

ساخت نانو کامپوزیت g-C₃N₄/Au به عنوان فتوکاتالیست برای تولید گاز

هیدروژن

سید علی حسن زاده تبریزی^{۱*}، مهدی امیدی^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۸/۱۹، ش ص: ۶۷-۷۸، تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۶)

چکیده

در تحقیق حاضر، نانو صفحات g-C₃N₄ (کربن نیتريد گرافيته) تهيه و اثر عمليات حرارتي دو مرحله‌اي بر روي ساختار و خواص فتوکاتاليستي آن بررسي شد. سپس g-C₃N₄ با نانو ذرات طلا به روش رسوب نوري پوشش داده شد و کامپوزيت حاصل مورد بررسي قرار گرفت. همچنين توانايي فتوکاتاليستي اين کامپوزيت براي توليد گاز هيدروژن با استفاده از شبیه ساز نور خورشيد و آب مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصه يابي پودرهای سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های مختلفی مانند پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی فرابنفش-مرئی انجام شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که g-C₃N₄ کریستاله تشکیل شده است و نظم ساختاری این ماده پس از دو مرحله عملیات حرارتی کاهش می‌یابد. علاوه بر این نتایج پراش پرتو ایکس رسوب گذاری موفق نانو ذرات طلا را بر روی کربن نیتريد گرافيته تاييد کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد، نانو ذرات طلا دارای اندازه ذرات حدود ۸ نانومتر می باشند. بررسی طیف جذبی فرابنفش-مرئی پودرهای سنتز شده نشان داد، پس از دو مرحله عملیات حرارتی شکاف نواری نمونه‌ها افزایش می‌یابد و حضور نانوذرات طلا، جذب در منطقه نور مرئی را با کمک پدیده رزونانس پلاسمونیک سطحی افزایش می‌دهد. سطح ویژه نمونه‌ها پس از یک مرحله عملیات حرارتی حدود ۴/۲ متر مربع بر گرم بدست آمد که این مقدار پس از عملیات حرارتی دوم به ۱۵/۷ متر مربع بر گرم افزایش یافت. با اعمال نانو ذرات طلا سطح ویژه به حدود ۲۹/۳ متر مربع بر گرم رسید. نمونه کربن نیتريد گرافيته دو بار عملیات حرارتی شده و پوشش داده شده با نانو ذرات طلا قادر به توليد گاز هيدروژن تحت نور خورشيد در حدود ۱۱۲۸ میکرومول بر ساعت بر گرم می‌باشد. در پایان مکانیزم فتوکاتاليستي سیستم ساخته شده برای توليد گاز هيدروژن بحث شد.

واژه‌های کلیدی: کربن نیتريد گرافيته، طلا، فتوکاتاليست، عملیات حرارتی، توليد گاز هيدروژن.

۱-دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲-استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

پیشگفتار

گرافیت با دیگر نیمه هادی‌ها یا حتی فلزات هادی می‌باشد [۱۷-۱۹]. یک روش که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته، استفاده از نانوذرات با خاصیت پلاسمونیک است [۲۰-۲۱]. این نانوذرات قابلیت جذب نور مرئی را داشته و می‌توانند با جذب بالا در این محدوده الکترون‌های گرم تولید کرده و این الکترون‌ها را به داخل نیمه هادی تزریق کنند. این سبب می‌شود تا کارایی فتوکاتالیست افزایش یابد و قابلیت کاربردی آن در محدوده نور مرئی افزایش یابد. از جمله این نانوذرات می‌توان به نانوذرات طلا و نقره اشاره کرد همان‌گونه که اشاره شد، یکی دیگر از مشکلات کربن نیتريد گرافیت که خاصیت فتوکاتالیستی آن را محدود می‌کند سطح ویژه پایین آن است که سبب می‌شود، مکان‌های فعال واکنش در این ماده کم شود. روش‌های متعددی برای افزایش سطح ویژه این ماده پیشنهاد شده است. به طور مثال استفاده از بعضی سورفکتانت‌ها یکی از این روش‌ها است که البته هزینه قابل توجهی را در ساخت این ماده تحمیل می‌کند. روش دیگر که کم هزینه‌تر می‌باشد، استفاده از فرایند اکسیداسیون سطحی و لایه لایه کردن این ماده در طی عملیات حرارتی می‌باشد [۲۲].

هدف تحقیق حاضر، استفاده از دو استراتژی اکسیداسیون سطحی برای افزایش سطح ویژه کربن نیتريد گرافیت و همچنین اتصال این ماده با ذرات پلاسمونیک طلا به طور همزمان می‌باشد تا بتوان کارایی فتوکاتالیستی این ماده را بهبود بخشید. بنابراین ابتدا این ماده توسط یک فرایند عملیات حرارتی دو مرحله‌ای ساخته شده و خواص سطحی آن اصلاح می‌شود و سپس نانوذرات طلا بر روی سطح آن به کمک رسوب نوری قرار داده می‌شود. سپس کامپوزیت حاصل توسط روش‌های مختلفی چون پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز سطح ویژه و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. برای بررسی کارایی فتوکاتالیستی ترکیبات ساخته شده، ماده حاصل برای تولید گاز هیدروژن تحت نور شبیه سازی شده خورشید مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل دی سیانامید و $HAuCl_4$ از شرکت سیگما آلدردیج می‌باشند. این مواد به صورت مستقیم در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار

بهران انرژی و آلودگی سوخت‌های فسیلی در سال‌های اخیر یکی از مشکلات مهم جوامع بشری شده است. این معضلات سبب شده است تا توجه محققین به سمت انرژی‌های تجدیدپذیر، تمیز، در دسترس و ارزان جلب گردد. استفاده از انرژی خورشید می‌تواند یکی از راه حل‌های مناسب در سال‌های آینده باشد [۱-۳]؛ اما برای اینکه بتوان از انرژی خورشیدی استفاده کرد نیاز به فتوکاتالیست‌هایی با کارآمدی بالا می‌باشد. بنابراین ساخت فتوکاتالیست‌های جدید در سال‌های اخیر توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است. اولین تحقیقات در این زمینه توسط فوجیشیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ انجام شده است [۴]. آن‌ها توانستند با استفاده از دی اکسید تیتانیم به عنوان فتوکاتالیست و با استفاده از نور ماوراء بنفش از آب، گاز هیدروژن تولید کنند. پس از آن پیشرفت‌های زیادی در ساخت، طراحی و استفاده از این فتوکاتالیست‌ها انجام شده است و آن‌ها در کاربردهای زیادی چون تخریب رنگ‌های آلی، تخریب انتی‌بیوتیک‌ها، تولید سوخت، تبدیل و حذف گاز دی اکسید کربن و غیره استفاده شده‌اند [۵-۷]. متأسفانه اکثر فتوکاتالیست مورد استفاده و مشهور تنها در محدوده نور ماوراء بنفش کار می‌کنند که در نتیجه، کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. همان‌گونه که می‌دانیم تنها درصد کمی از نور خورشید از امواج ماوراء بنفش ساخته شده و قسمت اعظم آن از نور مرئی تشکیل شده است [۸-۹]. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی نیمه هادی‌هایی که دارای باند ممنوعه مناسب و قابل استفاده در محدوده مرئی می‌باشند انجام شده است. کربن نیتريد گرافیت یکی از نیمه هادی‌هایی هست که نسبت به بسیاری از دیگر فتوکاتالیست‌های معمول مثل اکسید تیتانیم و اکسید روی، شکاف نواری کوچکتری دارد و در نتیجه کارایی این ماده برای جذب نور خورشید بیش‌تر می‌باشد. این ماده غیر سمی بوده و تهیه آن ارزان و آسان است. با این حال به علت بازترکیب سریع الکترون-حفره و کم بودن سطح ویژه این ماده، هنوز برای رسیدن به یک فتوکاتالیست با کارایی بالا بایستی تحقیقات زیادی بر روی بهینه سازی پارامترهای ساخت صورت گیرد [۱۰-۱۳]. استراتژی‌های مختلفی برای بالا بردن کارایی این ماده انجام شده است. بطور مثال این ماده را با عناصر خارجی می‌آیند و یا ساختار این ماده را دستخوش تغییرات می‌کنند [۱۴-۱۶]. یک راه دیگر کامپوزیت کردن کربن نیتريد

محاسبه اندازه کریستال‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس مورد استفاده شد.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

در این رابطه θ زاویه پراش، d اندازه کریستال، λ طول موج لامپ پرتو ایکس، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه است. مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, JEOL JEM 1230 operated at 120 kV) بررسی شد. از دستگاه طیف‌سنجی انعکاسی نفوذی (Shimadzu UV 3600 UV-Vis-NIR) برای شناسایی ویژگی نوری مواد تولید شده استفاده شد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه از دستگاه آنالیز کننده نیتروژن NOVA 2000 استفاده شد.

آزمون فتوکاتالیستی تولید گاز هیدروژن

برای بررسی خواص فتوکاتالیستی نمونه‌ها در تولید گاز هیدروژن با کمک نور خورشید، روش انجام آزمون به ترتیب زیر می‌باشد. ابتدا ۵۰ میلی گرم از نمونه ساخته شده وارد یک راکتور تولید هیدروژن شده و ۹۰ میلی لیتر آب و ۱۰ میلی لیتر TEOA به آن اضافه شد. سپس هوای داخل راکتور خارج شد و محفظه با گاز نیتروژن اشباع شد. سپس این راکتور تحت نور شبیه ساز خورشید برای مدت ۳ ساعت قرار گرفت. مقدار گاز هیدروژن توسط دستگاه GC اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کربن نیتريد گرافیت خالص یک مرحله عملیات حرارتی شده، دو مرحله عملیات حرارتی شده و نمونه کربن نیتريد گرافیت دو مرحله عملیات حرارتی شده پس از پوشش دهی با نانو ذرات طلا را نشان می‌دهد. همان‌گونه که این شکل نشان می‌دهد، در همه نمونه‌ها پیک‌های مربوط به کربن نیتريد گرافیت در حوالی ۱۳/۱ و ۲۷/۲ درجه مشاهده می‌شود که تشکیل این فاز را در نمونه‌ها تایید می‌کند. یک نکته مهم که در این تصویر مشاهده می‌شود، کاهش شدت پیک‌ها پس از مرحله دوم عملیات حرارتی است که این نشان می‌دهد از درصد بلوری بودن نمونه‌ها کاسته شده است و یا به عبارتی نظم بلند برد ساختار کاهش یافته است. همان‌گونه که می‌دانیم

گرفتند. از تری اتانول آمین (TEOA) از شرکت مرک نیز استفاده شد. همچنین از آب دو بار تقطیر شده نیز به عنوان حلال استفاده شد.

روش ساخت نمونه‌ها

سنتز ورق‌های کربن نیتريد گرافیت به روش کلسیناسیون دو مرحله‌ای

به منظور سنتز ورق‌های کربن نیتريد گرافیت، ابتدا ۵۰ میلی لیتر آب درون بشر ریخته شد و سپس به آن مقدار ۲۰ گرم دی سیانامید اضافه شد و تحت حرارت تا انحلال کامل روی همزن مغناطیسی به آن زمان داده شد. سپس نمونه در خشک کن قرار گرفت و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد. محصول بدست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. ماده بدست آمده قطعات حجمی زرد رنگ کربن نیتريد گرافیت می‌باشند. این محصول سپس خرد شده و برای افزایش سطح ویژه و ورقه ورقه شدن با استفاده از روش اکسیداسیون سطحی دوباره در کوره قرار گرفت. در این حالت دمای کوره ۴۶۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان عملیات ۲ ساعت بود. پودر بدست آمده در این مرحله از حالت زرد پرنگ به زرد کم رنگ تغییر رنگ داده بود.

اعمال نانوذرات طلا بر سطح کربن نیتريد گرافیت به روش رسوب نوری

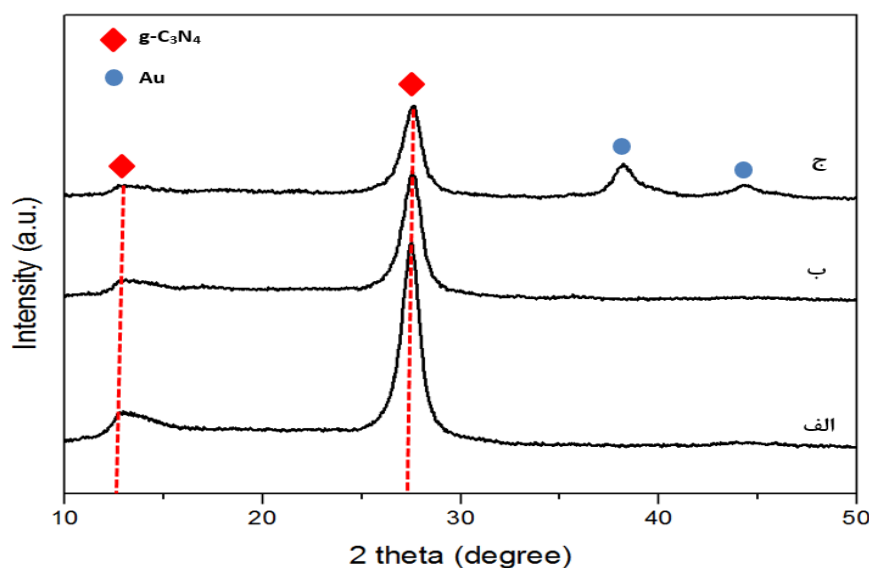
پس از سنتز ورقه‌های کربن نیتريد گرافیت برای اعمال نانوذرات طلا بر سطح آن‌ها از فرایند رسوب نوری استفاده شد. ابتدا نمک طلا در آب حل شد سپس مقداری کربن نیتريد گرافیت به صورت پودر به آن اضافه شد. نسبت طلا به پودر ۳ درصد وزنی بود. سپس ۱ درصد وزنی TEOA به مخلوط اضافه شد و محفظه خلا شد. سپس این مخلوط در معرض نور شبیه ساز خورشید قرار گرفت تا فرایند رسوب شیمیایی انجام شود.

مشخصه‌یابی

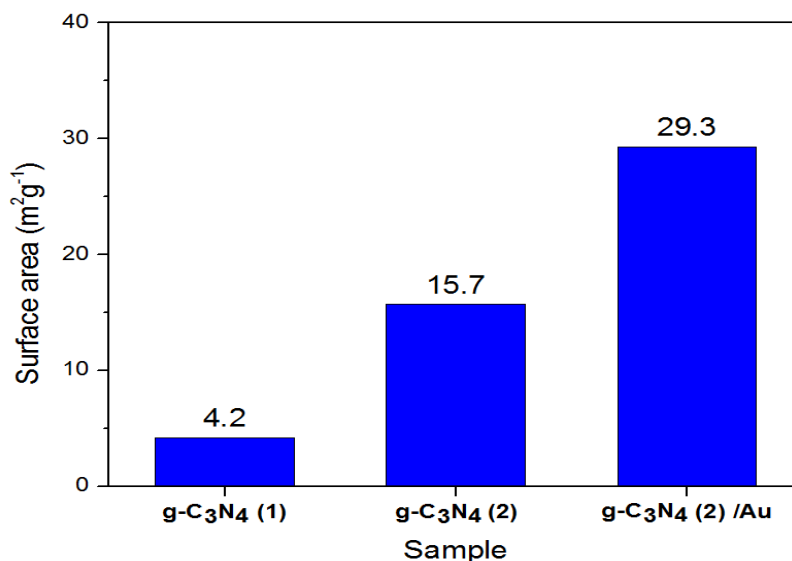
جهت بررسی نمودن ساختار کریستالی فازهای سنتز شده از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل Xpert استفاده شد. لامپ کاتدی مورد استفاده از جنس فلز مس دارای طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم بود. از رابطه شرر (رابطه ۱) جهت

پیک‌های کربن نیتريد گرافيته شبیه به گرافيت می‌باشد و دارای ساختار لایه‌ای است که بین لایه‌ها نیروی واندروالس وجود دارد [۲۳]. در اثر عملیات حرارتی سطوح کربن نیتريد اکسید می‌شود و سبب می‌شود تا این لایه‌ها از یکدیگر جدا شوند و همچنین در اثر فرایند اکسیداسیون نظم ساختار کاهش می‌یابد و ساختار معیوب می‌شود که اثرات آن را می‌توان در کاهش شدت پیک‌های این ماده مشاهده کرد. با استفاده از روش شرر اندازه بلورک‌ها در کربن نیتريد گرافيته پس از یک مرحله عملیات حرارتی و دو مرحله عملیات حرارتی به ترتیب ۵۱ و ۳۱ نانومتر بدست آمد. این روند کاهشی نشان می‌دهد که فرایند اکسیداسیون سبب تخریب قسمتی از بلورک‌های کربن نیتريد می‌شود و در نتیجه اندازه بلورک‌ها تا حدودی کاهش می‌یابد. همانطور که در الگوی (ج) در شکل (۱) مشاهده می‌شود، نمونه‌های رسوب دهی شده با ذرات طلا دارای دو پیک در $38/1$ و $44/2$ درجه می‌باشند که نشان دهنده فاز کریستالی طلا در نمونه‌ها می‌باشد (JCPDS.no. 00-004-0784) و رسوب دهی موفق این ذرات را اثبات می‌کند. شدت پیک‌های کربن نیتريد در این نمونه نیز کمی کاهش یافته است؛ اما این کاهش به علت دو فاز شدن و تشکیل کامپوزیت در نمونه‌ها می‌باشد. با توجه به شرایط رسوب دهی احتمال اینکه ذرات طلا بتوانند بر روی ساختار کریستالی کربن نیتريد اثر بگذارند، کم هست. به عبارتی دیگر طلا بیش‌تر بر روی سطح کربن نیتريد به صورت فیزیکی اتصال می‌یابد و وارد ساختار نمی‌شود؛ زیرا اگر این عنصر وارد ساختار شود، می‌تواند سبب جابجایی

شکل (۲) سطح ویژه نمونه‌های کربن نیتريد گرافيته خالص یک مرحله عملیات حرارتی شده، دو مرحله عملیات حرارتی شده و کربن نیتريد گرافيته دو مرحله عملیات حرارتی شده پس از پوشش دهی با نانوذرات طلا را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، نمونه‌ای که یکبار عملیات حرارتی شده دارای سطح ویژه‌ای حدود $4/2$ مترمربع بر گرم می‌باشد. سطح ویژه نمونه‌ها پس از دوبار عملیات حرارتی از $4/2$ به $15/7$ متر مربع بر گرم افزایش می‌یابد. این افزایش سطح ویژه به علت فرایند اکسیداسیون و همچنین در اثر ورقه ورقه شدن صفحات کربن نیتريد گرافيته می‌شود. گزارش شده است در اثر فرایند اکسیداسیون، سطح کربن نیتريد دارای خلل و فرج شده که این می‌تواند خواص سطحی را تغییر دهد [۲۴]. در فرایندهای فتوکاتالیستی هر چه سطح ویژه بیش‌تر باشد مکان‌های فعال برای انجام واکنش‌ها بیش‌تر می‌باشد و در نتیجه کارآمدی ماده بهبود می‌یابد. سطح ویژه نمونه‌ها پس از رسوب نوری ذرات طلا از $15/7$ به $29/3$ متر مربع بر گرم افزایش یافت. این افزایش سطح ویژه به علت بالا بودن سطح ویژه نانو ذرات تولیدی می‌باشد که سبب می‌شود، مجموعه دارای سطح ویژه بالایی شود.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای (الف) کربن نیتريد گرافيته یک مرحله عملیات حرارتی شده، (ب) کربن نیتريد گرافيته دو مرحله عملیات حرارتی شده و (ج) کربن نیتريد گرافيته دو مرحله عملیات حرارتی شده پوشش داده شده با نانوذرات طلا



شکل ۲- سطح ویژه نمونه‌های تولیدی

والانس به سمت مقادیر مثبت‌تر افزایش می‌یابد. نمونه دوبار عملیات حرارتی شده پس از پوشش دهی با نانوذرات طلا تغییری را در لبه جذب نشان نمی‌دهد که تایید کننده این است که عملیات پوشش دهی با نانو ذرات طلا تاثیری بر ساختار کربن نیتريد گرافيته ندارد و در نتیجه تاثیری بر ساختار الکترونی آن نمی‌گذارد؛ اما همانطور که مشخص است یک منطقه جذب در محدوده نور مرئی در حدود ۵۰۰ تا ۶۵۰ نانومتر ایجاد می‌شود. این محدوده جذب به علت پدیده رزونانس پلاسمونیک سطحی نانوذرات طلا می‌باشد [۲۶-۲۷]. این پدیده باعث می‌شود تا محدوده جذب نور مرئی فتوکاتالیست ساخته شده افزایش یابد که راندمان آن را در هنگام استفاده از نور خورشید افزایش می‌دهد. همان‌گونه که می‌دانیم بیش‌تر فتوکاتالیست‌های مشهور مورد استفاده مانند دی اکسید تیتانیم و اکسید روی فقط در محدوده نور ماوراء بنفش کارایی دارند که از نقاط ضعف مهم این مواد می‌باشد. رنگ نمونه‌ها پس از رسوب نانو ذرات طلا از زرد کم رنگ به رنگ صورتی تغییر کرد.

از آنجا که انرژی شکاف نواری در فعالیت‌های فتوکاتالیستی پودرهای سنتز شده بسیار تأثیرگذار است، برای بررسی انرژی شکاف نواری نمونه‌های سنتز شده در این تحقیق، از رابطه‌ی تاک استفاده شد (رابطه ۲).

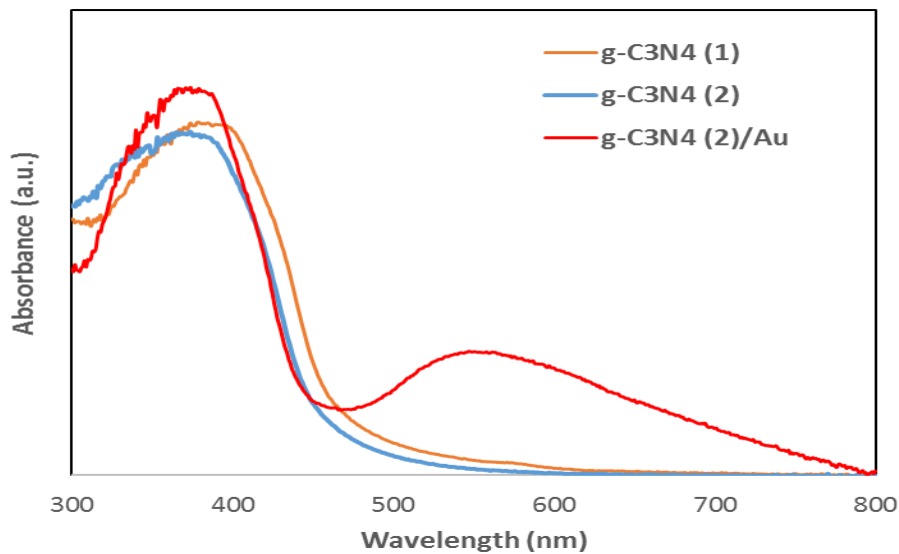
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

برای بررسی اثر عملیات حرارتی و همچنین پوشش نانوذرات طلا بر خواص نوری کربن نیتريد گرافيته از طیف سنجی UV-Vis استفاده شد و نتایج در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، تمامی نمونه‌ها دارای یک لبه جذب در محدوده نور مرئی می‌باشند. با مقایسه نمونه‌ها مشخص می‌شود که پس از دوبار عملیات حرارتی کمی منحنی جذب به سمت طول موج های کم‌تر منتقل شده است. این انتقال نشان می‌دهد که پس از دوبار عملیات حرارتی، کمی توانایی جذب نور مرئی نمونه‌ها کاهش یافته است که این با تغییر رنگ نمونه‌ها از زرد پر رنگ بعد از یکبار عملیات حرارتی به زرد کم رنگ بعد از دوبار عملیات حرارتی تطابق دارد. گزارش شده است که در اثر ورقه ورقه شدن کربن نیتريد، ورقه‌های نازکی از این ماده ایجاد می‌شود و این پدیده باعث تغییر در ساختار الکترونی این ماده شده و کمی شکاف نواری آن را افزایش می‌دهد [۲۴]. این افزایش شکاف نواری با جابجایی باند هدایت و باند والانس اتفاق می‌افتد به طوری که باند هدایت به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر و باند والانس به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر متمایل می‌شود. اگر چه همان‌گونه که اشاره شد در اثر این جابجایی شکاف نواری، توانایی جذب نور مرئی کاهش می‌یابد؛ اما قدرت احیای الکترون‌ها بیش‌تر می‌شود و الکترون‌ها بهتر می‌تواند واکنش‌های احیا را انجام دهد [۲۵]. همچنین این پدیده سبب می‌شود تا باز ترکیب الکترون-حفره نیز کاهش یابد. علاوه بر این قدرت اکسید کنندگی حفره نیز با جابجایی باند

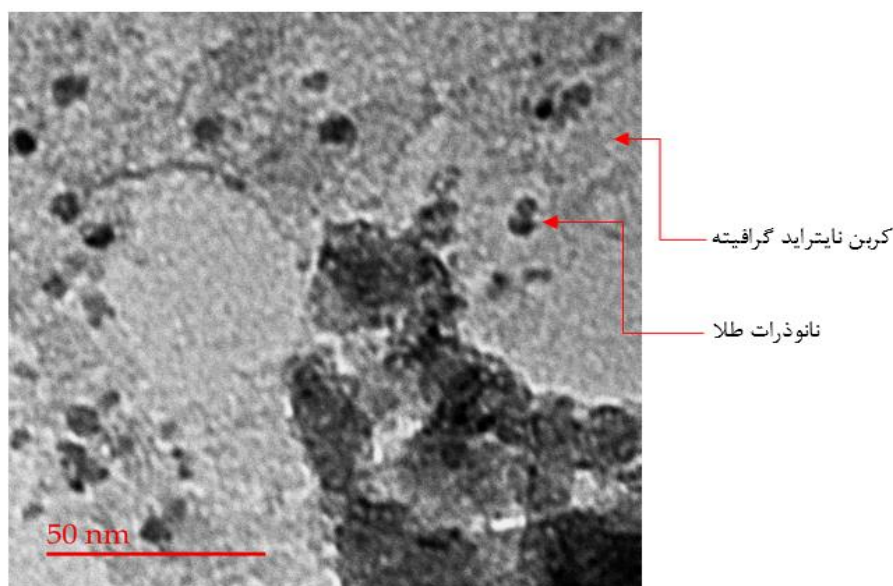
کردن و اضافه کردن طلا تأثیری بر انرژی شکاف نواری نمونه‌ها نداشته است.

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های ساخته شده از کربن نیتريد گرافيته دوبار عمليات حرارتی شده پس از اعمال پوشش با نانوذرات طلا تصاویر میکروسکوپی TEM تهیه شد و نتیجه در شکل (۴) نشان داده شد.

که در آن α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس و A یک ثابت است. انرژی شکاف نواری نمونه‌های کربن نیتريد گرافيته خالص یک مرحله عمليات حرارتی شده، دو مرحله عمليات حرارتی شده و نمونه کربن نیتريد گرافيته دو مرحله عمليات حرارتی شده پس از پوشش دهی با نانوذرات طلا به ترتیب مقادیر ۲/۵۷، ۲/۶۸ و ۲/۶۸ الکترون ولت به دست آمد. محاسبه انرژی شکاف نواری نشان می‌دهد که کامپوزیت



شکل ۳- طیف‌های UV-Vis از نمونه‌های تولیدی در شرایط مختلف



شکل ۴- تصویر TEM نمونه کربن نیتريد گرافيته دوبار عمليات حرارتی شده پس اعمال پوشش با نانوذرات طلا

شکاف نواری و همچنین قدرت پتانسیل احیایی و اکسیداسیون نمونه‌ها می‌باشد. نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان داد شکاف نواری نمونه‌ها افزایش یافته است. این موضوع احتمالاً قدرت جذب نور مرئی را کاهش می‌دهد و سبب افت خواص فتوکاتالیستی می‌شود؛ اما با دور شدن باند هدایت و والانس از یکدیگر پتانسیل اکسیداسیون و احیایی نمونه‌های دوبار عملیات حرارتی شده بهبود می‌یابد. بر اساس نتایج این تحقیق به نظر می‌رسد مجموعه این تغییرات به سمت بهبود خواص فتوکاتالیستی در نمونه‌های دوبار عملیات حرارتی شده می‌باشد. فعالیت فتوکاتالیستی نمونه دوبار عملیات حرارتی شده پس اعمال نانو ذرات طلا بر روی سطح آن‌ها بهبود می‌یابد و مقدار تولید گاز هیدروژن به حدود ۱۱۲۸ میکرومول بر ساعت بر گرم افزایش می‌یابد. براساس نتایج طیف سنجی UV-Vis حضور نانو ذرات طلا، باعث بهبود جذب نور در محدوده مرئی می‌شود و در نتیجه این می‌تواند کارایی فتوکاتالیستی نمونه‌ها را بهبود دهد. بنابراین ضعف کاهش جذب نمونه‌های دوبار عملیات حرارتی شده به علت افزایش شکاف نواری توسط اثر رزونانس پلاسمونیک ذرات طلا جبران می‌شود.

مکانیزم عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده در این تحقیق در شکل (۶) نشان داده شده است. در فرآیندهای فتوکاتالیستی باید نور با انرژی برابر یا بیش‌تر از انرژی شکاف نوار فتوکاتالیست به آن تابیده شود تا با تهییج، الکترون و حفره ایجاد گردد [۲۹]. در صورتی که کربن نیتريد گرافیته تحت تابش نور قرار گیرند، الکترون‌های لایه ظرفیت آن‌ها انرژی لازم برای پرش به نوار هدایت را کسب کرده و به لایه هدایت منتقل می‌شوند و در لایه ظرفیت یک حفره بر جای خواهند گذاشت. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پتانسیل احیایی باند هدایت کربن نیتريد گرافیته منفی می‌باشد و بنابراین می‌تواند فرایند الکترولیز آب را انجام داده و تولید گاز هیدروژن کند [۳۰]. گزارش شده است نانو فلزات نجیب به دو صورت می‌توانند خواص فتوکاتالیستی یک نیمه هادی را بهبود دهند. اول اینکه این مواد می‌توانند با جذب الکترون‌های برانگیخته شده از سطح نیمه هادی از باز ترکیب الکترون حفره جلوگیری کنند [۳۱]. علاوه بر این نگرش جدیدی برای بهبودی خواص فتوکاتالیستی نیمه هادی‌ها توسط بعضی از فلزات نجیب وجود دارد که در اثر پدیده پلاسمون این نانو ذرات می‌باشد [۳۲]. بر اساس این نظریه نانو

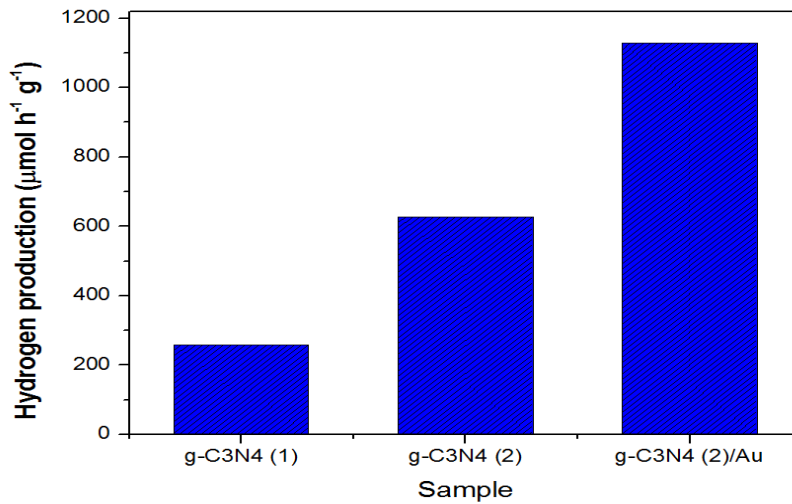
در این تصویر لایه‌های کربن نیتريد گرافیته مشخص می‌باشد. ذرات کروی پرننگ با ابعاد حدود ۸ نانومتر بر روی سطح نمونه‌ها مشاهده می‌شود که مربوط به نانو ذرات طلا می‌باشد و رسوبگذاری موفق طلا را نشان می‌دهد. گزارش شده است اندازه این نانو ذرات می‌تواند محدوده جذب نور مرئی را تا حدودی تغییر دهد [۲۸]. همچنین این شکل نشان می‌دهد که ذرات نسبتاً به صورت منظم بر سطح پخش شده‌اند و تجمع ذرات طلا در شکل وجود ندارد که این سبب می‌شود تا تبدلات الکترونی بهتر بین این نانو ذرات و کربن نیتريد گرافیته انجام شود. مکانیزم تشکیل این نانو ذرات در هنگام فرایند پوشش دهی به این صورت می‌باشد که وقتی کربن نیتريد گرافیته در محیطی که حاوی یون‌های طلا باشد قرار گیرد و به آن نور بتابد، در سطح آن الکترون و حفره ایجاد می‌شود. این الکترون‌ها در سطح می‌توانند به یون‌های طلا انتقال یابند و آن‌ها را احیا کرده و به صورت فلز طلا بر سطح پوشش دهند [۲۵].

خواص فتوکاتالیستی نمونه‌ها با بررسی تولید گاز هیدروژن با استفاده از نور شبیه سازی شده خورشید و آب انجام شد. قبل از انجام آزمایش‌های اصلی، دو آزمایش کنترل انجام شد. یک مرتبه آزمایش‌ها در تاریکی انجام شد که نتایج نشان داد بدون نور واکنش‌ها انجام نمی‌شود. علاوه بر این، آزمایش‌ها یک مرتبه در حضور نور اما بدون پودر ساخته شده بررسی شد که در این حالت نیز گاز هیدروژن تولید نشد. بنابراین این نتایج نشان می‌دهد که واکنش‌ها فقط در حضور پودر تولیدی و نور انجام می‌شود و در نتیجه این واکنش‌ها یک فرایند فتوکاتالیستی می‌باشند. شکل (۵) فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های کربن نیتريد گرافیته خالص یک مرحله عملیات حرارتی شده، دو مرحله عملیات حرارتی شده و نمونه کربن نیتريد گرافیته دو مرحله عملیات حرارتی شده پس از پوشش دهی با نانو ذرات طلا را نشان می‌دهد.

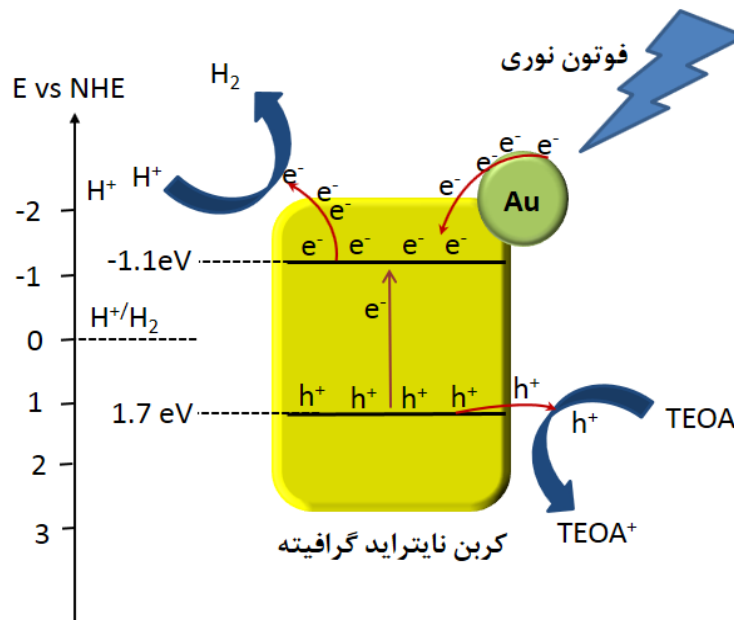
همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پس از دو مرحله عملیات حرارتی مقدار گاز هیدروژن تولیدی از ۲۵۹ به ۶۲۸ میکرومول بر ساعت بر گرم افزایش می‌یابد. تغییر در خواص فتوکاتالیستی می‌تواند به دو دلیل باشد. اول اینکه نتایج سطح ویژه نمونه‌ها نشان داد (شکل ۲) که دو مرحله عملیات حرارتی سبب افزایش سطح نمونه‌ها و در نتیجه افزایش مکان‌های فعال نمونه‌ها می‌شود و در نتیجه در مکان‌هایی که هیدروژن احیا می‌شود، افزایش می‌یابد. عامل دیگر تغییرات

می‌شوند. حفره‌های ایجاد شده در باند ظرفیت نیز عامل فدا شوندند TEOA را اکسید می‌کند تا واکنش‌ها ادامه داشته باشند.

ذرات طلا می‌توانند با ایجاد الکترون و تزریق آن به نیمه هادی باعث شوند تا اثر باز ترکیب الکترون حفره کاهش یابد و علاوه بر این همان‌گونه که اشاره شد، امکان جذب نور مرئی را توسط سیستم و تبدیل آن به الکترون‌های گرم را فراهم می‌سازد [۳۳]. این الکترون‌ها در مکان‌های فعال به یون هیدروژن جذب شده و سبب شکل ملکول‌های گاز هیدروژن



شکل ۵- خاصیت فتوکاتالیستی نمونه‌های مختلف برای تولید گاز هیدروژن تحت نور شبیه سازی شده خورشید



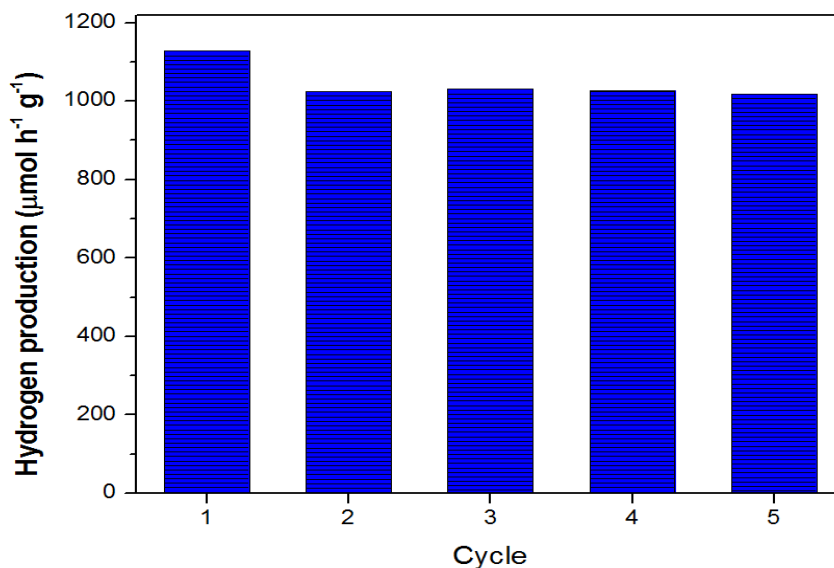
شکل ۶- مکانیزم فعالیت فتوکاتالیستی نمونه کربن نیتريد پوشش داده شده با نانوذرات طلا

نشان می‌دهد، وضعیت نمونه‌ها به حالت پایداری رسیده است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Au$ سنتز گردید و خواص فتوکاتالیستی آن برای تولید گاز هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. مواد تولیدی با روش‌های مختلفی مثل پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز سطح ویژه و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که بلوری بودن ساختار پس از دو مرحله عملیات حرارتی کاهش می‌یابد. نانوذرات طلا با ابعادی حدود ۸ نانومتر با استفاده از روش رسوب دهی نوری بر سطح $g-C_3N_4$ پوشش دهی شد. نمونه $g-C_3N_4/Au$ ساخته شده در این تحقیق، توانایی تولید ۱۱۲۸ میکرومول بر ساعت بر گرم گاز هیدروژن را تحت تابش نور شبیه سازی شده خورشید داشت. وجود نانوذرات طلا و همچنین دو مرحله عملیات حرارتی، خواص فتوکاتالیستی نمونه‌ها را به طور قابل توجهی بهبود بخشید.

یکی از موارد مهم در فتوکاتالیست‌ها پایداری آن‌ها می‌باشد. به عبارتی تعداد دوره‌هایی که یک فتوکاتالیست می‌تواند بدون کاهش قابل توجه در خواص آن مورد استفاده قرار گیرد. این بحث از نظر اقتصادی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. برای بررسی پایداری، مواد سنتز شده (نمونه کربن نیتريد گرافيته دوبار عملیات حرارتی شده پوشش داده شده با نانوذرات طلا) پنج بار مورد استفاده قرار گرفت که نتایج این آزمون‌ها در شکل (۷) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است پس از سیکل اول مقدار کمی قابلیت تولید گاز هیدروژن در نمونه‌ها کاهش یافته است. با توجه به اینکه برای استفاده مجدد از فتوکاتالیست‌ها این مواد در سانتریفیوژ قرار گرفته و سپس خشک می‌شوند، ممکن است نمونه تا حدودی آگلومره شده باشند که این امر سبب کاهش مکان‌های فعال و در نتیجه کاهش خواص فتوکاتالیستی می‌شود. دلیل دیگر برای این کاهش را می‌توان به جدا شدن نانوذرات طلا که دارای اتصالات ضعیف با سطح کربن نیتريد گرافيته هستند نسبت داد. این کاهش نسبتاً کم، در دوره‌های بعدی دیگر مشاهده نمی‌شود که



شکل ۷- فعالیت فتوکاتالیستی نمونه $g-C_3N_4(2)/Au$ پس از ۵ بار تکرار

References:

- 1- Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M., Ye, J.H., Nanophotocatalytic materials: possibilities and challenges, *Advanced Materials* Vol. 24, pp. 229–251, 2012.
- 2- Xiang, Q.J., Yu, J.G., Jaroniec, M., Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, Vol. 41 pp. 782–796, 2012.
- 3- Liu, G., Yu, J.C., Lu, G.Q., Cheng, H.M., Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts-motivations, advances and unique properties, *Chem. Commun.* Vol. 47 pp. 6763–6783, 2011.
- 4- Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* Vol. 238 pp. 37–38, 1972.
- 5- Zhou, P., Yu, J.G., Jaroniec, M., All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems, *Adv. Mater.* Vol. 26 pp. 4920–4935, 2014.
- 6- Reddy, K.R., Hassan, M., Gomes, V.G., Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis, *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 489 pp. 1–16, 2015.
- 7- Li, X., Wen, J.Q., Low, J.X., Fang, Y.P., Yu, J.G., Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO_2 to solar fuel, *Sci. China Mater.* Vol. 57 pp. 70–100, 2014.
- 8- Yang, Y., Liu, G., Irvine, J.T., Cheng, H.M., Enhanced photocatalytic H_2 production in core-shell engineered rutile TiO_2 , *Adv. Mater.* Vol. 28, pp. 5850–5856, 2016.
- 9- Azimi-Fouladi, A., Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., Saffar-Teluri, A., Sol-gel synthesis and characterization of $TiO_2-CdO-Ag$ nanocomposite with superior photocatalytic efficiency, *Ceram. Int.* Vol. 44 pp. 4292–4297, 2018.
- 10- Wang, X., Chen, X., Thomas, A., Fu, X., Antonietti, M., Metal-containing carbon nitride compounds: a new functional organic-metal hybrid material, *Adv. Mater.* Vol. 21 pp. 1609–1612, 2009.
- 11- Zhu, Z., Lu, Z., Wang, D., Tang, X., Yan, Y., Shi, W., Dong, H., Construction of high dispersed $Ag/Fe_3O_4/g-C_3N_4$ photocatalyst by selective photo-deposition and improved photocatalytic activity, *Appl. Catal. B* Vol. 182 pp. 115–122, 2016.
- 12- Tonda, S., Kumar, S., Kandula, S., Shanker, V., Fe-doped and-mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 2 pp. 6772–6780, 2014.
- 13- Kumar, S., Kumar, B., Baruah, A., Shanker, V., Synthesis of magnetically separable and recyclable $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation, *J. Phys. Chem. C* Vol. 117 pp. 26135–26143, 2013.
- 14- Zhang, Y., Shen, C., Lu, X., Mu, X., & Song, P., Effects of defects in $g-C_3N_4$ on excited-state charge distribution and transfer: Potential for improved photocatalysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 227, pp. 117687, 2020.
- 15- Tang, J., Zhou, W., Guo, R., Huang, C., Pan, W. and Liu, P., An exploration on in-situ synthesis of europium doped $g-C_3N_4$ for photocatalytic water splitting. *Energy Procedia*, Vol. 158, pp. 1553-1558, 2019.

- 16- Zhou, D. and Qiu, C., Study on the effect of Co doping concentration on optical properties of g-C₃N₄. Chemical Physics Letters, Vol. 728, pp.70-73, 2019.
- 17- Yang, P., Wang, J., Yue, G., Yang, R., Zhao, P., Yang, L., Zhao, X. and Astruc, D., Constructing mesoporous g-C₃N₄/ZnO nanosheets catalyst for enhanced visible-light driven photocatalytic activity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 388, pp. 112169, 2020.
- 18- Ullah, N., Chen, S. and Zhang, R., Mechanism of the charge separation improvement in carbon-nanodot sensitized g-C₃N₄. Applied Surface Science, Vol. 487, pp.151-158, 2019.
- 19- Tang, Q., Sun, Z., Deng, S., Wang, H. and Wu, Z., Decorating g-C₃N₄ with alkalized Ti₃C₂ MXene for promoted photocatalytic CO₂ reduction performance. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 564 pp. 406-417, 2020.
- 20- Bian, Z., Tachikawa, T., Zhang, P., Fujitsuka, M., Majima, T., Au/TiO₂ superstructurebased plasmonic photocatalysts exhibiting efficient charge separation and unprecedented activity, J. Am. Chem. Soc. Vol. 136 pp. 458-465, 2013.
- 21- Li, J., Cushing, S.K., Bright, J., Meng, F., Senty, T.R., Zheng, P., Wu, N., Ag@Cu₂O coreshell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts, ACS Catal. Vol. 3 pp. 47-51, 2012.
- 22- Xu, J., Zhang, L., Shi, R., Zhou, Y.F., Chemical exfoliation of graphitic carbonnitride for efficient heterogeneous photocatalysis, J. Mater. Chem. A Vol. 1 pp. 14766-14772, 2013.
- 23- Hu, J., Xie, W., Chen, X., Li, X., A review on g-C₃N₄-based photocatalysts, Applied Surface Science, Sci Vol. 391 pp. (2017) 72-123.
- 24- Ma, Y., Enzhou, L., Xiaoyun, H., Chunni, T., Jun, W., Juan, L., Jun, F., A simple process to prepare few-layer g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic activities, Applied Surface Science, Vol. 358 pp. 246-2512015.
- 25- Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., Nguyen, C.C. and Do, T.O., Synthesis of Fe₂O₃/Pt/Au nanocomposite immobilized on g-C₃N₄ for localized plasmon photocatalytic hydrogen evolution. Applied Surface Science Vol. 489, pp. 741-754, 2019.
- 26- Linic, S., Christopher, P., Ingram, D.B., Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy, Nature Materials, Vol. 10, pp. 911, 2011.
- 27- Hayashi, T., Nakamura, K., Suzuki, T., Saito, N. and Murakami, Y., OH radical formation by the photocatalytic reduction reactions of H₂O₂ on the surface of plasmonic excited Au-TiO₂ photocatalysts. Chemical Physics Letters, Vol. 739, pp.136958, 2020.
- 28- Wang, F., Jiang, Y., Lawes, D.J., Ball, G.E., Zhou, C., Liu, Z., Amal, R., Analysis of the promoted activity and molecular mechanism of hydrogen production over fine Au-Pt alloyed TiO₂ photocatalysts, ACS Catalysis, Vol. 5, pp. 3924-3931, 2015.
- ۲۹- ح. کوهستانی "تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از پساب صنعتی حاوی آلاینده های آلی توسط نانوکامپوزیت TiO₂/ZrO₂" مجله مواد نوین، جلد ۹، شماره ۲، ص ۱۵۴-۱۴۷، زمستان ۱۳۹۷.
- 30- Wang, L., Hong, Y., Liu, E., Wang, Z., Chen, J., Yang, S., Wang, J., Lin, X. and Shi, J., Rapid polymerization synthesizing high-crystalline g-C₃N₄ towards boosting solar

photocatalytic H₂ generation. International Journal of Hydrogen Energy, In Press 2020.

31- Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. and Do, T.O., Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO-Ag-Sm nanoparticles for water treatment. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 29, pp. 10986-10991, 2018.

32- Lu, L., Luo, Z., Xu, T. and Yu, L., Cooperative plasmonic effect of Ag and Au nanoparticles on enhancing performance of polymer solar cells. Nano letters, Vol. 13(1), pp.59-64, 2012.

33- Chen, J.J., Wu, J.C., Wu, P.C. and Tsai, D.P., Plasmonic photocatalyst for H₂ evolution in photocatalytic water splitting. The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 115(1), pp.210-216, 2010.