



Improvement of Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposite for RhB Degradation Under Visible Light

E. Tiznobeik¹, S. Alijani², A. Bazyari^{3*}

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

2- Assistant Professor of Environment Engineering, Niroy Research Institute

3- Assistant Professor of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

E-mail: abazyari@iust.ac.ir

Abstract

In this research, in order to improve the electron-hole recombination rate in $\text{g-C}_3\text{N}_4$, the synthesis of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite was used. This composite was synthesized for the first time by urea, titanium tetrachloride and ammonia solution and its structural properties were analyzed by XRD, BET, FESEM, EDS, DRS and PL analysis and the successful creation of the composite was shown. DRS and PL analysis respectively reduced band gap (2.95 eV) proved the reason for the presence of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in the composite structure and the better performance of the composite than $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in electron-hole separation. The results of the photocatalytic test also show the superiority of the composite over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in the decomposition of Rhodamine B, and it removes 96.6% of rhodamine b within 20 minutes. The effect of the presence of H_2O_2 , the positive and negative role of nitrogen on the removal of Rhodamine B by $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite was investigated. Moreover, in the presence of H_2O_2 , more than 70% of the color was removed by the composite in the dark. Comparing the performance of the composite synthesized in this work with other similar composites shows its acceptable performance in the analysis of rhodamine under visible light irradiation.

Received: 7 December 2023

Accepted: 3 April 2024

Page Number: 88-99

Keywords:

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Composite,
Rhodamine B,
Visible Light,
Precursors,
Recombination of
Hole-Electron,
Operational Parameters

Please Cite this Article Using:

Tiznobeik, E., Alijani, S., & Bazyari, A. (2025). $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Composite, Rhodamine B, Visible Light, Precursors, Recombination of Hole-Electron, Operational Parameters. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(137), 88-99, [In Persian].



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).



بهبود عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $TiO_2/g-C_3N_4$ در تخریب رودامین ب تحت تابش نور مرئی

عرفان تیزنوبیک^۱، سمیه علیجانی^۲، امین بازاری^{۳*}

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- استادیار مهندسی محیط زیست، پژوهشگاه نیرو

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

پایاننگار: abazyari@iust.ac.ir

چکیده

در تحقیق حاضر، به منظور بهبود سرعت بازترکیب الکترون-حفره در $g-C_3N_4$ از سنتز کامپوزیت $TiO_2/g-C_3N_4$ استفاده شده است. این کامپوزیت برای نخستین بار با اوره، تراکلرید تیتانیوم و محلول آمونیاک، سنتز و خواص ساختاری آن با آنالیزهای XRD، BET، FESEM، EDS، DRS و PL بررسی و تشکیل موفقیت آمیز کامپوزیت نشان داده شد. آنالیز DRS و PL به ترتیب شکاف نواری کاهش یافته (۲/۹۵ eV) به دلیل حضور $g-C_3N_4$ در ساختار کامپوزیت و عملکرد بهتر کامپوزیت را نسبت به $g-C_3N_4$ در جداسازی الکترون-حفره اثبات کرد. نتایج آزمون فتوکاتالیستی نیز نشان از برتری کامپوزیت نسبت به $g-C_3N_4$ در تجزیه رودامین ب دارد و در مدت ۲۰ دقیقه، ۹۶/۶٪ رودامین ب را حذف می کند. اثر حضور H_2O_2 نقش مثبت اکسژن و منفی نیتروژن بر حذف رودامین ب به وسیله کامپوزیت $TiO_2/g-C_3N_4$ بررسی شد. ضمن این که در حضور H_2O_2 بیش از ۷۰ درصد رنگ به وسیله کامپوزیت در تاریکی حذف شد. مقایسه عملکرد کامپوزیت سنتز شده در این کار با سایر کامپوزیت های مشابه نشان دهنده کارایی قابل قبول آن در تجزیه رودامین ب تحت تابش نور مرئی است.

کلیدواژه ها:

کامپوزیت $TiO_2/g-C_3N_4$ ،
رودامین ب،
نور مرئی،
پیش ماده اولیه،
باز ترکیب الکترون-حفره،
مشخصه های عملیاتی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۱۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۱۵
شماره صفحات: ۸۸ تا ۹۹

* تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست و نانو مواد
استناد به مقاله:

تیزنوبیک، عرفان، علیجانی، سمیه، و بازاری، امین. (۱۴۰۳). بهبود عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $TiO_2/g-C_3N_4$ در تخریب رودامین ب تحت تابش نور مرئی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۷)، ۸۸-۹۹.

۱. مقدمه

فعالیت‌های صنعتی و روزمره انسان‌ها به‌میزان چشم‌گیری پساب تولید می‌کند که دفع آن در طبیعت، پیامدهای منفی بسیاری بر محیط زیست می‌گذارد؛ این رویه منفی با رشد سریع صنایع مدرن در حال افزایش است [۱، ۲]. پساب‌های صنعتی آلوده به رنگ که در صنایع نساجی، دارویی و آرایشی بهداشتی به‌طور گسترده به‌کار می‌روند، حاوی رنگ‌دانه‌های خطرناک و سرطان‌زا هستند و تهدیدی بالقوه برای سلامتی انسان به‌شمار می‌روند. رنگ‌های آزو در میان رنگ‌ها به‌طور گسترده در پساب‌های صنعتی به‌ویژه صنایع نساجی یافت می‌شوند [۳ و ۴]. رودامین ب^۱ (RhB)، یک رنگ آزو محسوب می‌شود که بسیار در صنعت نساجی استفاده می‌شود و برای بررسی تخریب فتوکاتالیستی پساب به‌کار می‌رود [۵]. فناوری‌های مختلف؛ شامل رویکردهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، برای تصفیه پساب‌های رنگی محل توجه و توسعه قرار گرفته‌اند. از میان آن‌ها، ظهور و اتخاذ روش‌های فتوکاتالیستی به‌طور قابل توجهی چشم‌انداز حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی را تغییر داده‌است [۶ و ۱].

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ (کربن نیتريد گرافیتی) به‌عنوان یک نیمه‌رسانای پلیمری، یک ساختار مسطح دوبعدی متمایز را نشان می‌دهد که در مقایسه با فتوکاتالیست‌های معمولی نور فرابنفش، برتری‌های متعددی را مانند سنتز ساده، جذب نور مرئی (طول موج بیشتر از ۴۵۰ نانومتر)، فاصله باند باریک (تقریباً ۲/۷ eV)، ساختار انرژی مناسب، پایداری شیمیایی، مقرون‌به‌صرفه بودن و سازگاری با محیط از خود نشان داده‌است [۷ و ۸]. با این وجود، براساس نتایج مقالات، باز ترکیب الکترون-حفره در $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به‌سرعت رخ می‌دهد و در نتیجه بر عملکرد فتوکاتالیستی آن اثر منفی به‌همراه دارد و کاربرد آن را با محدودیت همراه می‌سازد. به‌منظور کاهش سرعت باز ترکیب الکترون-حفره و بهبود فعالیت فتوکاتالیستی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، ترکیب آن با TiO_2 به‌صورت کامپوزیت پیشنهاد شده‌است [۹ و ۱۰]. تشکیل کامپوزیت $\text{g-C}_3\text{N}_4$ با TiO_2 با توجه به ساختار ناهمگنی که تشکیل می‌شود، جداسازی حامل‌های انرژی را بهبود و فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد [۱۱]. گروهی از محققان بر روی استفاده از این نانوکامپوزیت در تخریب RhB مطالعه کرده‌اند؛ ژانگ و همکاران [۱۲]، اثر نسبت مختلف از ترکیب کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

را بر تخریب بوتیل زانتات پتاسیم با پیش‌ماده‌های ملامین و گونه تجاری تیتانیا بررسی کردند و دریافتند که ترکیب ۱۸٪ وزنی از تیتانیا در ترکیب کامپوزیت، عملکرد فتوکاتالیستی بهتری در تخریب بوتیل زانتات پتاسیم نسبت به سایر نسبت‌های وزنی تیتانیا دارد. پریک و همکارش [۱۰]، اثر نسبت‌های وزنی ترکیب $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ را به‌منظور تعیین خواص دی‌الکتریک مرتبط با ساختار پایدار مواد کامپوزیت بررسی کردند و دریافتند که ترکیب ۱:۱ از $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و TiO_2 ، باعث کاهش نرخ نوترکیب و افزایش خواص انتقال الکترونیکی شده‌است. از پیش‌ماده‌های ملامین، ترا ایزوپروکسید تیتانیوم و تری‌اتانول آمین در سنتز این کامپوزیت استفاده شد. مونگا و همکاران [۱۳]، نقش شکل TiO_2 را در کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در تخریب RhB بررسی و با گونه تجاری تیتانیای کامپوزیت شده با $\text{g-C}_3\text{N}_4$ مقایسه کردند. پیش‌ماده‌های مورد استفاده اوره، تیتانیوم بوتاکساید و اتیلن گلاکول بود. همین‌طور اثر محدودکننده‌ها، pH و مقدار کاتالیست را در تخریب فتوکاتالیستی بررسی کردند. پینگلی و همکاران [۱۴]، TiO_2 مشتق شده از چهارچوب آلی-فلزی^۲ (MOF) اصلاح‌شده با نانوفصحات $\text{g-C}_3\text{N}_4$ را سنتز و از ملامین استفاده کردند. در نهایت، بعد از ۱۲۰ دقیقه تحت نور مرئی تخریب ۵۸/۱۴٪ و ۹۲٪ از آلاینده RhB را به ترتیب با کاتالیست‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به‌دست آوردند. چن و همکارانش [۱۵]، از بوتاکسید تیتانیوم و دی‌سیاندی آمید به‌عنوان مواد خام برای تهیه $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ کروی استفاده کردند که کارایی استفاده از انرژی خورشیدی را بهبود بخشید و راندمان بالای جداسازی الکترون-حفره را نشان داد. در این مطالعه، نانوکامپوزیت جدید $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با استفاده از پیش‌ماده‌های نوین تولید شده که در تحقیقات پیشین، این کامپوزیت با استفاده از ترکیب این پیش‌ماده‌ها سنتز نشده‌است. در بررسی‌های پیشین، اثر نسبت ترکیب کامپوزیت، شکل تیتانیا، مقدار کاتالیست، pH و محدودکننده‌ها بر عملکرد فتوکاتالیستی $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در تجزیه آلاینده‌های مختلف بررسی شده‌است. تاکنون سنتز این کامپوزیت با ترکیب پیش‌ماده‌های اوره، تیتانیوم کلراید و محلول آمونیاک در تجزیه رودامین ب بررسی نشده‌است. انتخاب اوره به‌دلیل در دسترس و کم‌هزینه بودن این پیش‌ماده بوده‌است. ضمن این‌که با توجه به نقش قابل توجه رابنده‌های الکترون در تجزیه فتوکاتالیستی، اثر H_2O_2

1. Rhodamine B
2. Graphitic Carbon Nitride

3. Metal-Organic Frameworks

در کوره قرار داده شد [۱۷ و ۱۲]. برای تهیه کامپوزیت نهایی با روش تلقیح مرطوب، ۰/۲ گرم از $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به ۱۶/۳ میلی لیتر ۲- پروپانول اضافه شد و محلول به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. پس از آن ۰/۲ گرم از پودر TiO_2 (نسبت وزنی $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$: ۱:۱ است) به محلول اضافه و سپس به مدت ۲۰ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. محصول در نهایت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون با هوای گرم به مدت ۶ ساعت خشک شد [۱۸].

۲-۲ تعیین مشخصات و بررسی عملکرد فتوکاتالیستی

برای تعیین نوع پیوندها و اجزای شیمیایی کاتالیست از آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده شد. این آنالیز به وسیله دستگاه AVATAR شرکت Thermo آمریکا در بازه اعداد موج $450-4000 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. به منظور بررسی الگوهای پراش و ساختار بلوری کامپوزیت سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. برای انجام این آنالیز از دستگاه XRD مدل D8 advance، ساخت شرکت Bruker آلمان با لامپ مس و بازه پراش 2θ بین ۰ الی ۱۲۰ درجه با سرعت ۰/۰۰۰۱ درجه بر دقیقه استفاده شد. از آزمایش میکروسکوپ الکترون روبشی انتشار میدانی (FESEM) برای بررسی ریخت شناسی سطح کاتالیست و پراکندگی ذرات روی سطح، استفاده شد. بدین منظور از دستگاه FESEM مدل MIRA TESCAN3 استفاده شد. با استفاده از طیفسنجی بازتابی پرتو فرابنفش- مرئی (DRS)، خصوصیات نوری فتوکاتالیست، بررسی و از دستگاه DRS مدل Diffuse reflectance spectroscopy S_4100 ساخت شرکت SCINCO کره جنوبی استفاده شد. خواص مهاجرت جفت الکترون-حفره ناشی از تهیج نور با طیفسنجی PL ارزیابی شد. برای این آنالیز از دستگاه PL مدل CARY ECLIPSE ساخت شرکت Varian آمریکا استفاده شد. به منظور بررسی فعالیت نانوفتوکاتالیست های سنتز شده، محلول RhB با غلظت ۱۰ ppm به عنوان پساب مدل تهیه شد. ۱۰۰ میلی لیتر از محلول حاوی آلاینده به همراه ۰/۱ گرم از فتوکاتالیست های سنتز شده، به درون راکتور فتوکاتالیستی ریخته و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. فرایند یک ساعت در شرایط تاریکی انجام شد تا شرایط جذب و واجدبی تعادلی در محیط واکنش شکل گیرد و RhB روی سطح کاتالیست جذب سطحی شود. پس از آن، منبع نور مرئی (لامپ تنگستن با قدرت ۱۵۰ وات) به مدت ۱ ساعت روشن شد تا فرایند

به عنوان مشخصه عملیاتی بر عملکرد فتوکاتالیستی $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در تجزیه RhB برای نخستین بار بررسی شده است. نیز، اثر تزریق اکسیژن و نیتروژن در فرایند حذف RhB بررسی شد. سینتیک واکنش تخریب نیز تجزیه و تحلیل شد. مقایسه نتایج با مطالعات اخیر نشان داد که فتوکاتالیست سنتز شده می تواند یک گزینه مورد بررسی برای تخریب RhB تحت تابش نور مرئی باشد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد آزمایشگاهی و روش سنتز

محلول آمونیاک ۲۵٪ (NH_4OH) ، تیتانیوم تتراکلراید (TiCl_4) ، فسفریک اسید (H_3PO_4) و اوره $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ همگی با خلوص ۹۹٪/۹۹ به عنوان پیش ماده، ۲- پروپانول با خلوص ۹۹٪ به عنوان حلال از شرکت مرک^۱ آلمان تهیه شد. از آب دیونیزه^۲ (D.I) نیز به عنوان دیگر حلال استفاده شد. نانوذرات TiO_2 با روش ترسیب با استفاده از تتراکلراید تیتانیوم (TiCl_4) و محلول آمونیاک (NH_4OH) به عنوان مواد پیش ماده سنتز شد. به طور خلاصه، مقادیر مطلوب محلول آبی تتراکلراید تیتانیوم و محلول آمونیاک با ۱۲/۵ درصد وزنی به طور هم زمان در ظرف واکنش حاوی آب دیونیزه به مدت ۴ ساعت قرار داده شد تا واکنش خنثی سازی تتراکلراید تیتانیوم برای ترسیب هیدروکسید تیتانیوم انجام شود. دوغاب به دست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم زده شد. رسوب سفید به دست آمده فیلتر شد و چندین بار با آب مقطر شسته شد. کیک هیدروکسید تیتانیوم به دست آمده به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس از نو در آب خالص خمیر شد تا دوغاب آبی حاصل شود و مقدار مشخصی اسید فسفریک به آن اضافه شد [۱۶]. محصول به دست آمده به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شد تا کاملاً خشک شود و سپس در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. پودر به دست آمده، تیتانیوم دی اکسید بود. برای سنتز $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، ۱۰ گرم اوره در یک بوتله مخروطی سرامیکی گذاشته و برای رطوبت زدایی به مدت ۲ ساعت در آون با هوای گرم تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس، در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت با دور ۳ درجه سلسیوس در دقیقه

1. Merck
2. Deionized Water

پسماند نوع H1 بود که نشان‌دهنده ساختار منافذ استوانه‌ای یا کروی متراکم است، درحالی‌که ایزوترم‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و کامپوزیت دارای یک حلقه پسماند نوع H3 بودند که نشان‌دهنده ظهور ساختار منافذ لایه‌مانند و بریده بود [۱۹]. حجم حفره‌های هر سه نمونه اندازه‌گیری شده از نتایج BET در شکل (۱) گزارش شده و انتظار می‌رود که افزایش حجم منافذ و سطح ویژه، جایگاه‌های فعال بیشتری را برای جذب نور- به‌منظور واکنش فتوکاتالیستی- در دسترس قرار دهد. آنالیز XRD به‌منظور شناخت ساختار بلوری مواد سنتز شده، انجام شد. شکل (۱-ب) نشان‌دهنده طیف XRD نمونه‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ است. الگوی پراش $\text{g-C}_3\text{N}_4$ شناسایی شده را می‌توان در حدود $13/2^\circ \sim \theta$ و $27/9^\circ$ درجه در رابطه با صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) مربوط به $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص (JCPDS 87-1526) مشاهده کرد. وجود هر دو نوع پیک در طیف‌های کامپوزیت تأیید می‌کند که $\text{g-C}_3\text{N}_4$ با موفقیت در TiO_2 گنجانده شده است [۲۰]. پیک تیز در $29/7^\circ$ مربوط به صفحه (۰۰۲) است که بیشتر به دلیل پراش ناشی از انباشته شدن بین لایه ترکیب آروماتیکی است. پیک $13/2^\circ$ نشان‌دهنده صفحه (۱۰۰) است و در درجه اول به پراش صفحه بلوری ناشی از تکرار درون صفحه هتروسیکل S-3- ترایزین نسبت داده می‌شود [۲۱]. پیک‌های مختلف پراش نمونه‌های TiO_2 در زوایای مختلفی $25/2^\circ$ ، $37/8^\circ$ ، $48/0^\circ$ و $53/8^\circ$ به‌عنوان فاز آناز TiO_2 (JCPDS: 21-1272) تعیین شده‌اند [۲۲].

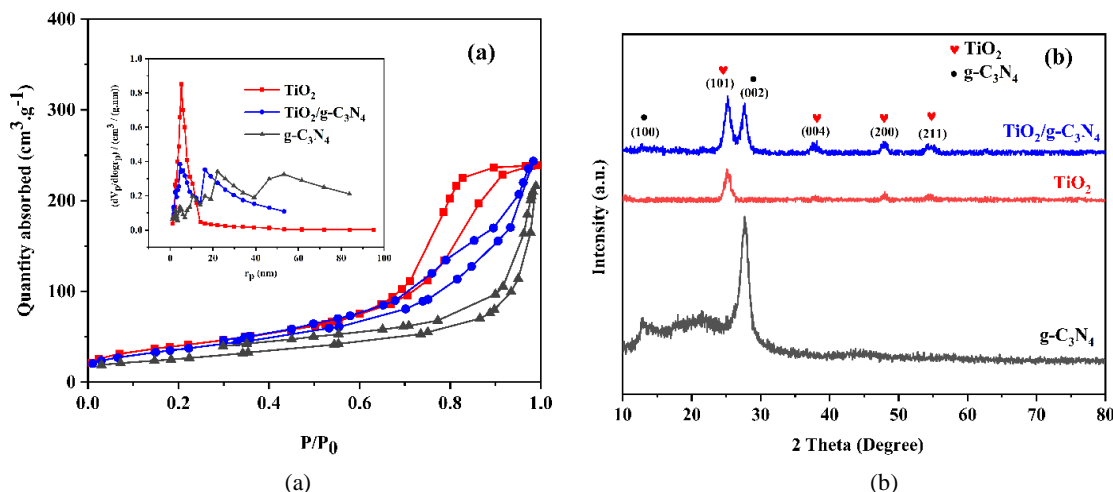
تحت تابش نور مرئی ادامه پیدا کند. نمونه‌برداری در فواصل زمانی مشخص از محلول انجام شد. این نمونه‌ها ابتدا از کاغذ صافی عبور داده و سپس در سانتریفیوژ قرار داده می‌شوند تا ذرات کاتالیست از محلول جدا شود، سپس با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis (ساخت شرکت وریان مدل Vario 2600) و به‌کمک منحنی کالیبراسیون، غلظت آلاینده در هر نمونه، تعیین و میزان تخریب فتوکاتالیست از معادله (۱) مشخص شد. میزان غلظت RhB در نمونه‌های محلول در طول موج حدود 550 نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis اندازه‌گیری شد. C_0 غلظت اولیه آلاینده و C غلظت آلاینده در نمونه مجهول در هر لحظه از نمونه‌برداری است.

$$\text{درصد حذف آلاینده} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

۳. نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه‌یابی کاتالیست‌ها

آزمایش‌های BET (ایزوترم‌های جذب و دفع نیتروژن و منحنی توزیع اندازه ذرات (BJH)) در شکل (۱-ا) نشان داده شده است. هر سه نمونه TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ طبق توصیف آیوپاک (IUPAC) به ایزوترم نوع IV شباهت دارند که بدین معنی است که همه نمونه‌ها دارای ساختارهای مزوحفره (۲ تا 50 نانومتر) هستند. ساختار مزوحفره در TiO_2 و $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ عمدتاً از تراکم نانوذرات کروی TiO_2 ناشی می‌شود. ایزوترم نانوذرات TiO_2 دارای یک حلقه



شکل ۱. تصویر BET، BJH و XRD کاتالیست‌های TiO_2 ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Figure 1. BET, BJH and XRD of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalysts.

صفحه‌ای مانند (شکل (۲-ب) همراه با ذرات کروی TiO_2 یک ساختار بلوک لایه‌ای یا لبه‌های چروکیده در سطح میکرون ارائه می‌دهد (شکل (۲-ج)). به علاوه، از طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی برای تجزیه و تحلیل عناصر تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت سنتز شده، استفاده شد. آنالیز EDS، یک آنالیز شیمیایی است که به منظور شناسایی ترکیب عنصری مواد، به کار رفته است. همان‌طور که در شکل (۲-د) پیدا است، طیف EDS، تیتانیوم (Ti) و اکسیژن (O_2) را به عنوان عناصر تشکیل‌دهنده TiO_2 نشان داد و عناصر کربن (C) و نیتروژن (N) به سایر عناصر افزوده شد که تأیید می‌کند که مواد کربنی با موفقیت با فتوکاتالیست تیتانیا جفت شده و کامپوزیت تشکیل شده است.

اندازه متوسط بلورینه کاتالیست‌ها (D) با فرمول معادله شرر (معادله (۲) تعیین و نتایج در جدول (۱) ارائه شد. نتایج آنالیز XRD با نتایج حاصل از BET تطابق دارد. در این معادله λ طول موج X-ray (nm)، β عرض کامل در نصف حداکثر (rad) و θ زاویه پراش (درجه) است.

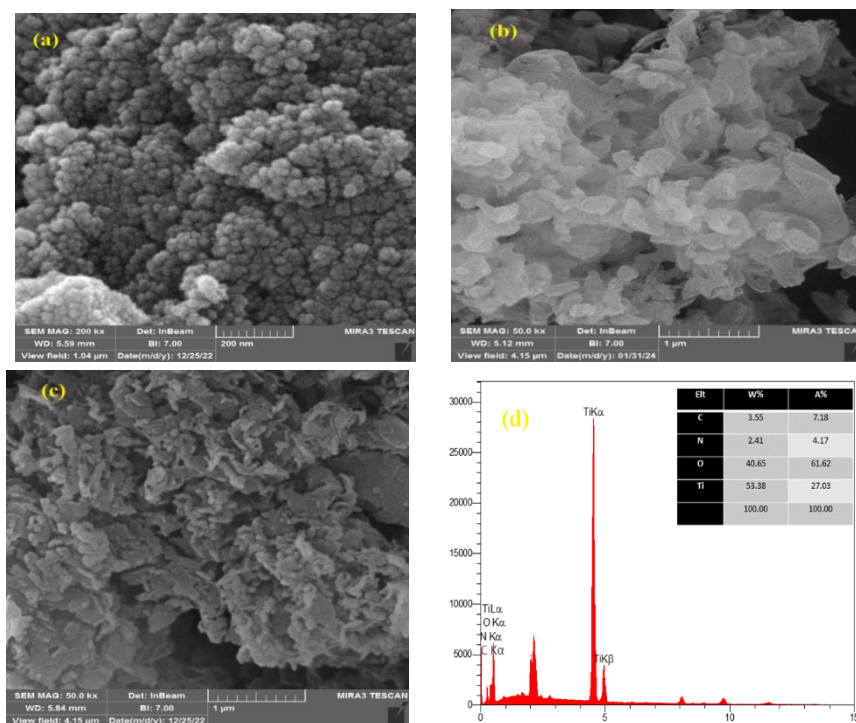
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

شکل (۲)، نتایج آنالیزهای FESEM و EDS مواد سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲-ا) نشان داده شده است، نمونه TiO_2 از تراکم نانوذرات کره‌مانند نسبتاً یک‌نواخت تشکیل شده است. همین‌طور می‌توان به وضوح مشاهده کرد که $\text{g-C}_3\text{N}_4$ پرک

جدول ۱. ویژگی‌های بافتی حاصل از آنالیز جذب و دفع نیتروژن و اندازه بلورینه کاتالیست‌های سنتز شده.

Table 1. Textural characteristics resulting from the analysis of nitrogen absorption-desorption and crystal size of the synthesized catalysts.

Catalyst	Crystallite size (nm)	Specific surface area (m^2/g)	Pore volume ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Pore diameter (nm)
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	6.27	91	0.33	12.3
TiO_2	8.34	143	0.36	7.8
$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$	9.12	127	0.37	10.3

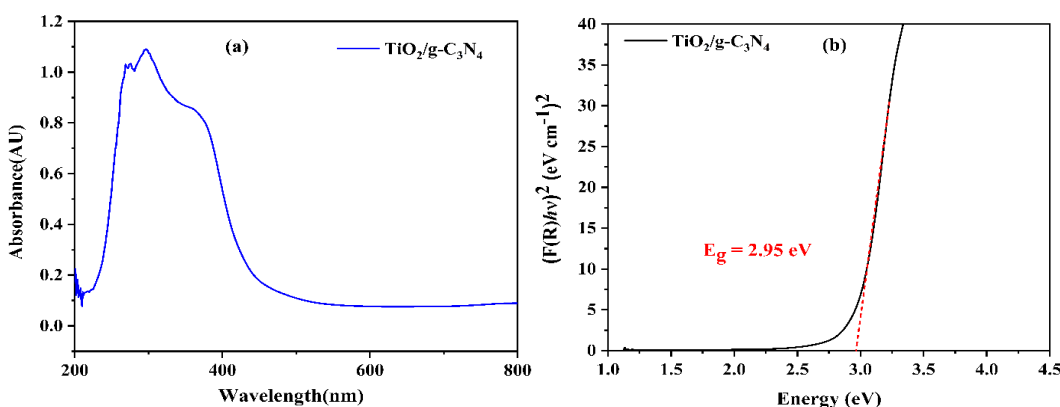


شکل ۲. تصویر FESEM از کاتالیست‌های TiO_2 ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a-c) و EDS از کامپوزیت (d).
 Figure 2. FESEM analysis of TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a-c) catalysts and EDS of composite (d).

به صورت $F(R) = (1-R)^2/2R$ تعریف می‌شود. شکاف انرژی نمونه $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، $2/95$ الکترون ولت (eV) تخمین زده شد که نشان‌دهنده کارایی فتوکاتالیست در ناحیه مرئی است. انرژی باند گپ کاتالیست $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در حدود $2/7$ eV است [۲۳].

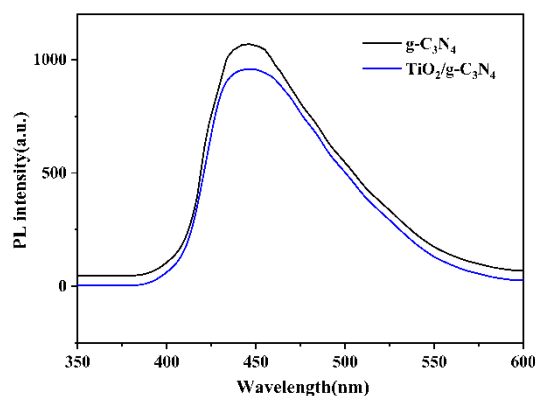
نوترکیبی حامل‌های بار را می‌توان از طیف‌های انتشار نورتابناکی (PL) بررسی کرد تا جداسازی حامل‌های بار را به‌طور غیرمستقیم منعکس کند. هرچه نوترکیب حامل‌های بار شدیدتر باشد، شدت PL بیشتر می‌شود [۲۴]. اشکال طیف انتشار فوتولومینسانس (PL) که در شکل (۴) نشان داده شده، برای هر دو $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ مشابه یکدیگر بود با این حال، شدت طیف نسبتاً پایین‌تر کامپوزیت ثابت کرد که می‌تواند به‌طور مؤثرتری حامل‌های تولیدشده با نور را جدا کند.

به‌طور کلی، جذب نوری مواد اکسید مخلوط نیمه‌هادی در تعریف فعالیت فتوکاتالیستی، عمدتاً برای تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی در نور مرئی، مهم است. میزان جذب نوری $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در طول موج‌های بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر در شکل (۳-ا) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که توانایی جذب نور در کامپوزیت در هر دو ناحیه فرابنفش و مرئی گسترش یافته است. جذب نور در محدوده مرئی ممکن است عمدتاً به دلیل ناخالصی‌های کربنی باشد که در طی فرایند شلیک^۱ وارد می‌شود، که حالت الکترونیکی عمیق‌تری را در شکاف باند حافظه فتوکاتالیستی تشکیل می‌دهد [۱۲]. با استفاده از روش تاک (tauc) و با رسم نمودار $(F(R)/h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv)، انرژی باند گپ کامپوزیت حساب شد (شکل (۳-ب)). در رابطه بالا، h ثابت پلانک و ν فرکانس تابش است. بر اساس تئوری کوبلکا-مانک^۲ تابع $F(R)$



شکل ۳. (a) طیف UV-vis، (b) نمودار کوبلکا-مانک نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Figure 4. (a) Uv-vis DRS, (b) the Kubelka-Munk pattern of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.



شکل ۴. طیف فوتولومینسانس فتوکاتالیست‌های $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

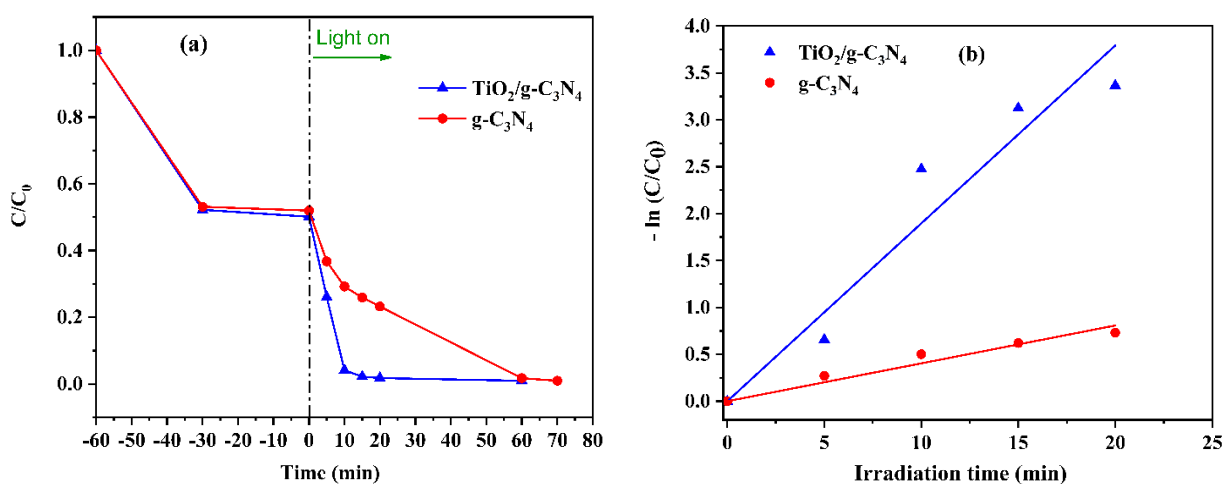
Figure 4. Photoluminescence spectrum of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts.

۲-۳ فعالیت فتوکاتالیستی

$(R^2=0/9835)$ و $0/403 \text{ min}^{-1}$ و $(R^2=0/9753)0/1196 \text{ min}^{-1}$ پیروی می‌کنند. شکل (۵-b). فعالیت فتوکاتالیستی بالای $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ را می‌توان به ایجاد پیوند ناهمگون^۱ در نانو کامپوزیت، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و باز ترکیبی کمتر جفت الکترون-حفره نسبت به $\text{g-C}_3\text{N}_4$ دانست.

باتوجه به این که در این تحقیق از اوره و تیتانیوم تتراکلراید برای سنتز کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ استفاده شده‌است، عملکرد فتوکاتالیستی آن برای تجزیه RhB با کامپوزیت مشابه سنتز شده از سایر پیش‌ماده‌ها مقایسه شده‌است. نتایج در جدول (۲) آورده شده‌است. یافته‌ها نشان می‌دهد که در مقایسه با سایر فتوکاتالیست‌ها، کامپوزیت سنتز شده در این تحقیق عملکرد قابل قبولی ارائه می‌دهد؛ ضمن این که باید به این نکته اشاره کرد که در سایر تحقیقات انجام شده از لامپ زنون استفاده شده که در مقایسه با لامپ تنگستن عملکرد بهتری در تخریب دارد. هم‌چنین در این تحقیق از اوره به‌عنوان پیش‌ماده استفاده شده که در مقایسه با سایر پیش‌ماده‌ها هزینه کمتر و دسترسی بیشتری دارد و از این لحاظ، فتوکاتالیست سنتز شده در این کار را به‌عنوان یک گزینه مناسب برای تجزیه RhB معرفی می‌کند.

به‌منظور بررسی عملکرد کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ بر میزان حذف آلاینده آلی و مقایسه عملکردی آن با $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، آزمون‌های جذب آلاینده مدل در محیط تاریک به مدت یک ساعت و تخریب فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی به مدت ۷۰ دقیقه در راکتور چاه غوطه‌وری انجام گرفت. این آزمون تحت شرایط محیط آزمایشگاه (دمای 25°C و فشار ۱ اتمسفر) با مقدار ۱۰۰ میلی لیتر محلول آلاینده با غلظت ۱۰ ppm به همراه ۰/۱ گرم از کاتالیست و pH برابر ۶ انجام شد. شکل (۵-a) میزان حذف رودامین ب را نشان می‌دهد. در مدت ۱ ساعت تاریکی، شرایط جذب و واجذب تعادلی در سامانه شکل می‌گیرد تا آلاینده بر روی سطح کاتالیست جذب سطحی شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود فرایند جذب برای تمام نمونه‌های فتوکاتالیستی در همان ۳۰ دقیقه ابتدایی اتفاق می‌افتد و پس از آن به تعادل می‌رسد. در ادامه منبع نور مرئی، لامپ تنگستن با قدرت ۱۵۰ وات روشن می‌شود تا فرایند تحت تابش نور ادامه یابد. داده‌ها نشان می‌دهد که کامپوزیت و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ طی مدت ۲۰ دقیقه به ترتیب قادر به حذف ۹۶/۶٪ و ۵۶٪ آلاینده رنگی است. سینتیک‌های تخریب همگی از الگوی یک رابطه خطی بین $-\ln(C/C_0)$ و زمان (t) با ثابت‌های سرعت واکنش به‌ترتیب



شکل ۵. (a) عملکرد فتوکاتالیستی کاتالیست‌های سنتز شده برای تجزیه رودامین ب، (b) سینتیک واکنش فتوکاتالیست‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Figure 5. (a) Photocatalytic performance of the as-prepared catalysts for degradation of RhB, (b) Kinetics of photocatalytic degradation of RhB using $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

جدول ۲. مقایسه عملکرد فتوکاتالیستی کامپوزیت سنتز شده در این کار با سایر تحقیقات مشابه در تجزیه رومین ب

Table 2. Comparison of the photocatalytic performance of synthesized $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and similar works for RhB degradation

Precursors	Dye concentration (mg/l)	Catalyst dosage(g/l)	Degradation (%)	k (min^{-1})	Reaction time, light source	Refs
Melamine, TTIP ^a , Guava leaves	10	0.5	96	0.0244	120, 300w Xenon lamp	[25]
Urea, P25 TiO_2	10	1	97	-	40, 300w Xenon lamp	[9]
Melamine, TPA ^b , TIPT ^c , DMF	10	0.6	92.06	-	120, 500w Xenon lamp	[14]
Melamine, Polyvinyl Pyrrolidone, TBOT ^d , acetic acid	5	1	69.3	0.0098	120, 800w Xenon lamp	[26]
Urea, TiCl_4 , NH_4Cl , H_3PO_4	10	1	96.6	0.1896 ($R^2=0.9753$)	20 min, 150 w tungsten halogen lamp	This work
Urea, TiCl_4 , NH_4Cl , H_3PO_4	30	1	96	0.0219 ($R^2=0.9968$)	90 min, 150 w tungsten halogen lamp	This work

^a Titanium (IV) tetraisopropoxide

^b Terephthalic acid

^c Titanium (IV) isopropoxide

^d Tetrabutyl orthotitanate

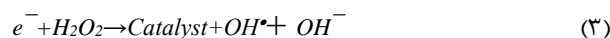
تأثیر ورود N_2 به محیط واکنش، بررسی و تأثیر نامطلوب بر عملکرد فتوکاتالیستی آشکار شد. این امر به صورت کاهش محتوای O_2 در محیط واکنش آشکار می شود که منجر به کاهش متعاقب تولید رادیکال های O_2 که برای واکنش اکسایش حیاتی هستند، می شود. میزان تزریق N_2 و O_2 به سامانه در ۲۵ میلی لیتر در دقیقه حفظ شد. از شکل (۶-ا) پیدا است که هنگامی که جریان O_2 و N_2 تزریق می شود، سرعت تخریب فتوکاتالیستی به ترتیب افزایش و کاهش پیدا می کند. به دلیل ظرفیت قابل توجه پذیرش الکترون پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، مجموعه ای از آزمایش ها با استفاده از کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با حذف اکسیژن انجام شد. هدف ارزیابی تأثیر مقادیر مختلف H_2O_2 بر تخریب فتوکاتالیستی RhB بود. برای دستیابی به این هدف، از غلظت ۳۰ میلی مولار H_2O_2 استفاده شد. همان طور که در معادلات (۲) و (۳) نشان داده شده است، H_2O_2 به عنوان یک گیرنده الکترون از باند هدایت عمل می کند، در نتیجه جداسازی بار را افزایش می دهد و رادیکال های هیدروکسیل تولید می کند.

در ادامه با توجه به نقش رایبنده های الکترون در فرایندهای فتوکاتالیستی، اثر H_2O_2 ، اکسیژن و نیتروژن در تخریب RhB به وسیله کامپوزیت سنتز شده بررسی شده است. بدین منظور، فرایند تحت شرایط محیط آزمایشگاه (دمای 25°C و فشار ۱ اتمسفر) با مقدار ۱۰۰ میلی لیتر محلول آلاینده (رودامین ب) به همراه ۰/۱ گرم از کاتالیست و $\text{pH}=6$ انجام شد.

۳-۳ مشخصه های اثر گذار

در غیاب اکسیژن (O_2) در سامانه، حفره های مثبت ایجاد شده بر روی ذرات کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با الکترون ها دوباره ترکیب می شوند که منجر به تولید گرما و در نتیجه اتلاف انرژی می شود. سامانه ای برای پذیرش الکترون ها ضروری است و اکسیژن سامانه پذیرنده، الکترون رایجی است که در فرایندهای فتوکاتالیستی به کار می رود. علاوه بر این، از تشکیل رادیکال های سوپراکسید جلوگیری می کند و منجر به تخریب بیشتر RhB می شود. در مقابل، جایگزینی اکسیژن با نیتروژن (N_2) برای کاهش تخریب RhB مشاهده شده است [۲۷].

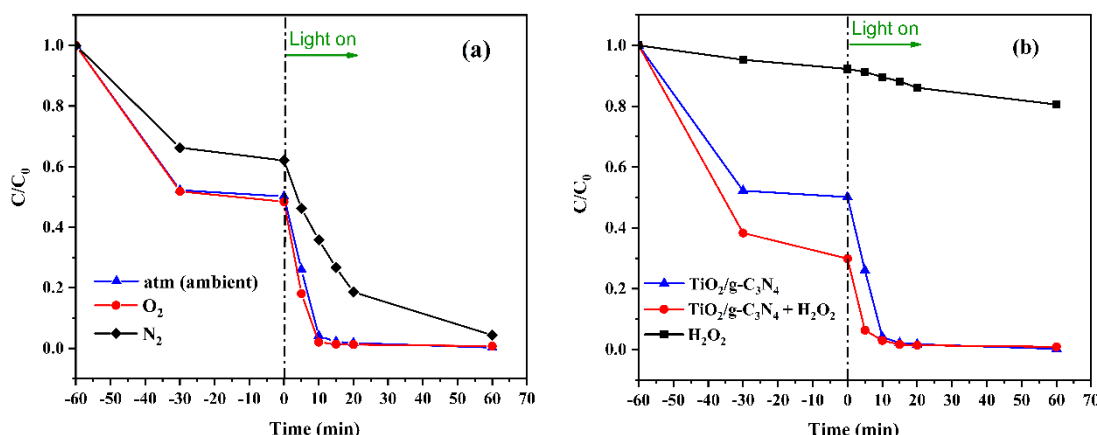
نخستین بار با پیش‌ماده‌های اوره و تیتانیوم تتراکلراید باموفقیت سنتز شد که بهبود مشخصات کامپوزیت و عملکرد فتوکاتالیستی را در پی داشت. نتایج BET و BJH، ویژگی‌های حفره‌ها و سطح مواد سنتز شده را نشان داد. حضور کربن نیتريد گرافیتی با ساختار پرک صفحه‌ای مانند در کنار تیتانیوم دی‌اکسید با ساختار کروی در کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ به وسیله نتایج XRD و FESEM اثبات شد. در مقایسه با تیتانیا، نتایج DRS نشان داد که کامپوزیت سنتز شده در این کار، جذب نور بیشتری در ناحیه مرئی نشان می‌دهد. بر اساس نتایج PL، کامپوزیت سنتز شده در این تحقیق نسبت به $\text{g-C}_3\text{N}_4$ سرعت باز ترکیب الکترون-حفره کمتری دارد. نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ فعالیت فتوکاتالیستی بسیار بالایی در مقایسه با نانوذرات $\text{g-C}_3\text{N}_4$ برای حذف رنگ رودامین ب تابش نور مرئی از خود نشان داد و قادر به حذف بیش از ۹۶٪ رنگ است که نشان‌دهنده اصلاح خواص نوری ناشی از پیوند ناهمگون، باند گپ و جدایی بهتر جفت الکترون-حفره است. نقش مثبت اکسیژن و اثر منفی نیتروژن بر عملکرد فتوکاتالیستی $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در تجزیه رودامین ب به اثبات رسید. تأثیر حضور H_2O_2 به عنوان تولیدکننده رادیکال هیدروکسیل برای اولین بار در عملکرد $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در حذف RhB بررسی شد و در نتیجه آن، کامپوزیت سنتز شده در این کار بیش از ۷۰ درصد رنگ را حذف کرد. مقایسه عملکرد فتوکاتالیستی $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ سنتز شده در این کار با کامپوزیت‌های مشابه نشان داد که کامپوزیت جدید سنتز شده در این تحقیق گزینه مناسبی برای حذف رودامین ب تحت تابش نور مرئی است.



شکل (۶-b) تأثیر حضور ۳۰ میلی‌مولار H_2O_2 در حضور کاتالیست و بدون حضور کاتالیست را نشان می‌دهد. باتوجه به نتایج نشان داده شده در شکل، حضور همزمان آب‌اکسیژنه در کنار کاتالیست در تاریکی باعث افزایش جذب بیشتر رودامین ب شده است. نتیجه نشان‌دهنده فعال‌سازی واضح H_2O_2 است که به وسیله $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ تسهیل می‌شود. پس از ۶۰ دقیقه تاریکی و ۲۰ دقیقه تابش نور مرئی، حذف رودامین ب ۹۸/۶٪، ۹۸/۶۱٪ و ۱۴٪ به ترتیب برای H_2O_2 در حضور کاتالیست، همراه با کاتالیست (بدون حضور H_2O_2) و تنها حضور H_2O_2 به دست آمد و بعد از ۶۰ دقیقه تابش و تنها در حضور H_2O_2 مقدار حذف برابر ۱۹/۵٪ شد. واکنش‌ها با مقدار کاتالیست ۱ g/L، غلظت رنگ ۱۰ ppm، ۱۰۰ میلی‌لیتر حجم محلول انجام شد. نور مرئی برای اکسایش فتوکاتالیستی هم‌افزایی آن‌ها ضروری است. هم‌چنین طبق مطالعات، پراکسید هیدروژن می‌تواند با فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ کمپلکس‌های سطحی را با حتی در غیاب نور تشکیل دهد. این تعامل می‌تواند خواص سطح فتوکاتالیست را تغییر دهد و به‌طور بالقوه بر ظرفیت جذب برای RhB تأثیر بگذارد [۶].

۴. نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت جدید $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ به‌روش تلقیح مرطوب، برای



شکل ۶. تأثیر افزودن O_2 و N_2 (a)، و آب‌اکسیژنه (b) بر فعالیت فتوکاتالیستی کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در تخریب RhB.

Figure 6. Effect of O_2 and N_2 (a), H_2O_2 (b) on photocatalytic activity $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite for RhB degradation.

- مراجع
- [1] Zeghioud, H., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A., & Bouhelassa, M. (2016). Photocatalytic reactors dedicated to the degradation of hazardous organic pollutants: kinetics, mechanistic aspects, and design—a review. *Chemical Engineering Communications*, 203(11), 1415-1431.
- [2] Kalantari, K., & Asgari, E. (2023). Synthesis of ZnO-ZnS nanocomposite and its application in photocatalytic degradation of azo dye. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 98-109, [In Persian]. doi: 10.22034/ijche.2022.361210.1236
- [3] Noormohammadi, M., Faghihi, M., & Zabihi, M. (2022). Design and synthesis of ceramic nanocomposites on modified gamma alumina substrate to remove organic contaminants from wastewater. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(121), 85-100, [In Persian]. doi: 10.22034/ijche.2021.306398.1143
- [4] Chankhanittha, T., & Nanan, S. (2021). Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin (OFL) antibiotic and Rhodamine B (RhB) dye by solvothermally grown ZnO/Bi₂MoO₆ heterojunction. *Journal of colloid and interface science*, 582, 412-427.
- [5] Chen, Q.-L., Liu, Y.-L., & Tong, L.-G. (2018). Enhanced visible light photocatalytic activity of g-C₃N₄ assisted by hydrogen peroxide. *Materials Research Express*, 5(4), 046203.
- [6] Esmaeilpour, M., Ghahramanfar, M., Noroozi Tisseh, Z., & Ghahremanzadeh, R. (2024). Evaluation of the performance of MnFe₂O₄ nanoparticles functionalized with N-Phosphonomethyl amino diacetic acid as an effective magnetic nanosorbent for the removal of Ni(II), Pb(II), V(V) ions from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 90-104, [In Persian]. doi: 10.22034/ijche.2023.361493.1242
- [7] Qiu, J., Feng, Y., Zhang, X., Zhang, X., Jia, M., & Yao, J. (2017). Facile stir-dried preparation of g-C₃N₄/TiO₂ homogeneous composites with enhanced photocatalytic activity. *Rsc Advances*, 7(18), 10668-10674.
- [8] Bao, Y., & Chen, K. (2018). Novel Z-scheme BiOBr/reduced graphene oxide/protonated g-C₃N₄ photocatalyst: synthesis, characterization, visible light photocatalytic activity and mechanism. *Applied surface science*, 437, 51-61.
- [9] Feng, S., & Li, F. (2021). Photocatalytic dyes degradation on suspended and cement paste immobilized TiO₂/g-C₃N₄ under simulated solar light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105488.
- [10] Pareek, S., & Quamara, J. K. (2018). Dielectric and optical properties of graphitic carbon nitride–titanium dioxide nanocomposite with enhanced charge separation. *Journal of materials science*, 53, 604-612.
- [11] Yang, L., Bai, X., Shi, J., Du, X., Xu, L., & Jin, P. (2019). Quasi-full-visible-light absorption by D35-TiO₂/g-C₃N₄ for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of micropollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117759.
- [12] Zhang, M., Han, N., Fei, Y., Liu, J., Xing, L., Núñez-Delgado, A., Jiang, M., & Liu, S. (2021). TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst for the purification of potassium butyl xanthate in mineral processing wastewater. *Journal of environmental management*, 297, 113311.
- [13] Monga, D., & Basu, S. (2019). Enhanced photocatalytic degradation of industrial dye by g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite: Role of shape of TiO₂. *Advanced powder technology*, 30(5), 1089-1098.
- [14] Li, P., Zhang, X., Qiu, L., Xu, X., Si, Y., Liang, T., Liu, H., Chu, J., Guo, J., & Duo, S. (2020). MOF-derived TiO₂ modified with g-C₃N₄ nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic performance. *New Journal of Chemistry*, 44(17), 6958-6964.
- [15] Chen, X., Wei, J., Hou, R., Liang, Y., Xie, Z., Zhu, Y., Zhang, X., & Wang, H. (2016). Growth of g-C₃N₄ on mesoporous TiO₂ spheres with high photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 342-350.
- [16] Zhang, T., Zhang, R., Zhang, Y., Xie, Z., Li, Y., Wu, H., Dai, F., & Liu, R. (2021). Phosphoric acid: A key role in control of structure and properties of vanadium phosphorus oxide catalysts during synthesis. *ChemistrySelect*, 6(4), 513-521.
- [17] Chidhambaram, N., & Ravichandran, K. (2017). Single step transformation of urea into metal-free g-C₃N₄ nanoflakes for visible light photocatalytic applications. *Materials letters*, 207, 44-48.
- [18] Liu, X., Li, W., Hu, R., Wei, Y., Yun, W., Nian, P., Feng, J., & Zhang, A. (2020). Synergistic degradation of acid orange 7 dye by using non-thermal plasma and g-C₃N₄/TiO₂: performance, degradation pathways and catalytic mechanism. *Chemosphere*, 249, 126093.
- [19] Ma, Y., Zhang, J., Wang, Y., Chen, Q., Feng, Z., & Sun, T. (2019). Concerted catalytic and photocatalytic degradation of organic pollutants over CuS/g-C₃N₄ catalysts under light and dark conditions. *Journal of advanced research*, 16, 135-143.
- [20] Chunyong, Z., Mingshi, L., Mohong, L., Guohua, Z., Chunzhi, Z., Yingpin, W., & Jiehong, C. (2017). Preparation of high activity TiO₂/g-C₃N₄

- photocatalysts via a facile sol-gel method with Ti (OBU) 4 as Ti source and melamine as nitrogen Source. *Rare Metal Materials and Engineering*, 46(2), 322-325.
- [21] Tan, Y., Shu, Z., Zhou, J., Li, T., Wang, W., & Zhao, Z. (2018). One-step synthesis of nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 260-268.
- [22] Pragathiswaran, C., Smitha, C., Abbubakkar, B. M., Govindhan, P., & Krishnan, N. A. (2021). Synthesis and characterization of TiO₂/ZnO-Ag nanocomposite for photocatalytic degradation of dyes and anti-microbial activity. *Materials Today: Proceedings*, 45, 3357-3364.
- [23] Cao, S., & Yu, J. (2014). g-C₃N₄-based photocatalysts for hydrogen generation. *The journal of physical chemistry letters*, 5(12), 2101-2107.
- [24] Xu, L., Yang, L., Johansson, E. M., Wang, Y., & Jin, P. (2018). Photocatalytic activity and mechanism of bisphenol a removal over TiO_{2-x}/rGO nanocomposite driven by visible light. *Chemical Engineering Journal*, 350, 1043-1055.
- [25] Madima, N., Kefeni, K. K., Mishra, S. B., & Mishra, A. K. (2022). TiO₂-modified g-C₃N₄ nanocomposite for photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution. *Heliyon*, 8(9).
- [26] Liu, H., Zhang, Z.-G., He, H.-W., Wang, X.-X., Zhang, J., Zhang, Q.-Q., Tong, Y.-F., Liu, H.-L., Ramakrishna, S., & Yan, S.-Y. (2018). One-step synthesis heterostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for rapid degradation of pollutants in utilizing visible light. *Nanomaterials*, 8(10), 842.
- [27] Zou, J. -P., Luo, S. -L., Zhang, L. -Z., Ma, J., Lei, S. -L., Zhang, L.-S., Luo, X. -B., Luo, Y., Zeng, G. -S., & Au, C.-T. (2013). One-pot solvothermal syntheses of ternary heterostructured TiO₂-Bi₂MoO₆/Bi₃64Mo0.36O6.55 controllable in terms of composition, morphology and structure: Materials of high visible-light driven photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 608-618.