



# Investigating the Photocatalytic Performance of Graphitic Carbon Nitride Synthesized in a CO<sub>2</sub> Gas Atmosphere (Case Study: Rhodamine B Dye Degradation from Aqueous Solution)

M. Bijari<sup>1</sup>, A. Shahbazi<sup>2\*</sup>, V. Vatanpour<sup>3</sup>, H. Yunesi<sup>4</sup>

1- Ph. D. Student in Environmental Sciences and Engineering, Shahid Beheshti University

2- Associate Professor of Environmental Technologies, Shahid Beheshti University

3- Professor of Applied Chemistry, Kharazmi University

4- Professor of Environmental Engineering Department, Tarbiat Modares University

Email: a\_shahbazi@sbu.ac.ir

## Abstract

This study introduced an innovative and cost-effective method to improve the quality of graphitic carbon nitride. The synthesis of graphitic carbon nitride was achieved using melamine as a precursor in a controlled CO<sub>2</sub> gas atmosphere, which represents a novel gas environment. For comparison, other samples were synthesized under common atmospheres including N<sub>2</sub> and air. The synthesized photocatalysts were characterized using XRD, SEM, FTIR, DRS-Vis-UV, and PL analyses. The photocatalysis performance of the synthesized samples was evaluated using the cationic dye Rhodamine B. The XRD pattern confirmed the successful synthesis of the samples, which was indicated by the presence of two prominent peaks corresponding to the crystal planes (100) and (002) at angles of 13.1° and 27.4°, respectively. According to DRS analysis, the samples had the following absorption edge and band gap values: G-CO<sub>2</sub> - absorption edge at 503 nm, band gap of 3.08 eV; G-N<sub>2</sub> - absorption edge at 510 nm, band gap of 3.04 eV; G-Air - absorption edge at 525 nm, band gap of 2.95 eV. The PL analysis showed that the G-CO<sub>2</sub> sample exhibited superior performance in charge carrier separation and inhibition of electron-hole recombination compared to the other samples. The experimental results showed that the G-CO<sub>2</sub> sample had significantly higher photocatalytic performance compared to the G-N<sub>2</sub> and G-Air samples. In particular, the G-CO<sub>2</sub> sample showed a two-fold increase in dye degradation efficiency compared to G-N<sub>2</sub> and an eight-fold increase compared to G-Air. Experiments were carried out to investigate the influencing parameters for the degradation of the rhodamine B dye. The G-CO<sub>2</sub> sample showed a removal efficiency of 98% for Rhodamine B dye at a concentration of 25 ppm after 5 cycles of dye degradation and recovery. Also, the results also showed that the photocatalytic removal of RhB by the G-CO<sub>2</sub> photocatalyst follows the pseudo-first-order synthesis model. The results of this research demonstrate the remarkable potential of graphitic carbon nitride synthesized with CO<sub>2</sub> atmosphere in the field of organic pollutant decomposition and water purification.

Received: 3 May 2024

Accepted: 29 August 2024

Page Number: 71-85

## Keywords:

Graphitic Carbon Nitride,  
CO<sub>2</sub> Gas Atmosphere,  
Photocatalyst Degradation,  
Rhodamine B

## Please Cite this Article Using:

Bijari, M., Shahbazi, A., Vatanpour, V., & Yunesi, H. (2025). Investigating the Photocatalytic Performance of Graphitic Carbon Nitride Synthesized in a CO<sub>2</sub> Gas Atmosphere (Case Study: Rhodamine B Dye Degradation from Aqueous Solution). *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 71-85, [In Persian].



# بررسی عملکرد فتوکاتالیستی کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده در اتمسفر گاز CO<sub>2</sub>

(مطالعه موردی: حذف رنگزای رودامین بی از محلول آبی)

مهران بیجاری<sup>۱</sup>، افسانه شهبازی<sup>۲\*</sup>، وحید وطن پور<sup>۳</sup>، حبیب‌اله یونسی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی

۲- دانشیار فناوری‌های محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی

۳- استاد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی دانشگاه خوارزمی

۴- استاد مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

پیام‌نگار: a\_shahbazi@sbu.ac.ir

## چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۴  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۸  
شماره صفحات: ۷۱ تا ۸۵

در این تحقیق، یک روش ساده و ارزان برای ارتقای کیفیت کربن نیتريد گرافیتی معرفی شده است. بدین ترتیب، کربن نیتريد گرافیتی با استفاده از پیش‌ساز ملامین تحت اتمسفر گاز CO<sub>2</sub> به‌عنوان یک اتمسفر گازی جدید سنتز شد. به‌منظور مقایسه، نمونه‌هایی تحت اتمسفرهای رایج، از جمله N<sub>2</sub> و Air سنتز شدند. ویژگی‌های فتوکاتالیست‌های سنتز شده با کمک آنالیزهای XRD، SEM، FTIR، DRS Vis-UV و PL ارزیابی شد. رنگ کاتیونی رودامین بی به‌عنوان رنگ هدف، برای تجزیه و تحلیل عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده انتخاب شد. الگوی XRD سنتز موفقیت‌آمیز نمونه‌ها را با دو پیک شاخص (۱۰۰) و (۰۰۲) به‌ترتیب در زوایای ۱۳/۱ و ۲۷/۴ درجه نشان داد. آنالیزهای BET و FESEM و تخلخل بالاتری را برای نمونه G-CO<sub>2</sub> (۵۶/۸۷ m<sup>2</sup>/g) در مقایسه با نمونه‌های G-N<sub>2</sub> (۲۰/۵۴ m<sup>2</sup>/g) و G-Air (۹/۲۳ m<sup>2</sup>/g) نشان داد. طی آنالیز DRS لبه جذب و باند گپ برای نمونه‌های G-CO<sub>2</sub>، G-N<sub>2</sub> و G-Air به‌ترتیب ۵۰۳ eV-۳۰۸، ۵۱۰ eV-۳۰۴ و ۵۲۵ eV-۲/۹۵ nm حساب شد. آنالیز PL نشان داد که نمونه G-CO<sub>2</sub> از عملکرد بهتری در جداسازی حامل‌های بار و جلوگیری از بازترکیبی الکترون-حفره‌ها نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار است. نتایج آزمایش حذف رنگ، نشان داد که عملکرد فتوکاتالیستی نمونه G-CO<sub>2</sub> دو برابر بیشتر از نمونه G-N<sub>2</sub> و ۸ برابر بیشتر از نمونه G-Air بود. آزمایش‌های مشخصه‌های تأثیرگذار بر حذف رنگ رودامین بی انجام شد. آزمایش پایداری و بازیافت‌شوندگی نشان داد که نمونه G-CO<sub>2</sub> بعد از ۵ چرخه حذف رنگ و احیاء، توانایی حذف رنگ رودامین بی با غلظت ۲۵ ppm را به‌میزان ۹۸٪ دارا است. مطالعات سنتیک تخریب رنگ نشان داد که فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ RhB با فتوکاتالیست G-CO<sub>2</sub> از مدل سنتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. یافته‌های این پژوهش نشان‌دهنده ظرفیت چشم‌گیر کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده با اتمسفر CO<sub>2</sub> در زمینه تجزیه آلاینده‌های آلی و تصفیه آب است.

## کلیدواژه‌ها:

کربن نیتريد گرافیتی،  
اتم‌سفر گاز CO<sub>2</sub>،  
تخریب فتوکاتالیستی،  
رودامین بی

\* تهران، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده علوم محیطی، گروه فناوری‌های محیط زیست

استناد به مقاله:

بیجاری، مهران، شهبازی، افسانه، وطن پور، وحید، و یونسی، حبیب‌اله. (۱۴۰۴). بررسی عملکرد فتوکاتالیستی کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده در اتمسفر گاز CO<sub>2</sub> (مطالعه موردی: حذف رنگزای رودامین بی از محلول آبی)، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۰)، ۷۱-۸۵.

با وجود فراوانی آب در کره زمین، منابع آب آشامیدنی به شدت محدود است و توزیع ناهمگونی دارد. کمتر از ۱ درصد از این منابع - که عمدتاً رودخانه‌ها، دریاچه‌های آب شیرین و آب‌های زیرزمینی را شامل می‌شود - برای مصارف انسانی مناسب است [۱]. در حالی که تقاضا برای آب آشامیدنی روبه‌افزایش است، این منابع محدود در معرض تهدید آلودگی، به‌ویژه از جانب صنایع بزرگ هم‌چون کارخانه‌های رنگ و نساجی - که از رنگ‌های آلی و مصنوعی استفاده می‌کنند - قرار دارند [۲].

رنگ‌های آلی، دسته‌ای از آلاینده‌های مضر است که از راه فاضلاب صنایع وارد منابع آبی می‌شود و سلامت محیط زیست را به شدت تهدید می‌کند. سالانه حدود ۷۰۰ هزار تن رنگ و رنگدانه آلی در جهان تولید می‌شود که ۱۰ تا ۱۵ درصد آن وارد پساب می‌شود [۳]. این رنگ‌ها به دلیل ساختار پیچیده و سمیت بالا، اغلب تجزیه‌ناپذیر است و حذف آن‌ها از پساب صنعتی به چالش بزرگی تبدیل شده است [۴]. طبق استاندارد ۱۰۵۳ مؤسسه استاندارد ایران، حد مجاز رنگ در آب آشامیدنی حداکثر ۱۵ واحد پلاتین - کبالت برای رنگ حقیقی آب (T.C.U) تعیین شده است [۵]. با توجه به پیامدهای مخرب رنگ‌های آلی بر منابع و زیست‌بوم‌های آبی، حذف آن‌ها از پساب صنایع قبل از ورود به محیط زیست امری ضروری است.

فرایندهای فتوکاتالیستی با استفاده از نور خورشید یا منابع مصنوعی، روشی امیدوارکننده و سازگار با محیط زیست برای حذف آلاینده‌ها، به‌ویژه رنگ‌ها، از پساب ارائه می‌کنند [۶]. فتوکاتالیست‌های متعددی، از جمله:  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{CdS}$ ،  $\text{ZnS}$ ،  $\text{MoO}_3$ ،  $\text{SnO}_2$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{WO}_3$  در این فرایند کاربرد دارند [۷].

باین حال، برای جذب مؤثر نور و ارتقای کارایی فتوکاتالیست در نور مرئی، توسعه فتوکاتالیست‌های دارای جذب حداکثری نور در ناحیه طیف مرئی مانند کربن نیتريد گرافیتی ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )، مهم است [۸].

قرار گرفته است [۹]. عملکرد فتوکاتالیستی  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  در نور مرئی به دلیل شکاف باندگپ  $2.7 \text{ eV}$ ، آن را به گزینه‌ای آرمانی برای استفاده از نور خورشید - که ۴۳ درصد آن را نور مرئی تشکیل می‌دهد - تبدیل می‌کند. این در حالی است که فتوکاتالیست‌های رایج، مانند  $\text{TiO}_2$  صرفاً در طیف UV فعال می‌شوند و این محدوده، فقط ۴ درصد نور خورشید را شامل می‌شود [۱۰]. سنتز  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  از راه پلیمریزاسیون حرارتی پیش‌سازهای غنی از کربن و نیتروژن مانند ملامین به سادگی انجام می‌شود [۱۱]. باین حال،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  با لک در حالت توده‌ای دارای کاستی‌هایی مانند سطح ویژه پایین، محدوده جذب نور کم و نرخ بالای بازترکیبی الکترون - حفره‌ها است که کاربرد آن را محدود می‌کند [۱۲، ۱۳]. برای غلبه بر این چالش‌ها، راه‌بردهای مختلف مهندسی شکاف باند گپ مانند تنظیم ابعاد، حساس‌سازی سطح و ساخت اتصالات ناهمسان معرفی شده است [۱۴]. فرایندهای چندمرحله‌ای، گران و گاه‌های غیر محیط‌زیستی این استراتژی‌ها، اغلب محدودیت‌هایی را برای تولید انبوه و تکرارپذیری  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  با استفاده از این روش‌ها ایجاد می‌کند. بنابراین، توسعه روش‌های ساده، کم‌هزینه و یک‌مرحله‌ای برای اصلاح  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  با لک و ارتقای کارایی فتوکاتالیستی آن، حائز اهمیت است.

یکی از آسان‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش‌های بهبود کارایی فتوکاتالیستی کربن نیتريد گرافیتی انجام تغییرات در مشخصه‌های سنتز این نانوماده است. مشخصه‌های سنتز شامل: پیش‌ماده استفاده‌شونده، دمای سنتز (۵۰۰ تا ۶۵۰ درجه)، زمان ماند، نرخ افزایش دمای کوره، نرخ جریان عبوری گاز و غیره است. اتمسفر واکنش، دیگر مشخصه مهم در سنتز است که کمتر به آن پرداخته شده است. جیمنز و همکاران، ۲۰۱۹، در پژوهشی به ترتیب از اتمسفرهای اکسیدکننده، احیاکننده و بی‌اثر، مانند: گازهای  $\text{H}_2$ ،  $\text{Air}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{N}_2$ ،  $\text{Ar}$  برای سنتز کربن نیتريد گرافیتی در تولید گاز  $\text{H}_2$  استفاده کردند. نتایج نشان داد که اتمسفر گاز  $\text{NH}_3$  می‌تواند نمونه‌های متخلخل با سطح ویژه بالا ( $32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) را تولید کند که بالاترین میزان فعالیت فتوکاتالیستی در بین نمونه‌ها را دارا بود. نمونه سنتز شده با گاز هیدروژن دارای کمترین مساحت سطح و ضعیف‌ترین عملکرد فتوکاتالیستی بود. در میان نمونه‌های سنتز شده، کمترین شکاف باندگپ متعلق به نمونه سنتز شده با اتمسفر گاز  $\text{H}_2$

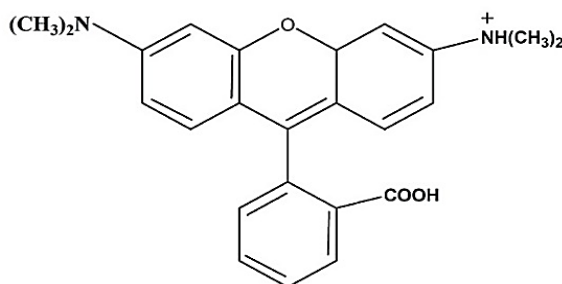
است و بیشترین شکاف باندگپ مربوط به اتمسفر گاز  $NH_3$  بود [۱۵]. در پژوهشی دیگر Madhurima و همکاران، ۲۰۲۰، از اتمسفرهای  $N_2$ ،  $Ar$  و  $Air$  برای سنتز کربن نیتريد گرافیتی به منظور حذف رنگ رودامین بی (RhB) استفاده کردند. نتایج نشان داد که بهترین عملکرد حذف رنگ RhB به میزان ۸۵ درصد در ۳۰ دقیقه تابش نور، مربوط به نمونه سنتز شده در دمای  $65^{\circ}C$  در اتمسفر  $Air$  با مساحت سطح  $42 m^2/g$  بود. نمونه‌های سنتز شده در گازهای  $N_2$  و  $Ar$  به ترتیب با مساحت سطح ویژه  $6$  و  $8 m^2/g$ ، دارای عملکرد ۴۰ و ۶۰ درصدی برای حذف رنگ RhB در ۳۰ دقیقه تابش نور بود [۱۶].

نوآوری مطالعه حاضر بررسی تأثیر استفاده از اتمسفر گاز  $CO_2$  به عنوان یک اتمسفر جدید و مقایسه آن با اتمسفرهای رایج، مانند  $N_2$ ،  $Air$  برای افزایش عملکرد فتوکاتالیستی کربن نیتريد گرافیتی در حذف رنگ RhB به عنوان یک آلاینده محیط زیست از محلول آبی است. در این راستا، تأثیر مشخصه‌هایی از قبیل: pH محلول، دوز فتوکاتالیست، غلظت رنگ، دما و زمان تماس، مطالعه شد. علاوه بر این مطالعات سنتی و همچنین کارایی فتوکاتالیست پس از چندین چرخه استفاده بررسی شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲-۱ مواد

پودر ملامین ( $C_3H_6N_6$ ) به عنوان پیش‌ساز سنتز کربن نیتريد گرافیتی از شرکت مرک (Merck) خریداری شد. رنگ رودامین بی با نام اختصاری RhB، وزن مولکولی  $472/02 g/mol$  و ساختار مولکولی خطی  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  از شرکت سیگما<sup>۱</sup> خریداری شد. ساختار مولکولی رنگ RhB در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار مولکولی رنگ رودامین بی (RhB).

Figure 1. Molecular structure of Rhodamine B (RhB).

1. Sigma-Aldrich

## ۲-۲ تجهیزات دستگاهی

به منظور بررسی تشکیل فازهای بلوری در نانومواد سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. به منظور تجزیه و تحلیل مساحت سطح ویژه و تخلخل فتوکاتالیست‌ها از آنالیز BET استفاده شد. ریخت‌شناسی سطح فتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل TESCAN S8000G بررسی شد. برای تعیین ساختار شیمیایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریۀ فروسرخ (FTIR) در محدوده  $4000-400 cm^{-1}$  استفاده شد. برای بررسی خواص نوری فتوکاتالیست‌ها از آنالیز طیف‌سنجی بازتابش انتشاری فرابنفش- مرئی (UV-vis DRS) استفاده شد. لبه جذب نور و باند گپ فتوکاتالیست‌ها با این آنالیز مشخص می‌شود [۱۷]. بازدهی جداسازی و انتقال جفت الکترون-حفره تولید شده با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی فتولومینسانس (PL) بررسی شد. برای تعیین غلظت و راندمان حذف رنگ RhB از محلول آبی از دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis مدل DR6000 ساخت شرکت HACH استفاده شد.

## ۲-۳ سنتز فتوکاتالیست

به منظور سنتز کربن نیتريد گرافیتی در اتمسفرهای مختلف، ابتدا ۱۰ گرم از پودر ملامین به هر قایقک آلومینا با ابعاد  $15 \times 3 \times 3 cm$  منتقل شد. سپس، قایقک‌ها به صورت جداگانه در کوره لوله‌ای در دمای  $550^{\circ}C$  به مدت ۳ ساعت با نرخ افزایش دمای  $5^{\circ}C/min$  تحت اتمسفرهای  $Air$ ،  $N_2$  و  $CO_2$  با نرخ جریان یکسان حرارت داده شد. پس از خنک شدن کوره تا دمای اتاق پودرهای حاصل که کربن نیتريد گرافیتی است، به ترتیب با نام‌های  $G-Air$ ،  $G-N_2$ ،  $G-CO_2$  نام‌گذاری شد.

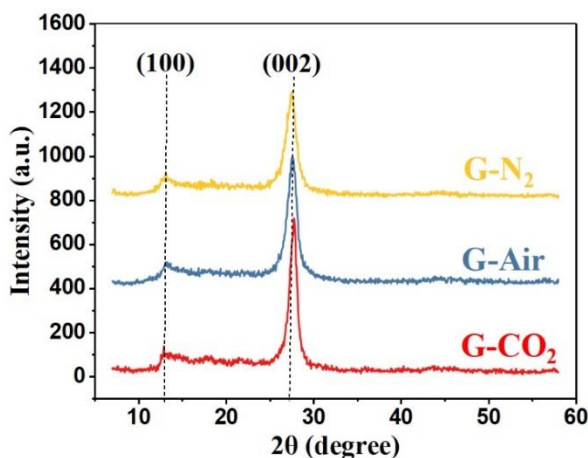
## ۲-۴ آزمایش‌های حذف رنگ

برای تعیین کارایی فتوکاتالیستی نانومواد سنتز شده تحت اتمسفرهای مختلف آزمایش حذف رنگ RhB از محلول آبی تحت شرایط یکسان طراحی شد. به منظور بررسی میزان حذف رنگ‌زای RhB، ابتدا جذب رنگ RhB با استفاده از دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis در بازه  $400-700$  نانومتر اسکن و طول موج  $553 nm$

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ تعیین مشخصات نانومواد

الگوهای XRD نمونه‌های کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده در شکل (۲) دو پیک شاخص (۱۰۰) و (۰۰۲) را به ترتیب در زوایای ۱۳/۱ و ۲۷/۴ درجه نشان می‌دهد که بیانگر فاز هگزآگونال  $g-C_3N_4$  است و به ترتیب مربوط به انباشتگی ساختاری درون صفحه‌ای واحدهای هپتازین و انباشتگی صفحات روی یکدیگر حاصل از سامانه‌های آروماتیک مزدوج است که تأییدی بر سنتز موفقیت آمیز نمونه‌های  $g-C_3N_4$  است و با نتایج سایر محققان مطابقت دارد (JCPDS 87-1526) [۱۸]. شدت پیک بالا نشان‌دهنده درجه تبلور کربن نیتريد گرافیتی سنتز شده در اتمسفر گاز  $CO_2$  دارای شدت پیک بالاتری در زاویه ۲۷/۴ درجه، نسبت به سایر نمونه‌ها است که نشان‌دهنده درجه تبلور بالاتر و پایداری بالاتر این نمونه است. همچنین، زاویه پراش از ۲۷/۴ درجه در نمونه سنتز شده با اتمسفر  $N_2$  به ۲۷/۸ درجه در نمونه سنتز شده با اتمسفر  $CO_2$  افزایش یافته است که بیانگر افزایش پایداری ساختار بلوری نمونه سنتز شده در اتمسفر  $CO_2$  است [۱۹].



شکل ۲. الگوی XRD فتوکاتالیست‌های سنتز شده.

Figure 2. XRD pattern of synthesized photocatalysts.

به منظور بررسی شیمی سطح نمونه‌های سنتز شده، آنالیز FTIR در گستره طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ نانومتر انجام شد که در شکل (۳) نشان داده شده است. باندهای جذب وسیع در محدوده  $3000-3400\text{ cm}^{-1}$  ممکن است مربوط به آمین‌های اولیه و ثانویه و

به عنوان طول موج بیشینه ( $\lambda_{max}$ ) تعیین شد. برای آزمایش حذف رنگ، از ۵۰ ml محلول رنگی RhB با غلظت ۲۵ mg/l و ۰/۳ g/l دوز فتوکاتالیست در pH طبیعی رنگ و ۲ ساعت زمان تابش نور استفاده شد. منبع نور مورد استفاده در این مطالعه، لامپ LED با قدرت ۵۰ وات ساخت شرکت گلنور با مدل آریو ۱ بود. فرایند حذف فتوکاتالیستی در دو فاز انجام شد که عبارت است از فاز تعادل جذب-دفع و فاز واکنش. در فاز اول مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در حضور فتوکاتالیست‌ها در تاریکی به هم زده می‌شود تا به تعادل جذب-دفع دست یابد و در فاز بعد، به مدت ۲ ساعت تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرد. در بازه‌های زمانی مناسب از مخلوط واکنش نمونه‌گیری شد و بعد از جداسازی فتوکاتالیست با دستگاه سانتریفیوژ، میزان حذف رنگ RhB به کمک دستگاه طیف‌نورسنج در طول موج ۵۵۳ nm و طبق رابطه (۱) حساب شد. در این رابطه  $C_i$  مقدار اولیه رنگ در هر میلی‌لیتر و  $C_f$  مقدار نهایی رنگ در هر میلی‌لیتر در زمان مورد نظر است.

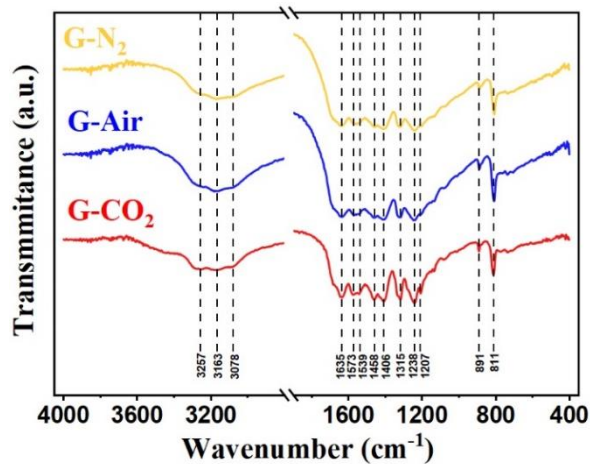
$$\frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

پس از تعیین بهترین فتوکاتالیست سنتز شده با بالاترین کارایی فتوکاتالیستی در میان نمونه‌ها، طی آزمایش‌های تجربی، مشخصه‌های حذف رنگ مانند pH محلول رنگ، غلظت رنگ، دوز فتوکاتالیست، دمای رنگ برای بهترین فتوکاتالیست سنتز شده بهینه شد. پس از انجام آزمایش‌های حذف فتوکاتالیستی و تعیین شرایط بهینه، قابلیت استفاده مجدد و پایداری فتوکاتالیست بررسی می‌شود. بدین منظور، فتوکاتالیست بهینه طی ۵ چرخه متوالی با رنگ RhB در تماس قرار می‌گیرد و پس از هر چرخه از راه سانتریفیوژ از محلول واکنش جدا و در آن در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۵ ساعت خشک می‌شود. سپس، از نو با غلظت مشخصی از رنگ RhB شارژی می‌شود. میزان تغییر در مقدار حذف رنگ بین چرخه اول تا پنجم نشان‌دهنده قابلیت پایداری و بازاستفاده از فتوکاتالیست سنتز شده است. همچنین، به منظور بررسی سنتتیک واکنش حذف رنگ RhB به وسیله فتوکاتالیست بهینه شده، دیتاهای آزمایش حذف رنگ RhB با مدل‌های سنتتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مطابقت داده می‌شود.

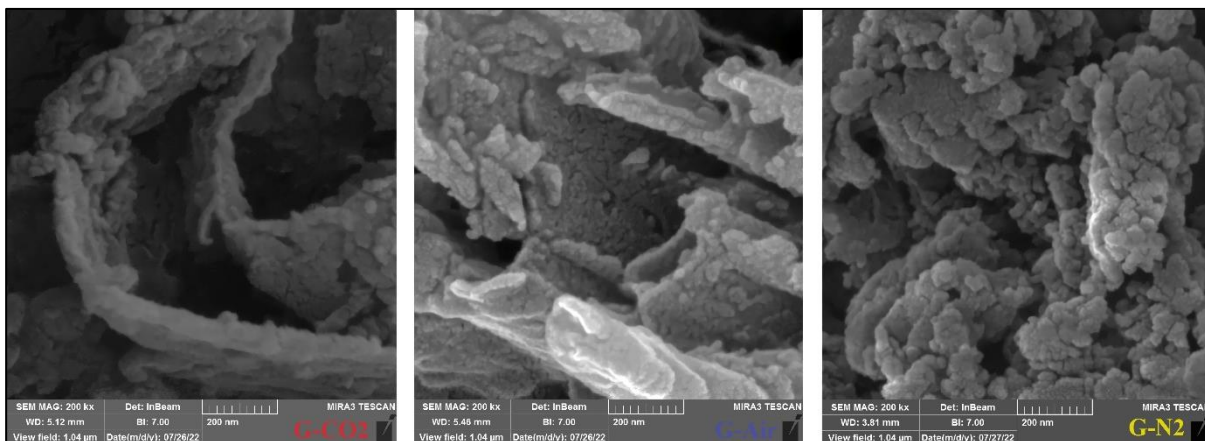
ریختمان سطح نمونه‌های سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی شد. چنان‌که در شکل (۴) پیدا است، نمونه G-CO<sub>2</sub> دارای تخلخل بالاتر و لایه‌برداری بهتر نسبت به سایر نمونه‌ها است. ضخامت صفحات در تصویر FE-SEM نمونه G-CO<sub>2</sub> ۷۰ نانومتر است.

نتایج اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه در فتوکاتالیست‌های سنتز شده با ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز نیتروژن و توزیع اندازه منافذ (BJH) در شکل ((۵-a) و جدول (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ((۵-a) نشان پیدا است، ایزوترم‌های جذب و واجذب هر سه نمونه از نوع IV (طبقه‌بندی BDDT) تبعیت می‌کنند که نشان می‌دهد مزوپورها در نمونه‌های سنتز شده، وجود دارند. مطابق جدول (۱)، مساحت سطح ویژه در نمونه سنتز شده در اتمسفر CO<sub>2</sub>، ۵۶/۸۷ m<sup>2</sup>/g حساب شده که بسیار بیشتر از مساحت سطح ویژه نمونه‌های G-Air و G-N<sub>2</sub> است. علاوه بر این، حلقه هیستریس نمونه G-CO<sub>2</sub> در ناحیه فشار نسبی پایین‌تر تغییر می‌کند و ناحیه حلقه هیستریس در مقایسه با سایر نمونه‌ها بزرگ‌تر است، که نشان‌دهنده مزوپورهای بزرگ‌شده در نمونه G-CO<sub>2</sub> است. در نمودار BJH (شکل ((۵-a) تفاوت در توزیع اندازه منافذ در نمونه G-CO<sub>2</sub> نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داده شده است که بیانگر حجم منافذ بالا در نمونه G-CO<sub>2</sub> به میزان ۰/۱۰۰۳ cm<sup>3</sup>/g در مقایسه با نمونه‌های G-Air و G-N<sub>2</sub> که به ترتیب دارای ۰/۰۳۶۷ و ۰/۰۲۰۳ سانتی‌متر مکعب بر گرم هستند. افزایش مساحت سطح و حجم منافذ می‌تواند باعث افزایش جایگاه‌های فعال فتوکاتالیست برای جذب نور و متعاقباً افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها شود [۲۳].

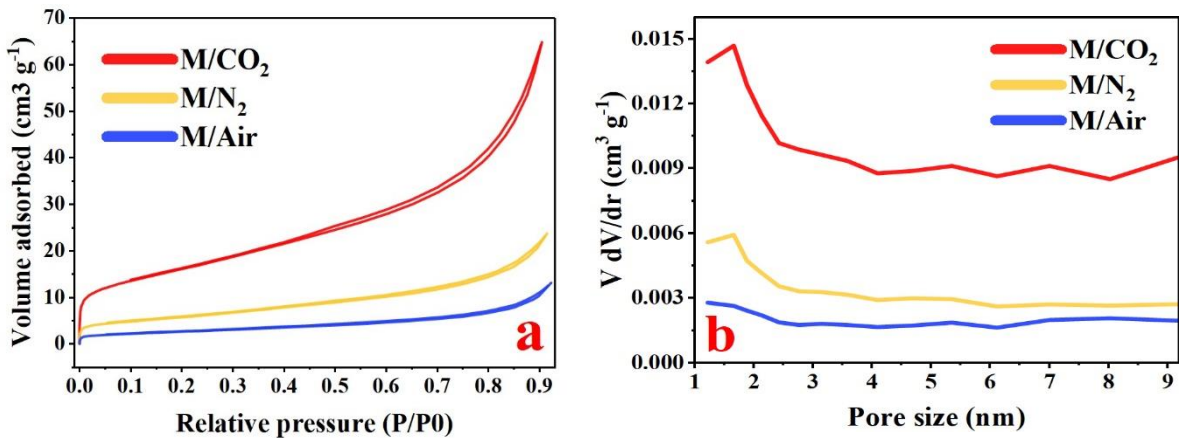
گروه هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>) مولکول‌های آب باشد [۲۰]. باندهای جذب در محدوده ۱۶۵۰-۱۲۰۰ cm<sup>-1</sup> ارتعاشات کششی هتروسیکل‌های N-C را نشان می‌دهد. در این محدوده، باندهای جذب در طول موج‌های ۱۶۳۵، ۱۴۵۸، ۱۳۱۵ و ۱۲۳۸ ارتعاش کششی هتروسیکل‌های هیتازین (C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>) نسبت داده می‌شود و باند جذب در طول موج ۱۴۰۶ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به ارتعاش کششی حلقه تری‌آزین (C<sub>3</sub>N) مرتبط است [۲۱]. باندهای جذب موجود در ناحیه COO- است [۲۲]. باندهای مشخصه موجود در ۸۹۱ و ۸۱۱ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مرتبط با حلقه تری-اس-تری‌آزین و حالت تغییر شکل یافته گروه N-H است [۲۱].



شکل ۳. الگوی FTIR فتوکاتالیست‌های سنتز شده.  
Figure 3. FTIR pattern of synthesized photocatalysts.



شکل ۴. تصاویر FE-SEM فتوکاتالیست‌های سنتز شده.  
Figure 4. FE-SEM images of synthesized photocatalysts.



شکل ۵. (a) نمودار ایزوترم‌های جذب-وا جذب گاز نیتروژن فتوکاتالیست‌ها و (b) منحنی توزیع اندازه منافذ.

Figure 5. (a)  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of photocatalysts and (b) the corresponding pore-size distribution curves.

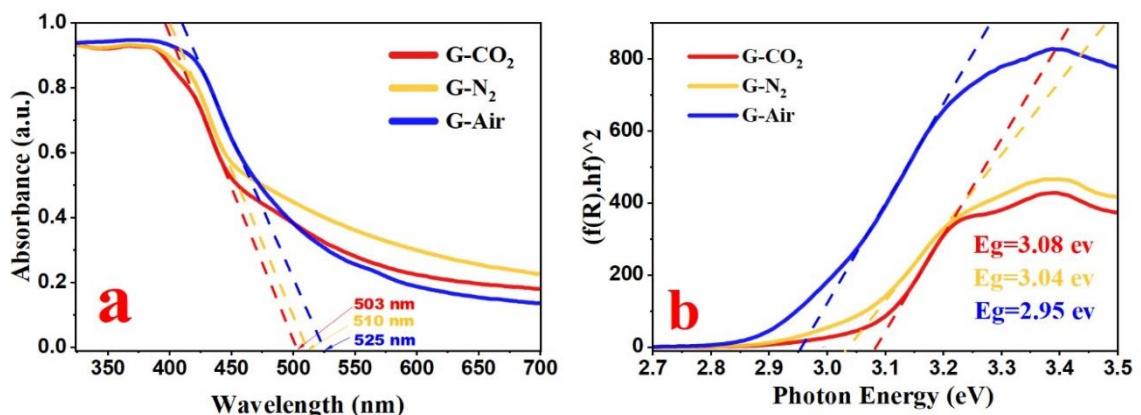
جدول ۱. مساحت سطح ویژه و تخلخل فتوکاتالیست‌های سنتز شده.

Table 1. Specific surface areas and porosity of synthesized photocatalysts.

Samples	Specific surface area		Total pore volume		Average pore diameter
	$(m^2/g)$		$(cm^3/g)$		
G-CO <sub>2</sub>	56.87		0.1003		7.055
G-N <sub>2</sub>	20.54		0.0367		7.155
G-Air	9.23		0.0203		8.817

است [۲۴]. لذا، انرژی باندگپ فتوکاتالیست‌های سنتز شده بررسی شد (شکل ۶-b). در این تحقیق، از معادله کوبلکا-مونک<sup>۱</sup> برای محاسبه انرژی باندگپ استفاده شد. نتایج نشان داد که نمونه G-Air با انرژی باندگپ به مقدار ۲/۹۵ eV دارای کمترین انرژی باندگپ و نمونه G-CO<sub>2</sub> با انرژی باندگپ به مقدار ۳/۰۸ eV دارای بیشترین مقدار انرژی باندگپ در میان نمونه‌های سنتز شده است.

ویژگی‌های نوری و توانایی جذب نور نمونه‌های سنتز شده از راه آنالیز DRS تعیین شد. نتایج آنالیز، برای فتوکاتالیست‌های سنتز شده در شکل (۶) نشان داده شده است. مطابق شکل (۶-a)، همه نمونه‌ها قابلیت جذب نور را در محدوده نور مرئی دارند. یکی از معیارهای مناسب و مهم که برای مطالعه تشکیل جفت‌های الکترون-حفره<sup>۲</sup> القاشده با نور و انتقال آن‌ها استفاده می‌شود، انرژی باندگپ



شکل ۶. (a) طیف جذبی UV-visible فتوکاتالیست‌های سنتز شده، (b) نمودار کوبلکا-مونک نمونه‌ها.

Figure 6. (a) UV-visible absorption spectrum of the synthesized photocatalysts, (b) Kubelka-Munk diagram of the samples.

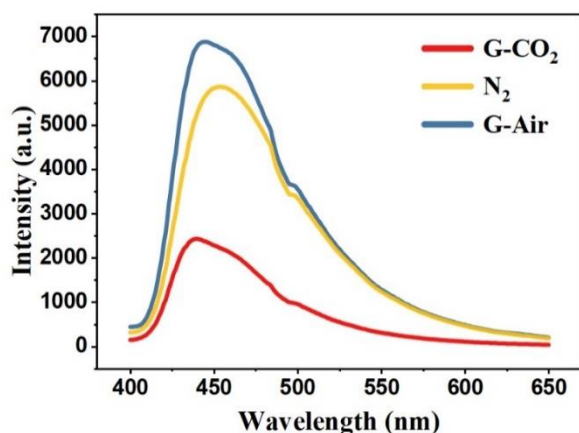
1. Kubelka-Munk

اتمسفرهای مختلف نشان می‌دهد. مطابق شکل (۸)، عملکرد فتوکاتالیستی نمونه سنتز شده تحت اتمسفر CO<sub>2</sub> (G-CO<sub>2</sub>) دوبرابر بیشتر از نمونه سنتز شده تحت اتمسفر N<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) و ۸ برابر بیشتر از نمونه سنتز شده تحت اتمسفر Air (G-Air) بود. نتایج نشان داد که استفاده از اتمسفر CO<sub>2</sub> برای سنتز کربن نیترید گرافیتی به‌طور چشم‌گیری بر افزایش عملکرد فتوکاتالیستی این نیمه‌هادی تأثیرگذار است. افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نمونه سنتز شده در اتمسفر CO<sub>2</sub> نسبت به سایر نمونه‌ها را می‌توان با مساحت سطح ویژه بالای این نمونه که افزایش جایگاه‌های فعال جذب نور را در پی دارد و همچنین، با ارتقای بازده جداسازی بارها و انتقال الکترون حفره‌ها در این نمونه که باعث جلوگیری از بازترکیبی الکترون حفره‌ها می‌شود، مرتبط دانست.

بازده جداسازی و انتقال جفت الکترون - حفره تولید شده از نور، نقش اساسی در بهبود عملکرد نیمه‌هادی‌ها بازی می‌کند. بدین منظور، طیف فتولومینسانس (PL) برای نمونه‌های سنتز شده بررسی شد (شکل (۷)). مطابق شکل (۷)، نمونه G-CO<sub>2</sub> دارای کمترین میزان نرخ بازترکیبی بارها در میان نمونه‌های سنتز شده بود. نرخ پایین بازترکیبی بارها در فتوکاتالیست‌ها موجب افزایش راندمان جداسازی بار و در نهایت، ارتقای عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها می‌شود [۲۵].

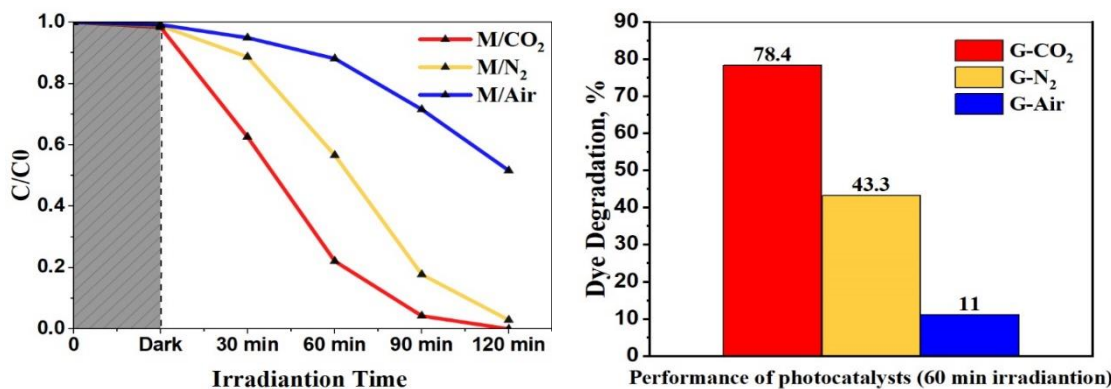
### ۲-۲ نتایج حذف رنگ

به‌منظور مقایسه عمل کرد فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده آزمایش حذف رنگ RhB در شرایط ثابت طراحی شد. شکل (۸)، نتایج حذف رنگ را با استفاده از فتوکاتالیست‌های سنتز شده در



شکل ۷. طیف فتولومینسانس (PL) فتوکاتالیست‌های سنتز شده.

Figure 6. Photoluminescence (PL) spectrum of the synthesized photocatalysts.



شکل ۸. نتایج آزمایش حذف رنگ RhB با استفاده از فتوکاتالیست‌های سنتز شده در شرایط یکسان (pH محلول رنگ برابر ۴، غلظت رنگ ۲۵ ppm، دوز فتوکاتالیست ۰/۳g/l، منبع نور لامپ ۵۰W LED).

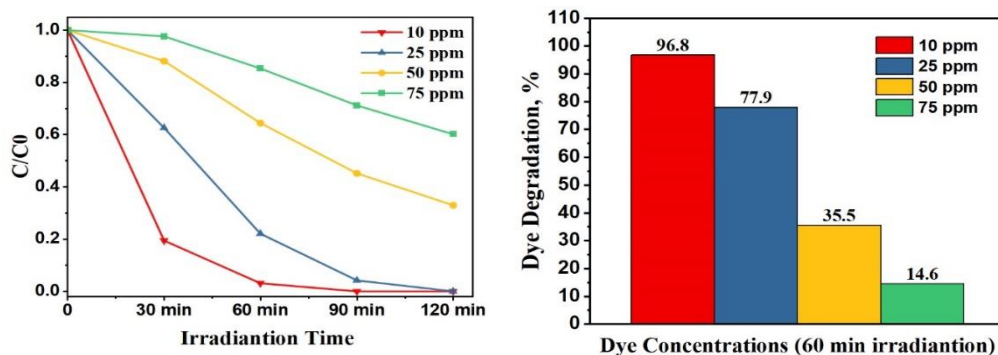
Figure 8. The results of rhodamine B dye degradation with synthesized photocatalysts under the same conditions (Dye concentration 25 ppm, pH =4, photocatalyst dosage 0.3 g/l, light source 50 watt LED lamp).

قراری گیرند [۲۶]. در این تحقیق، غلظت رنگ ۲۵ ppm به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد، چراکه در غلظت‌های بالاتر از آن عملکرد فتوکاتالیستی نمونه سنتز شده کاهش می‌یابد.

نتایج آزمایش تأثیر دوز فتوکاتالیست در شکل (۱۰)، نشان داده شده است. بدین منظور، مقادیر مختلف G-CO<sub>2</sub> مطابق شکل (۱۰) استفاده شد. نتایج نشان داد که راندمان حذف رنگ با مقدار دوز فتوکاتالیست نسبت مستقیم دارد. از این رو، با کاهش مقدار فتوکاتالیست از ۰/۴ g/l به ۰/۱ g/l راندمان حذف رنگ از ۱۰۰٪ به ۷۵٪ کاهش می‌یابد. کاهش راندمان حذف رنگ در اثر کاهش دوز فتوکاتالیست را می‌توان به کاهش جایگاه‌های فعال جذب نور در نتیجه کاهش دوز فتوکاتالیست مرتبط دانست. با در نظر گرفتن راندمان حذف قابل قبول ۷۵ درصدی برای دوز ۰/۱ گرم بر لیتر، این مقدار به عنوان دوز بهینه برای مشخصه‌های بعدی در نظر گرفته شد.

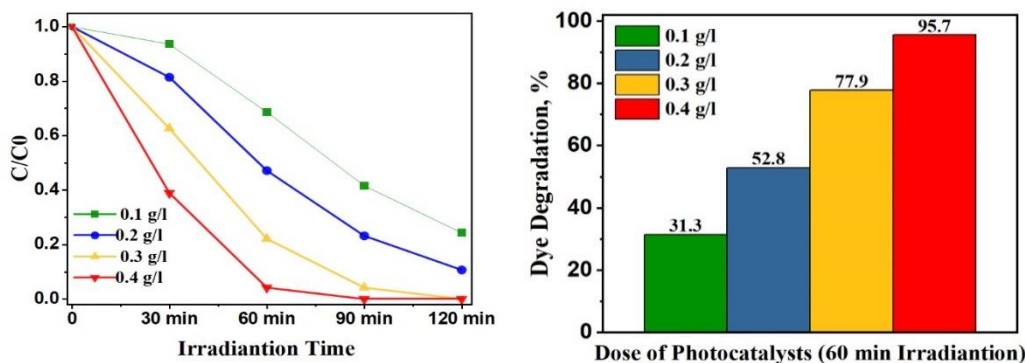
### ۳-۳ تأثیر مشخصه‌های مختلف بر تخریب رنگ‌زای RhB

به منظور بررسی مشخصه‌های مؤثر بر تخریب رنگ RhB با کربن نیترید گرافیتی مشخصه‌های مختلف، از قبیل pH، دوز فتوکاتالیست، غلظت محلول رنگ و دمای رنگ بررسی شد. در این آزمایش‌ها از نمونه سنتز شده تحت اتمسفر CO<sub>2</sub> به عنوان فتوکاتالیست بهینه در این تحقیق استفاده شد. نتایج حذف رنگ RhB با غلظت‌های مختلف در شکل (۹) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که میزان تخریب رنگ RhB به وسیله فتوکاتالیست به شدت به غلظت محلول رنگ وابسته است. از این رو، با افزایش غلظت رنگ سرعت تخریب رنگ RhB کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان با جذب مقدار زیادی مولکول رنگ بر روی سطح فتوکاتالیست و بی‌اثر شدن جایگاه‌های فعال جذب نور و اصطلاحاً مسموم شدن سطح فتوکاتالیست مرتبط دانست. هم‌چنین، در حضور غلظت بالای رنگ، پرتوهای نور هم با کیفیت پایین‌تری در دسترس فتوکاتالیست



شکل ۹. نتایج آزمایش تأثیر غلظت اولیه رنگ RhB بر میزان تخریب این رنگ با استفاده از فتوکاتالیست‌های سنتز شده (pH محلول رنگ برابر ۴، دوز فتوکاتالیست ۰/۳ g/l، منبع نور لامپ ۵۰ W LED).

Figure 9. The results of the effect of the initial concentration of Rhodamine B dye on the degradation rate of this dye using synthesized photocatalysts (pH = 4, photocatalyst dose 0.3 g/l, light source of 50 watt LED lamp).



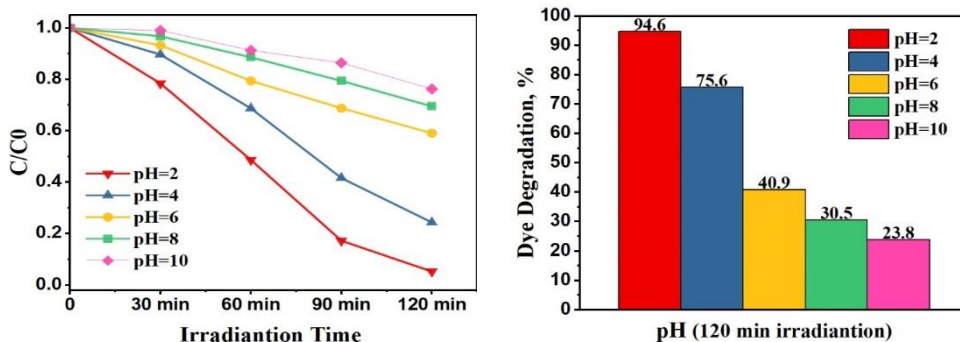
شکل ۱۰. نتایج تأثیر دوز فتوکاتالیست بر میزان تخریب رنگ RhB (pH محلول رنگ برابر ۴، غلظت رنگ ۲۵ ppm، منبع نور لامپ ۵۰ W LED).

Figure 10. The results of the photocatalyst dosage effect on the photocatalytic degradation rate of Rhodamine B dye (pH = 4, dye concentration 25 ppm, light source of 50 watt LED lamp).

بررسی شده است. مطابق شکل، میزان حذف رنگ با افزایش دمای رنگ رابطه مستقیم دارد. نتایج نشان داد که با افزایش دما از ۱۵ تا بالاتر از ۳۵ درجه میزان حذف رنگ حداقل ۳۰ درصد بیشتر می شود. این نتایج، با مطالعات سایر محققان مبنی بر افزایش ۳۰ تا ۳۶ درصدی میزان حذف رنگ در پی افزایش دمای محلول رنگ، مطابقت دارد. افزایش دما، نیروهای محرک ترمودینامیکی بین مولکولی را افزایش می دهد که این عامل خود قوی تر می شود و می تواند با تسریع تولید رادیکال های آزاد، واکنش های بین رادیکال های آزاد و آلاینده ها را افزایش دهد. به ویژه در مورد کربن نیترید گرافیتی افزایش دمای محلول رنگ موجب افزایش نرخ تولید رادیکال های آزاد ( $\text{O}_2^{\bullet}$ ) می شود، ولی نوترکیبی الکترون حفره ها نیز افزایش می یابد. همین امر، موجب افزایش کمتر مقدار حذف رنگ در اثر افزایش دما در کربن نیترید گرافیتی نسبت به سایر نیمه هادی ها همچون  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  است [۲۹].

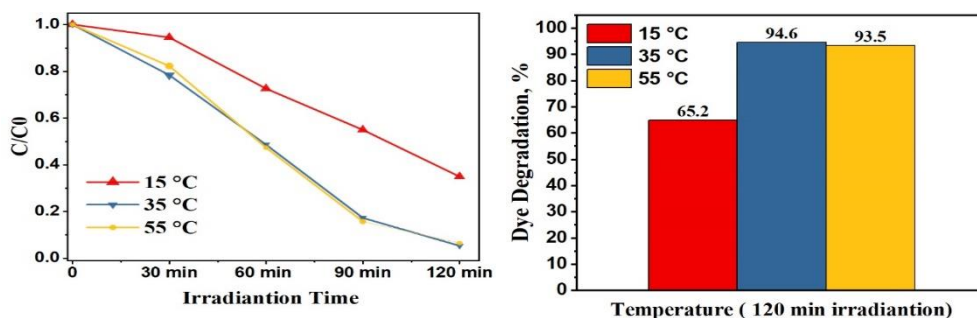
در شکل (۱۱)، نتایج آزمایش تخریب رنگ RhB در pH های مختلف نشان داده شده است. مطابق شکل حذف رنگ RhB به وسیله کربن نیترید گرافیتی با افزایش مقدار pH نسبت عکس دارد. در این تحقیق، بیشترین مقدار حذف در pH برابر ۲ و کمترین میزان حذف رنگ RhB در pH برابر ۱۰ گزارش شد. افزایش تخریب رنگ RhB در محیط اسیدی را می توان به تغییر بار سطحی فتوکاتالیست سنتز شده نسبت داد. طبق مطالعات پیشین، نقطه بار صفر (pzc) کربن نیترید گرافیتی pH=۴/۲ است [۲۷]. از این رو، انتظار می رود که در pH های بالاتر از این مقدار سطح فتوکاتالیست دارای بار منفی و بالعکس در pH های پایین تر دارای بار مثبت شود. بدین ترتیب با کاهش pH در محیط اسیدی، فتوکاتالیست ها می توانند پروتونه شوند و به عنوان یک اسید، با گروه های آمین بازی در رنگ RhB واکنش دهند و بنابراین، تجزیه نوری RhB به وسیله فتوکاتالیست ها در مقادیر pH زیر ۴ بسیار بهتر انجام شد [۲۸].

در شکل (۱۲)، تأثیر دمای محلول رنگ بر میزان تخریب رنگ RhB



شکل ۱۱. تأثیر اولیه pH رنگ بر میزان تخریب فتوکاتالیستی رنگ RhB (غلظت رنگ 25ppm، دوز فتوکاتالیست، 0.3g/l، منبع نور لامپ ۵۰ W LED).

Figure 11. The effect of the initial pH of the dye on the photocatalytic degradation rate of Rhodamine B dye (dye concentration 25ppm, photocatalyst dose 0.3g/l, light source of 50 watt LED lamp).



شکل ۱۲. تأثیر دمای محلول رنگ بر میزان تخریب فتوکاتالیستی رنگ RhB (غلظت رنگ 25ppm، دوز فتوکاتالیست، 0.1 g/l، منبع نور لامپ ۵۰ W LED).

Figure 12. The effect of the temperature of the dye solution on the photocatalytic degradation of Rhodamine B dye (25ppm dye concentration, 0.1 g/l photocatalyst dose, 50-watt LED light source).

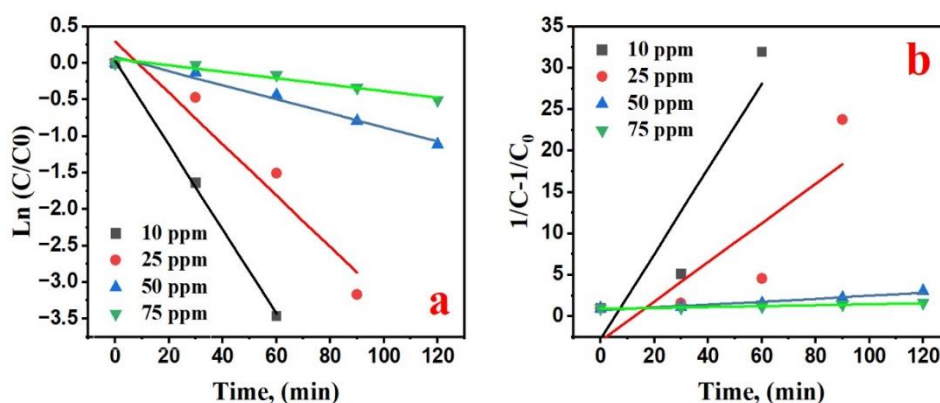
### ۴-۳ مطالعات سینتیکی

مطالعات سینتیک فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ RhB با شرایط عملیاتی یکسان (pH محلول رنگ برابر ۴، دوز فتوکاتالیست ۰/۳ g/l، منبع نور لامپ LED ۵۰ وات و زمان تابش ۱۲۰ دقیقه) در شکل (۱۳) و جدول (۲) بررسی شده است. در مدل شبه مرتبه یک،  $\ln(C_0/C)$  بر حسب زمان رسم شده است که شیب نمودار بیانگر ثابت سرعت شبه مرتبه اول ( $K_1$ ) است (شکل (۱۳)-a). در معادله شبه مرتبه دوم ( $1/[C]-1/[C_0]$ ) نیز بر حسب زمان رسم شده است که شیب نمودار مشخص کننده ثابت شبه مرتبه دوم ( $K_2$ ) است (شکل (۱۳)-b). مطابق شکل (شکل (۱۳)-a) و جدول (۲)، مدل شبه مرتبه اول همبستگی بهتری با دیتاهای تجربی در همه غلظت‌ها نشان داد که بیانگر آن است که سینتیک فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ RhB از مدل شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. تجزیه و تحلیل سینتیکی نشان داد که با کاهش غلظت رنگ، ثابت

سرعت واکنش افزایش می‌یابد که با پژوهش‌های قبلی مرتبط با حذف رنگ RhB با کربن نیتريد گرافیتی، مطابقت دارد [۳۰].

### ۳-۵ قابلیت بازیافت و پایداری

یکی از مهم‌ترین شاخص‌ها در زمینه کارایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده، بازیافت پذیری تخریب نوری و پایداری آن‌ها است که در این تحقیق بررسی شد. نتایج بررسی نرخ بازیافت پذیری و پایداری فتوکاتالیست بهینه سنتز شده در این مطالعه ( $G-CO_2$ ) در شکل (۱۴) نشان داده شده است. مطابق شکل (۱۳)، نمونه  $G-CO_2$  پس از ۵ چرخه حذف و احیاء، رنگ RhB را به میزان ۹۸ درصد حذف کرد. بدین ترتیب، می‌توان بیان داشت که فتوکاتالیست سنتز شده توانایی بازیافت پذیری دارد و از پایداری بالایی برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی برخوردار است.



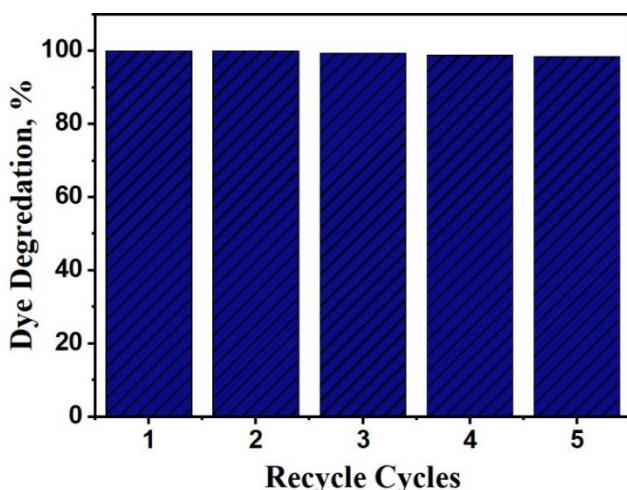
شکل ۱۳. مطالعات سینتیکی نمونه  $G-CO_2$  در تخریب فتوکاتالیستی رنگ RhB.

Figure 13. Kinetic studies of the  $G-CO_2$  sample for RhB photodegradation.

جدول ۲. مشخصه‌های مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای تخریب فتوکاتالیستی رنگ RhB با نمونه  $G-CO_2$

Table 2. Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models for photocatalytic degradation process of RhB dye with  $G-CO_2$  sample.

Dye concentration, ppm	Pseudo-first-order		Pseudo-second-order	
	$K_1$	$R^2$	$K_2$	$R^2$
10	-0.05774	0.9980	0.51581	0.6966
25	-0.03515	0.9102	0.23729	0.5861
50	-0.0096	0.9720	0.01715	0.9113
75	-0.0044	0.9316	0.00569	0.9029



شکل ۱۴. چرخه‌های تخریب رنگ RhB و بازیافت فتوکاتالیست سنتز شده.

Figure 14. Cycles of RhB degradation and recycling of the synthesized photocatalyst.

#### ۴. نتیجه‌گیری

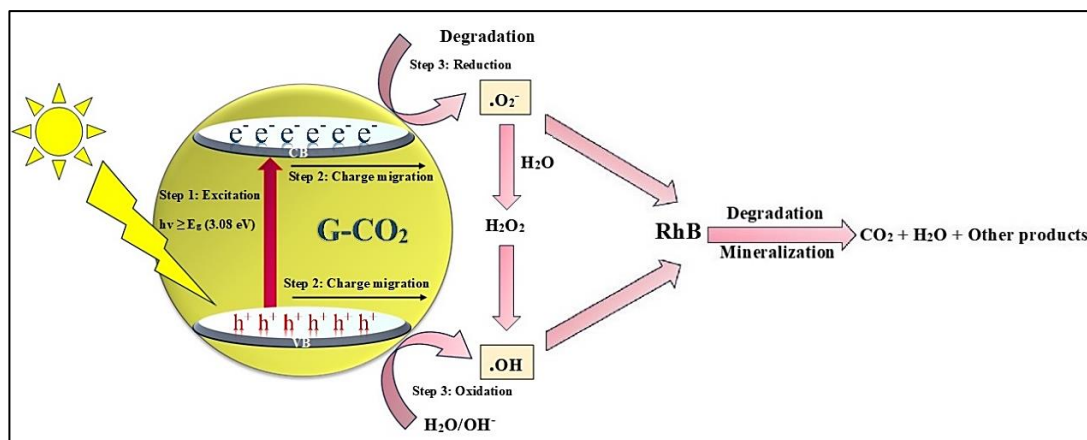
در این پژوهش، روشی نوین و مقرون به صرفه برای ارتقای کیفیت کربن نیترید گرافیتی ( $g-C_3N_4$ ) ارائه می‌شود که نویدبخش تحولات امیدوارکننده‌ای در حوزه فتوکاتالیست‌های نور مرئی است. کربن نیترید گرافیتی با استفاده از پیش‌ساز ملامین تحت اتمسفر گاز  $CO_2$  به عنوان یک اتمسفر گازی جدید سنتز شد و با نمونه‌های سنتز شده تحت اتمسفرهای رایج  $N_2$  و هوا مقایسه شد. مساحت سطح ویژه این نمونه  $56/8 m^2/g$  بود که نسبت به نمونه‌های  $N_2$  و Air که به ترتیب  $20/5 m^2/g$  و  $9/2$  بالاتر بود. شکاف باندگپ این نمونه  $3/08 eV$  بود که در مقایسه با نمونه‌های  $N_2$  و Air از باندگپ پهن‌تری برخوردار است. سطح ویژه بالاتر منجر به افزایش جایگاه‌های فعال جذب نور می‌شود و باندگپ پهن‌تر موجب کاهش نرخ

باز ترکیبی الکترون حفره‌ها نسبت به نمونه‌های دیگر می‌شود. نتایج نشان داد که عملکرد تخریب فتوکاتالیستی رنگ RhB با  $g-C_3N_4$  سنتز شده تحت اتمسفر  $CO_2$ ، دو برابر  $g-C_3N_4$  سنتز شده با اتمسفر  $N_2$  و ۸ برابر  $g-C_3N_4$  سنتز شده با اتمسفر Air است. مطالعات سنتتیک تخریب رنگ نشان داد که فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ RhB به وسیله فتوکاتالیست  $G-CO_2$  از مدل سنتتیکی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. هم‌چنین، آزمایش قابلیت بازیافت و پایداری نشان داد که فتوکاتالیست  $G-CO_2$  حتی پس از ۵ چرخه حذف رنگ و احیاء، توانایی حذف ۹۸ درصدی رنگ رودامین بی را حفظ می‌کند. یافته‌های این پژوهش، نشان دهنده ظرفیت چشم‌گیر کربن نیترید گرافیتی سنتز شده با اتمسفر  $CO_2$  در زمینه تجزیه آلاینده‌های آلی و تصفیه آب است.

جدول ۳. مقایسه عملکرد فتوکاتالیستی در این پژوهش با مطالعات پیشین.

Table 3. The comparison of photocatalytic performance of  $G-CO_2$  with previous studies.

Reaction atmosphere	Lamp source	Dye	Dye Concentration, ppm	Dose g/l	Time, min	Degradation rate of dye, %	Temperature of synthesis	BET ( $m^2.g^{-1}$ )	Band gap (eV)	Ref
Air	LED	RhB	10	0.5	120	50	550	11.1	2.7	[۳۱]
Air	Sunlight	RhB	10	1	90	58	525	19.8	2.7	[۳۲]
$N_2$	500 W Xe	RhB	40	0.6	60	80	550	-	2.74	[۳۳]
$N_2$	300 W Xe	RhB	10	0.2	80	38	550	24.8	2.77	[۳۴]
$NH_3$	300 W Xe	RhB	10	0.5	80	68	550	23.3	2.69	[۳۷]
Ar	150 W LED	RhB	20	0.6	120	20	600	-	2.67	[۳۵]
$CO_2$	LED 50W	RhB	25	0.1	120	95	550	56.8	3.08	This Study



شکل ۱۵. طرحواره سازوکار تخریب فتوکاتالیستی رنگ RhB با فتوکاتالیست G-CO<sub>2</sub>.

Figure 15. Schematic of the photocatalytic degradation mechanism of RhB dye with G-CO<sub>2</sub> photocatalyst.

Ashraf, R., Kezembayeva, G., Mushtaq, M., Chinibayeva, N., & Hosseini-Bandegharai, A. (2024). Advanced Photocatalysis as a Viable and Sustainable Wastewater Treatment Process: A Comprehensive Review. *Environmental Research*, 118947.

- [7] Taghiloo, A., & Larimi, A. (2023). A Review on Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> Over Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(128), 121-134.
- [8] Navidpour, A. H., Hao, D., Li, X., Li, D., Huang, Z., & Zhou, J. L. (2023). Key factors in improving the synthesis and properties of visible-light activated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic hydrogen production and organic pollutant decomposition. *Catalysis Reviews*, 1-72.
- [9] Shoran, S., Dahiya, S., & Sharma, A. (2024). Modification Strategies of Applications g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for in Potential Photocatalysis. *Bioremediation for Sustainable Environmental Cleanup*, 292.
- [10] Yussuf, N. M., Ismail, A. F., Mohamed, N. A., & Teridi, M. A. M. (2024). Photocatalytic Th (IV) removal: Unleashing the potential of amidoxime-modified graphitic carbon nitride photocatalyst. *Materials Letters*, 357, 135771.
- [11] Elemike, E. E., Onunkwo, I. C., Ididama, O. E., Okorodudu, O. E., Okogbenin, I. P., Egbele, O. R., Hitler, L., Anwani, S. E., Udowa, O. E., & Ushurhe, Z. O. (2024). Exploring the production and storage of hydrogen energy using graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). *International Journal of Hydrogen Energy*, 70, 212-232.
- [12] Hao, P., Chen, Z., Yan, Y., Shi, W & ,Guo, F. (2024). Recent advances, application and prospect in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based S-scheme heterojunction photocatalysts. *Separation and Purification Technology*, 330, 125302.

## ۵. تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور، INSF (۴۰۰۴۹۹۳) انجام شده است.

## مراجع

- [1] Ravindiran, G., Rajamanickam, S., Sivarethinamohan, S., Karupaiya Sathaiah, B., Ravindran, G., Muniyasamy, S. K., & Hayder, G. (2023). A Review of the Status, Effects, Prevention, and Remediation of Groundwater Contamination for Sustainable Environment. *Water*, 15(20), 3662.
- [2] Porter, C. J., Beckingham, L. E., Jabiye, E., Shi, Z., & Pour, M. H. M. (2024). The water-environment nexus. In *The Renewable Energy-Water-Environment Nexus*. Elsevier.
- [3] Haleem, A., Ullah, M., Shah, A., Farooq, M., Saeed, T., Ullah, I., & Li, H. (2024). In-Depth Photocatalytic Degradation Mechanism of the Extensively Used Dyes Malachite Green, Methylene Blue, Congo Red, and Rhodamine B via Covalent Organic Framework-Based Photocatalysts. *Water*, 16(11), 1588.
- [4] Yan, B., Dai, Y., Xin, L., Li, M., Zhang, H., Long, H., & Gao, X. (2024). Research progress in the degradation of printing and dyeing wastewater using chitosan based composite photocatalytic materials. *International journal of biological macromolecules*, 130082.
- [5] ISIRI. (2010). Drinking Water: Physical and Chemical Specifications (ISIRI No. 1053). In: Institute of Standards and Industrial Research of Iran (ISIRI) Tehran, Iran, [In Persian].
- [6] Iqbal, M. A., Akram, S., Lal, B., Hassan, S. U.,

- [13] Hayat, A., Sohail, M., Ajmal, Z., Abd El-Gawad, H. H., Ghermaout, D., Al-Hadeethi, Y., Raza, S., & Orooji, Y. (2024). Advances/Scope and prospects of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> derived fascinating photocatalyst as a leading route towards solar energy adaption. *Journal of Cleaner Production*, 140568.
- [14] Zhang ,X., Li, C., Dai, L., Si, C., Shen, Z., Qiu, Z., & Wang, J. (2023). Graphite carbon nitride photocatalytic materials: A roadmap to modification for current and future water purification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 110869.
- [15] Jiménez-Calvo, P., Marchal, C., Cottineau, T., Caps, V., & Keller, V. (2019). Influence of the gas atmosphere during the synthesis of g- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production from water on Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(24), 14849-14863.
- [16] Madhurima, V., Borse, P. H., Kumari, K., Rao, T., & Jain, P. (2020). Improved photocatalytic activity of carbon-based polymeric semiconductor for efficient decontamination of wastewater: Effect of reaction atmosphere and pyrolysis temperature. *Optical Materials*, 110, 110523.
- [17] Kalantari, K., & Asgari, E. (2023). Synthesis of ZnO-ZnS Nanocomposite and its Application in Photocatalytic Degradation of Direct Red 80 Dye . *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 98-109, [In Persian].
- [18] Wang, J., & Wang, S. (2022). A critical review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based materials: Preparation, modification and environmental application. *Coordination Chemistry Reviews*, 453, 214338.
- [19] Qiu, P., Chen, H., Xu, C., Zhou, N ,Jiang, F., Wang, X., & Fu, Y. (2015). Fabrication of an exfoliated graphitic carbon nitride as a highly active visible light photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(48), 24237-24244.
- [20] Liu, S., Guo, Z., Zeng, X., Meng, X., Sun, H., Wan, Y., & Zuo, G. (2018). Self assembly and controlled drug release of a nano-laminated graphite carbon nitride/methotrexate complex. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 29, 1-6 .
- [21] Gao, Y., Duan, J., Zhai, X., Guan, F., Wang, X., Zhang, J., & Hou, B. (2021). Extraordinary photodegradation performance of graphitic carbon nitride derived from tin foil-wrapped urea. *Journal of Nanoparticle Research*, 23, 1-14.
- [22] Dong, F., Wang, Z., Sun, Y., Ho, W.-K., & Zhang ,H. (2013). Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of colloid and interface science*, 401, 70-79.
- [23] Feng, D., Cheng, Y., He, J., Zheng, L., Shao, D., Wang, W., Wang, W., Lu, F., Dong, H., & Liu, H. (2017). Enhanced photocatalytic activities of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with large specific surface area via a facile one-step synthesis process. *Carbon*, 125, 454-463.
- [24] Gao, Y., Li, S., Li, Y., Yao, L., & Zhang, H. (2017). Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53 (Fe) under visible LED light mediated by persulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 165-174.
- [25] Wang, X., Feng, S., Zhao, W., Zhao, D., & Chen, S. (2017). Ag/polyaniline heterostructured nanosheets loaded with gC 3 N 4 nanoparticles for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light. *New Journal of Chemistry*, 41(17), 9354-93.
- [26] Hasanah, A. U., Ikbali, M. S., & Tahir, D. (2024). Advances in Rare Earth-Doped ZnO Photocatalysts: Enhancing Photogenerated Electron-Hole Pairs for Radical Atom Generation. *ChemBioEng Reviews*.
- [27] Zhao, Y., Wang, L., Malpass-Evans, R., McKeown, N. B., Carta, M., Lowe, J. P., Lyall, C. L., Castaing, R., Fletcher, P. J., & Kociok-Köhn, G. (2022). Effects of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterogenization into intrinsically microporous polymers on the photocatalytic generation of hydrogen peroxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(17), 19938-19948.
- [28] Azimi, E. B., Badiei, A., Sadr, M. H., & Amiri, A. (2018). A template-free method to synthesize porous G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with efficient visible light photodegradation of organic pollutants in water. *Advanced Powder Technology*, 29(11), 2785-2791.
- [29] Meng, F., Liu, Y., Wang, J., Tan, X., Sun, H., Liu, S., & Wang, S. (2018). Temperature dependent photocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO: Differences in photoactive mechanism. *Journal of colloid and interface science*, 532, 321-330.
- [30] Li, M., Dong, B., Chang, Z., Dang, H., Ma, S., & Li, W. (2023). Synthesis of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with recovered TiO<sub>2</sub> from spent SCR catalyst for photodegrading rhodamine B. *Waste and Biomass Valorization*, 14(3), 687-701.
- [31] Kumar, A., Singh, S., & Khanuja, M. (2020). A comparative photocatalytic study of pure and acid-etched template free graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on different dyes: an investigation on the influence of surface modifications. *Materials Chemistry and Physics*, 243, 122402.
- [32] Chand, S., & Mondal, A. (2023). g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite material: A pre-eminent visible light-mediated photocatalyst for rhodamine B degradation in the presence of natural sunlight. *Ceramics International*, 49(3), 5419-5430.

- [33] Li, H., Wang, Z., Lu, Y., Liu, S., Chen, X., Wei, G., Ye, G., & Chen, J. (2020). Microplasma electrochemistry (MIPEC) methods for improving the photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in degradation of RhB. *Applied Surface Science*, 531, 147307.
- [34] Guo, W., Zhang, J., Li, G., & Xu, C. (2019). Enhanced photocatalytic activity of P-type (K, Fe) co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> synthesized in self-generated NH<sub>3</sub> atmosphere. *Applied Surface Science*, 470, 99-106.
- [35] Ahmed, K. E., Kuo, D.-H., Zeleke, M. A., Zelekew, O. A., & Abay, A. K. (2019). Synthesis of Sn-WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with surface activated oxygen for visible light degradation of dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 369, 133-141.