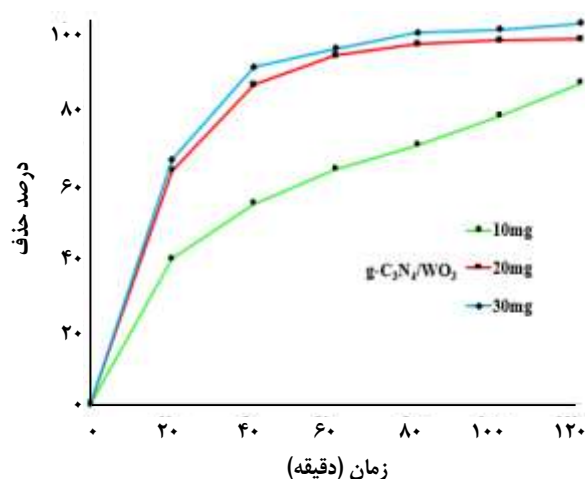
شکل ۸ - مقایسه میزان تخریب رنگ متیلن - بلو (10 ppm) در شرایط بدون فتوکاتالیست و با حضور گرافیت کربونیتريد و کامپوزیت آن (20 mg) در مدت زمان 120 دقیقه با تابش نور مرئی.

و نمونه‌ای بدون فتوکاتالیست و نیز دو نمونه با 20 میلی‌گرم از گرافیت کربونیتريد و گرافیت کربونیتريد/تنگستن اکسید در زمان‌های گوناگون در زیر نور مورد تابش قرار گرفت همان‌گونه که در شکل 8 دیده می‌شود تأثیر نور مرئی به تنهایی در طول 120 دقیقه کم‌تر از 20٪ بوده است اما با افزودن فتوکاتالیست از 20٪ به 98٪ در حضور  $g-C_3N_4/WO_3$  افزایش پیدا کرده است و این افزایش تخریب برای فتوکاتالیست  $g-C_3N_4$  که بدون تنگستن اکسید است 8٪ شد. این مطالعه نشان می‌دهد که کارایی فتوکاتالیست  $g-C_3N_4/WO_3$  در تخریب رنگ متیلن - بلو به روش فتوکاتالیستی بالا می‌باشد.

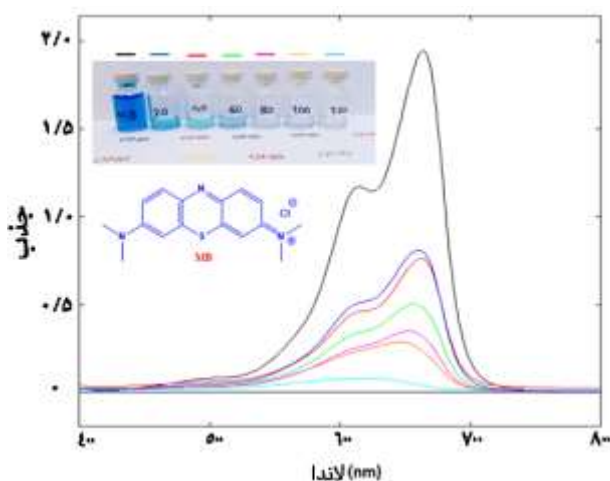
همان‌گونه که دیده شد فتوکاتالیست  $g-C_3N_4/WO_3$  عملکرد قابل پذیرشی در تخریب اکسایشی متیلن - بلو طی زمان 2 ساعت دارد از سویی به دلیل این‌که فتوکاتالیست مورد نظر غنی از نیتروژن می‌باشد pH اثر مهمی در این عملکرد، به ویژه رنگ کاتیونی است، دارد بنابراین فرایند در pH های گوناگون مورد مطالعه قرار گرفت (شکل 9). در این‌جا نیز محلول مورد مطالعه با غلظت 10 ppm از متیلن - بلو (20 میلی‌لیتر) با 20 میلی‌گرم از گرافیت نیتريد/ تنگستن اکسید انتخاب شد و در زمان‌های گوناگون در زیر نور مورد تابش قرار گرفت نتیجه‌های به دست آمده از تأثیر pH بر روی تخریب متیلن - بلو توسط نانوکامپوزیت  $g-C_3N_4/WO_3$  در شکل 9 نشان داده شده است. رنگ متیلن - بلو به خاطر خاصیت کاتیونی که دارد در pH اسیدی زیاد (4) در مدت زمان ده دقیقه بازده حذف 95 درصدی را نشان می‌دهد ولی مشکل اصلی این است که رنگ جذب فتوکاتالیست شده بود و با افزودن باز (سود) دوباره به محلول بر می‌گردد در حالی که



شکل ۱۰- بررسی تأثیر مقدار فتوکاتالیست برای تخریب رنگ متیلن - بلو (۵ppm)، ۱۰ppm و ۲۰ppm) برای تخریب متیلن-بلو با استفاده از فتوکاتالیست گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید در مدت ۱۲۰ دقیقه با تابش نور مرئی.



شکل ۱۱- بررسی تأثیر مقدار فتوکاتالیست برای تخریب رنگ متیلن - بلو (۱۰ppm) با استفاده از مقادیر متفاوت (۱۰mg، ۲۰mg و ۳۰mg) فتوکاتالیست گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید در مدت ۱۲۰ دقیقه با تابش نور مرئی.



شکل ۱۲- طیف جذب UV-Vis تخریب متیلن-بلو با غلظت ۱۰ppm در زمان های مختلف (۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه) در شرایط بهینه (۲۰mg فتوکاتالیست و pH=۶)

از بین می‌رود و البته پیک دیگری نیز ظاهر نمی‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود بازده تخریب اکسایشی با گذشت زمان افزایش می‌یابد و پس از ۲ ساعت، کل متیلن - بلو تخریب می‌شود.

### نتیجه‌گیری

گرافیت کربونیتريد با منبع تیواوره تهیه شده می‌تواند محتوی اتم‌های گوگرد به صورت دوپ اتم جای اتم قرار گیرد و با رشد تنگستن اکسید بر روی آن نانوکامپوزیت حاصل گاف انرژی کم‌تری

و در کارهای تحقیقاتی به عنوان استاندارد برای مطالعات به کار می‌رود منتهی جالب و مهم بود تا اثرهای فتوتخریبی برای غلظت‌های بالا نیز مورد بررسی قرار گیرد بنابراین غلظت ۱۰ppm را در نظر گرفته شد و با غلظت‌های بالاتر نیز مقایسه شد تا کارایی فتوکاتالیست بهتر نمایان شد. شکل ۱۱ نتیجه‌های به دست آمده از تأثیر غلظت اولیه متیلن - بلو بر روی کارایی تخریب فتوکاتالیستی نشان داده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش غلظت اولیه متیلن - بلو بازده تخریب کاهش می‌یابد، به طوری که با افزایش غلظت اولیه متیلن - بلو از ۱۰ppm به ۲۰ppm (در زمان ۱۲۰ دقیقه، pH=۶ و مقدار ۲۰mg کاتالیست) بازده تخریب متیلن - بلو توسط  $g-C_3N_4/WO_3$  از ۹۸٪ به ۷۹٪ کاهش یافت. غلظت معمول که در پژوهش‌ها در نظر گرفته می‌شود به طور معمول ۱۰ppm می‌باشد و نیز همین مقدار را به عنوان پیش‌فرض ساخته و مورد مطالعه قرار داده شد.

به طور کلی تخریب فوتواکسایشی متیلن - بلو در pH=۶ و با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در مجاورت ۲۰ میلی‌گرم از فتوکاتالیست گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید که با گوگرد دوپ شده است برای ۲۰ میلی‌لیتر از آن قابل انجام است همان‌گونه که در شکل ۱۲ دیده می‌شود تغییر پیک قله بلندترین ( $\lambda_{max}$ ) موجود در ناحیه ۶۶۴nm طیف UV-Vis متیلن - بلو در ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه از محلول واکنش مداوم کاهش پیدا کرد (جزئیات آزمایش در بخش تجربی) و همان‌گونه که دیده می‌شود با گذشت زمان پیک موجود به صفر نزدیک می‌شود که معنی آن این است که متیلن - بلو در محلول در اثر تابش نور مرئی لامپ



با افزایش غلظت متیلن - بلو راندمان حذف فتوکاتالیستی متیلن - بلو کاهش یافت، زیرا تعداد مولکول‌های متیلن - بلو جذب شده بر سطح فتوکاتالیست افزایش یافته و به این ترتیب تعداد مولکول‌هایی که تحت تأثیر الکترون‌های نوار هدایت قرار می‌گیرند کاهش پیدا می‌کند. در مجموع نتیجه‌های به دست آمده از انجام آزمایش‌ها مشخص شد که می‌توان از  $g-C_3N_4/WO_3$  به عنوان فتوکاتالیست مناسب برای حذف متیلن - بلو از محلول‌ها و پساب‌ها استفاده کرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۱۷

از گرافیت کربونیتريد اولیه دارد. مقدار فتوکاتالیستی این گرافیت کربونیتريد/ تنگستن اکسید محتوی اتم‌های دوپ شده گوگرد، می‌تواند محلول آبی متیلن - بلو با استاندارد جهانی (۱۰ ppm) را به طور کامل در مجاورت نور مرئی با بازده کامل تخریب فتواکسایشی نماید به ویژه تخریب متیلن - بلو با کاهش pH به عدد ۶ اندکی افزایش می‌یابد. با افزایش میزان فتوکاتالیست راندمان تخریب متیلن - بلو افزایش می‌یابد، اما با افزایش میزان فتوکاتالیست از ۲۰ mg راندمان تخریب کاهش پیدا می‌کند. این امر به علت افزایش کدورت محلول و کاهش میزان نفوذ نور مرئی می‌باشد.

## منابع

- [1] Zhou L., Zhang W., Chen L., Deng H., Wan J., A Novel Ternary Visible-Light-Driven Photocatalyst AgCl/Ag3PO4/g-C3N4: Synthesis, Characterization, Photocatalytic Activity for Antibiotic Degradation and Mechanism Analysis, *Catalysis Communications*, **100**: 191-195 (2017).
- [2] Ghosh D., Bhattacharyya K.G., Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite, *Applied Clay Science*, **20**: 295-300 (2002).
- [3] Zhang S., Li J., Wang X., Huang Y., Zeng M., Xu J., In Situ Ion Exchange Synthesis of Strongly Coupled Ag@ AgCl/g-C3N4 Porous Nanosheets as Plasmonic Photocatalyst for Highly Efficient Visible-Light Photocatalysis, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**: 22116-22125 (2014).
- [4] Wang X.-j., Yang W.-y., Li F.-t., Xue Y.-b., Liu R.-h., Hao Y.-j., In Situ Microwave-Assisted Synthesis of Porous N-TiO2/g-C3N4 Heterojunctions with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**: 17140-17150 (2013).
- [5] Zhu Y.-P., Ren T.-Z., Yuan Z.-Y., Mesoporous Phosphorus-Doped g-C3N4 Nanostructured Flowers with Superior Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**: 16850-16856 (2015).
- [6] Lu C., Chen R., Wu X., Fan M., Liu Y., Le Z., Jiang S., Song S., Boron Doped gC3N4 with Enhanced Photocatalytic UO 2 2+ Reduction Performance, *Applied Surface Science*, **360**: 1016-1022 (2016).
- [7] Song L., Zhang S., Wu X., Wei Q., A Metal-Free and Graphitic Carbon Nitride Sonocatalyst with High Sonocatalytic Activity for Degradation Methylene Blue, *Chemical Engineering Journal*, **184**: 256-260 (2012).
- [8] Wang X., Maeda K., Chen X., Takanabe K., Domen K., Hou Y., Fu X., Antonietti M., Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light, *Journal of the American Chemical Society*, **131**: 1680-1681 (2009).

- [9] Zhang Y., Liu J., Wu G., Chen W., Porous Graphitic Carbon Nitride Synthesized Via Direct Polymerization of Urea for Efficient Sunlight-Driven Photocatalytic Hydrogen Production, *Nanoscale*, **4**: 5300-5303 (2012).
- [10] Yan S., Li Z., Zou Z., Photodegradation Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by Directly Heating Melamine, *Langmuir*, **25**: 10397-10401 (2009).
- [11] Zhang G., Zhang J., Zhang M., Wang X., Polycondensation of Thiourea into Carbon Nitride Semiconductors as Visible Light Photocatalysts, *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 8083-8091 (2012).
- [12] Meng Y., Shen J., Chen D., Xin G., Photodegradation Performance of Methylene Blue Aqueous Solution on Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Catalyst, *Rare Metals*, **30**: 276-279 (2011).
- [13] Chen H.-Y., Qiu L.-G., Xiao J.-D., Ye S., Jiang X., Yuan Y.-P., Inorganic–Organic Hybrid NiO–gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst for Efficient Methylene Blue Degradation Using Visible Light, *RSC Advances*, **4**: 22491-22496 (2014).
- [14] Vadivel S., Maruthamani D., Habibi-Yangjeh A., Paul B., Dhar S.S., Selvam K., Facile Synthesis of Novel CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites for Degradation of Methylene Blue under Visible-Light Irradiation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **480**: 126-136 (2016).
- [15] Ke Y., Guo H., Wang D., Chen J., Weng W., ZrO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Light Irradiation, *Journal of Materials Research*, **29**: 2473-2482 (2014).
- [16] Doustkhah E., Rostamnia S., Gholipour B., Zeynizadeh B., Baghban A., Luque R., Design of Chitosan-Dithiocarbamate Magnetically Separable Catalytic Nanocomposites for Greener Aqueous Oxidations at Room Temperature, *Molecular Catalysis*, **434**: 7-15 (2017).
- [17] Rostamnia S., Gholipour B., Liu X., Wang Y., Arandiyan H., NH<sub>2</sub>-Coordinately Immobilized Tris (8-Quinolinolato) Iron onto the Silica Coated Magnetite Nanoparticle: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-FeQ<sub>3</sub> as a Selective Fenton-like Catalyst for Clean Oxidation of Sulfides, *Journal of Colloid and Interface Science*, **511**: 447 (2017).
- [18] Doustkhah E., Rostamnia S., Hossieni H.G., Luque R., Covalently Bonded PIDA on SBA-15 as Robust Pd Support: Water-Tolerant Designed Catalysts for Aqueous Suzuki Couplings, *ChemistrySelect*, **2**: 329-334 (2017).
- [19] Rostamnia S., Jafari M., Metal–Organic Framework of Amine-MIL-53 (Al) as Active and Reusable Liquid-Phase Reaction Inductor for Multicomponent Condensation of Ugi-Type Reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, **31**: - (2017).
- [20] Rostamnia S., Kholdi S., Synthesis of Hybrid Interfacial Silica-Based Nanospheres Composite as a Support for Ultra-Small Palladium Nanoparticle and Application of PdNPs/HSN in Mizoroki-Heck Reaction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **111**: 47-53 (2017).
- [21] Rostamnia S., Doustkhah E., Zeynizadeh B., Cationic Modification of SBA-15 Pore Walls for Pd Supporting: Pd@ SBA-15/IL DABCO as a Catalyst for Suzuki Coupling in Water Medium, *Microporous and Mesoporous Materials*, **222**: 87-93 (2016).

- [22] Rostamnia S., Doustkhah E., Bulgar R., Zeynizadeh B., [Supported Palladium Ions Inside Periodic Mesoporous Organosilica with Ionic Liquid Framework \(Pd@ IL-PMO\) as an Efficient Green Catalyst for S-Arylation Coupling](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **225**: 272-279 (2016).
- [23] Rostamnia S., Doustkhah E., [A Mesoporous Silica/Fluorinated Alcohol Adduct: an Efficient Metal-Free, Three-Component Synthesis Of Indazolophthalazinetrione Heterocycles Using a Reusable Nanoporous/Trifluoroethanol Adduct \(SBA-15/TFE\)](#), *Tetrahedron Letters*, **55**: 2508-2512 (2014).
- [24] Rostamnia S., Morsali A., [Basic isorecticular Nanoporous Metal–Organic Framework for Biginelli and Hantzsch Coupling: IRMOF-3 as a Green and Recoverable Heterogeneous Catalyst in Solvent-Free Conditions](#), *RSC Advances*, **4**: 10514-10518 (2014).
- [25] Rostamnia S., Alamgholiloo H., Liu X., [Pd-Grafted Open Metal Site Copper-Benzene-1, 4-Dicarboxylate Metal Organic Frameworks \(Cu-BDC MOF's\) as Promising Interfacial Catalysts for Sustainable Suzuki Coupling](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **469**: 310-317 (2016).
- [26] Katsumata K.-i., Motoyoshi R., Matsushita N., Okada K., [Preparation of Graphitic Carbon Nitride \(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\)/WO<sub>3</sub> Composites and Enhanced Visible-Light-Driven Photodegradation of Acetaldehyde Gas](#), *Journal of Hazardous Materials*, **260**: 475-482 (2013).
- [27] Jin Z., Murakami N., Tsubota T., Ohno T., [Complete Oxidation of Acetaldehyde over a Composite Photocatalyst of Graphitic Carbon nitride and Tungsten \(VI\) Oxide under Visible-Light Irradiation](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **150**: 479-485 (2014).
- [28] Ding J., Liu Q., Zhang Z., Liu X., Zhao J., Cheng S., Zong B., Dai W.-L., [Carbon Nitride Nanosheets Decorated with WO<sub>3</sub> Nanorods: Ultrasonic-Assisted Facile Synthesis and Catalytic Application in the Green Manufacture of Dialdehydes](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**: 511-518 (2015).
- [29] Kong H.J., Won D.H., Kim J., Woo S.I., [Sulfur-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> Composite Photocatalyst for Water Oxidation under Visible Light](#), *Chemistry of Materials*, **28**: 1318-1324 (2016).