



Synthesis and Characterization of Sulfur-Doped g-C₃N₄ Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Activity in The Removal of Organic Pollutants

Morteza Hajizadeh-Oghaz* and Gholamreza Heidari

Department of Chemical and Materials Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Iran

* Corresponding author, Email: hajizadeh@esfarayen.ac.ir

(Received: 25 May 2025; Revised: 21 July 2025; Accepted: 22 July 2025; Available online: 28 October 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) is a promising metal-free semiconductor for photocatalytic applications. However, its efficiency is often limited by rapid charge carrier recombination and relatively low visible light absorption. This research aimed to significantly enhance the photocatalytic properties of g-C₃N₄ through sulfur doping, specifically for the degradation of the organic dye, methylene blue.

Materials and Methods: g-C₃N₄ nanosheets were synthesized via the thermal exfoliation of melamine. To assess the successful doping process and the preservation of the nanosheet structure, a set of characterization techniques, including X-ray diffraction, transmission electron microscopy, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy, and energy dispersive spectroscopy, was employed.

Results: The optimized sulfur-doped sample (S-CN-1.5) exhibited significantly superior performance compared to the pure g-C₃N₄. This sample degraded approximately 95% of methylene blue within 160 minutes under visible light irradiation, whereas pure g-C₃N₄ achieved only about 70% degradation in the same period. This enhanced efficiency is attributed to the reduction in band gap from 2.75 eV for pure g-C₃N₄ to 2.47 eV for S-CN-1.5, which led to increased visible light absorption.

Conclusion: Overall, sulfur doping of g-C₃N₄ is an effective strategy to boost its photocatalytic performance in pollutant degradation. This approach paves the way for developing more efficient and environmentally friendly materials for various environmental applications.

Keywords: Graphitic carbon nitride, Sulfur doping, Photocatalyst, Nanosheets, Degradation of organic pollutants.

How to Cite: Hajizadeh-Oghaz M, Heidari Gh. Synthesis and characterization of sulfur-doped g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic activity in the removal of organic pollutants. J Adv Mater Eng. 2026;45(1):33-48. <https://doi.org/10.47176/jame.45.1.1132>

Copyright © 2026 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



تهیه و مشخصه‌یابی نانوصفحات $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد به منظور افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در حذف آلاینده‌های آلی

مرتضی حاجی زاده اوغاز*^{ID} و غلامرضا حیدری

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: hajizadeh@esfarayen.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۳/۴، بازنگری: ۱۴۰۴/۴/۳۰، پذیرش: ۱۴۰۴/۴/۳۱، انتشار: ۱۴۰۴/۸/۶)

چکیده

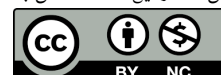
مقدمه و اهداف: نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$)، نیمه‌رسانایی امیدبخش برای فوتوکاتالیست‌ها است، اما کارایی آن به دلیل بازترکیب سریع حامل‌های بار و جذب ضعیف نور مرئی محدود می‌شود. این پژوهش، با هدف افزایش خواص فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ از طریق دوپ شدن گوگرد برای تخریب متیلن بلو تحت تابش نور مرئی انجام شد.

مواد و روش‌ها: نانورقه‌های $g-C_3N_4$ با لایه‌برداری حرارتی ملامین سنتز و سپس با گوگرد دوپ شدند. به منظور بررسی موفقیت‌آمیز بودن فرآیند دوپ شدن و حفظ ساختار نانورقه‌ها، مجموعه‌ای از آزمون‌های مشخصه‌یابی شامل پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف‌سنجی بازتابی انتشار یافته فرابنفش-مرئی و طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس انجام گرفت.

نتایج: نمونه بهینه دوپ شده با گوگرد ($S-CN-1.5$)، عملکرد فوتوکاتالیستی بسیار بهتری نسبت به $g-C_3N_4$ خالص نشان داد. این نمونه تقریباً ۹۵ درصد متیلن بلو را در ۱۶۰ دقیقه تخریب کرد، درحالی‌که $g-C_3N_4$ خالص، تنها حدود ۷۰ درصد تخریب داشت. این افزایش کارایی، به کاهش گاف نواری از ۲/۷۵ به ۲/۴۷ الکترون‌ولت نسبت داده می‌شود که منجر به افزایش جذب نور مرئی شد.

نتیجه‌گیری: دوپ شدن $g-C_3N_4$ با گوگرد، روشی مؤثر برای تقویت عملکرد فوتوکاتالیستی آن در تخریب آلاینده‌ها است. این رویکرد، توسعه مواد کارآمدتر و سازگار با محیط زیست را برای کاربردهای زیست‌محیطی هموار می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نیتريد کربن گرافیتی، دوپ شدن گوگرد، فوتوکاتالیست، نانوصفحات، تجزیه آلاینده‌های آلی.



۱- مقدمه

فوتوکاتالیز، به عنوان یکی از امیدوارکننده ترین روش ها برای مقابله با مسائل انرژی و محیط زیست از طریق بهره گیری از نور مرئی شناخته می شود. نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$) با شکاف باند^۱ متوسط 2.7 eV ، به دلیل عملکرد بهتر تحت نور مرئی، سنتز آسان با مواد ارزان قیمت و پایداری حرارتی و شیمیایی، کانون توجه در فوتوکاتالیز زیست محیطی بوده است. $g-C_3N_4$ به دلیل ساختار شبه گرافیتی، قابلیت تنظیم مورفولوژی، هزینه پایین، سهولت تهیه و پایداری شیمیایی بالا، به طور گسترده ای به عنوان یک فوتوکاتالیست برای تصفیه پساب و حذف آلاینده ها، به ویژه آلاینده های آلی، مورد استفاده قرار گرفته است (۴-۱).

با این وجود، عملکرد فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ خالص به دلیل محدودیت هایی نظیر ظرفیت جذب ناکافی نور مرئی، بازده پایین جداسازی الکترون-حفره^۲، نرخ بازترکیب بالا و سطح ویژه کم، رضایت بخش نیست. از این رو، محققان راهبردهای اصلاحی متنوعی را برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی آن توسعه داده اند که شامل دوپ شدن^۳، ایجاد نقص، کنترل مورفولوژی، نشان دادن فلزات و ساخت نانوساختارهای ناهمگون می شود. دوپ شدن عنصری، به ویژه دوپ شدن غیرفلزی، به عنوان یک راهکار مناسب و موفق برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی از طریق تغییر خواص نوری و الکترونیکی مطرح است (۲ و ۸-۵).

دوپ شدن $g-C_3N_4$ با عناصر غیرفلزی مختلف از جمله فسفر، گوگرد، اکسیژن، نیتروژن، بور و غیره، به منظور افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آن مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. معمولاً، ورود عناصر غیرفلزی منجر به تغییر تقارن $g-C_3N_4$ و در نتیجه جداسازی سریع تر زوج های الکترون-حفره می شود. دوپ شدن گوگرد، به طور گسترده به عنوان یک روش مؤثر جهت بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ شناخته شده است. اتم های گوگرد با جایگزینی اتم های نیتروژن در ساختار $g-C_3N_4$ ، وارد شبکه می شوند و این تعامل منجر به کاهش شکاف باند و افزایش جذب نور مرئی می گردد (۱ و ۱۲-۹).

در راستای ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ از طریق

دوپ شدن گوگرد، پژوهش های متعددی صورت گرفته است. برای مثال گوان و همکاران (۱۱)، با استفاده از یک روش نمک مذاب اصلاح شده در دمای 500°C درجه سانتی گراد، موفق به سنتز $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد ($S-g-C_3N_4$) شدند. نمونه $S-1/83\%$ CN5.0% تهیه شده، شکاف باند باریک تری معادل $1/83\%$ الکترون ولت (در مقایسه با $2/55$ الکترون ولت برای $g-C_3N_4$ خالص) و جذب نور مرئی فوق العاده ای را نشان داد. مهم تر اینکه، نرخ تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو و تتراسایکلین به ترتیب 10° و 20° برابر بیشتر از $g-C_3N_4$ تهیه شده با روش های حرارتی معمول بود. این افزایش عملکرد به جایگزینی اتم نیتروژن شبکه با گوگرد، تنظیم ساختار الکترونیکی و بهینه سازی جداسازی جفت الکترون-حفره نسبت داده شد. پرز-تورس و همکاران (۹) نیز کارایی نانوساختارهای ناهمگون لایه لایه شده $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد را برای تخریب کارآمد متیلن بلو در نور مرئی نشان دادند. این سیستم های ناهمگون، به ویژه نمونه دوپ شده با 75% درصد جرمی گوگرد، فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یافته ای را با ثابت نرخ ظاهری (k_{app}) برابر با $1.92 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ از خود نشان دادند. مطالعات فوتولومینسانس^۴ نیز تأیید کرد که این هتروجانکشن ها^۵، احتمال ترکیب مجدد الکترون-حفره کمتری دارند که به بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی آن ها کمک می کند. همچنین، آن و همکاران (۱۲)، با تهیه مواد $S-g-C_3N_4$ از طریق حرارت دادن مخلوط های اوره و تیواوره در نسبت های وزنی مختلف در 550°C درجه سانتی گراد، اثر مثبت دوپ شدن گوگرد را بر تخریب رودامین B در محلول آبی تحت نور مرئی تأیید کردند. نمونه $SCN\ 75:25$ ، بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی را به دلیل وجود بیشترین مقدار گوگرد دوپ شده در ماتریس $g-C_3N_4$ و در نتیجه کاهش شکاف باند نشان داد. این کاهش شکاف باند نیز با محاسبات نظری به اثبات رسید. این پژوهش ها همگی بر پتانسیل بالای دوپ شدن گوگرد در بهبود خواص فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ تأکید دارند.

نواوری اصلی این مطالعه، در استفاده از پیش ماده ارزان و در دسترس ملامین و توسعه یک روش سنتز حرارتی ساده و یک-

میلی گرم ملامین در یک بوته آلومینایی با درب بسته قرار داده شد. دمای کوره به تدریج با نرخ پنج درجه سانتی گراد در دقیقه تا ۵۵۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت و به مدت دو ساعت در این دما نگه داشته شد. سپس کوره در طول شب تا دمای اتاق خنک شد. این مرحله اولیه، منجر به تولید یک پودر زرد لیمویی-رنگ شد که نشان دهنده تراکم جزئی پیش ماده ملامین بود.

در مرحله دوم، پودر زرد حاصل از مرحله اول به یک بوته آلومینایی تمیز با درب باز منتقل شد. دمای کوره مجدداً با نرخ پنج درجه سانتی گراد در دقیقه تا ۵۵۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت و به مدت دو ساعت در این دما حفظ شد. سپس کوره در طول شب تا دمای محیط خنک شد. نمونه نهایی به دست آمده پس از این مرحله دوم، یک پودر سفیدرنگ $g-C_3N_4$ بود.

۲-۳- سنتز نانوصفحات $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد (S-CN)

برای سنتز پودر $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد، از روشی ابداعی در آزمایشگاه استفاده شد. بدین منظور، مقدار مشخصی از ماده $g-C_3N_4$ سنتز شده به همراه مقدار معینی پودر گوگرد خالص در یک قایق آلومینایی ریخته شد. سپس، قایق در یک لوله استوانه‌ای شیشه‌ای قرار گرفت و انتهای لوله با استفاده از حرارت و روش‌های شیشه‌گری مسدود گردید. این استوانه شیشه‌ای، در داخل کوره و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت داده شد. پس از خنک شدن کوره، استوانه شیشه‌ای خارج و پس از شکستن آن، محتویاتش جمع‌آوری شد. پودر حاصل، به رنگ صورتی مشاهده شد. شکل (۱)، مراحل سنتز نانوصفحات $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد (S-CN) را به صورت طرحواره نشان می‌دهد.

فرآیند سنتز نانوصفحات $g-C_3N_4$ گوگرددار، معمولاً از طریق پلیمریزاسیون حرارتی ملامین در حضور یک منبع گوگرد انجام می‌گیرد. در این روش، ملامین ابتدا در دمای پایین‌تر تحت آمین-زدایی قرار گرفته و به ترکیبات پیش-پلیمری مانند ملون و ملام تبدیل می‌شود. سپس، با افزایش دما، این ترکیبات پلیمریزه شده و ساختار دوبعدی لایه‌ای $g-C_3N_4$ را تشکیل می‌دهند. همزمان،

مرحله‌ای نهفته است که امکان دوپ شدن هم‌زمان با گوگرد را در حین تشکیل ساختار نانوصفحه‌ای $g-C_3N_4$ فراهم می‌آورد. این رویکرد، در مقایسه با روش‌های چندمرحله‌ای رایج، سادگی و قابلیت مقیاس‌پذیری بالایی را ارائه می‌دهد. در این پژوهش، تأثیر دقیق نسبت‌های مختلف پیش ماده ملامین به گوگرد بر مورفولوژی کنترل شده نانوصفحات نهایی و به ویژه بر عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها در حذف آلاینده متیلن بلو تحت تابش نور مرئی، با جزئیات بیشتر مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. هدف نهایی، شناسایی شرایط بهینه سنتز برای دستیابی به حداکثر کارایی فوتوکاتالیستی است. علاوه بر این، این مطالعه به دنبال ارائه یک درک عمیق‌تر و جامع از سازوکار دقیق ارتقا فعالیت فوتوکاتالیستی ناشی از دوپ شدن گوگرد در این نانوساختارها، با بهره‌گیری از طیف وسیعی از روش‌های پیشرفته مشخصه‌یابی مواد است که به تبیین روابط ساختار-عملکرد کمک شایانی خواهد کرد.

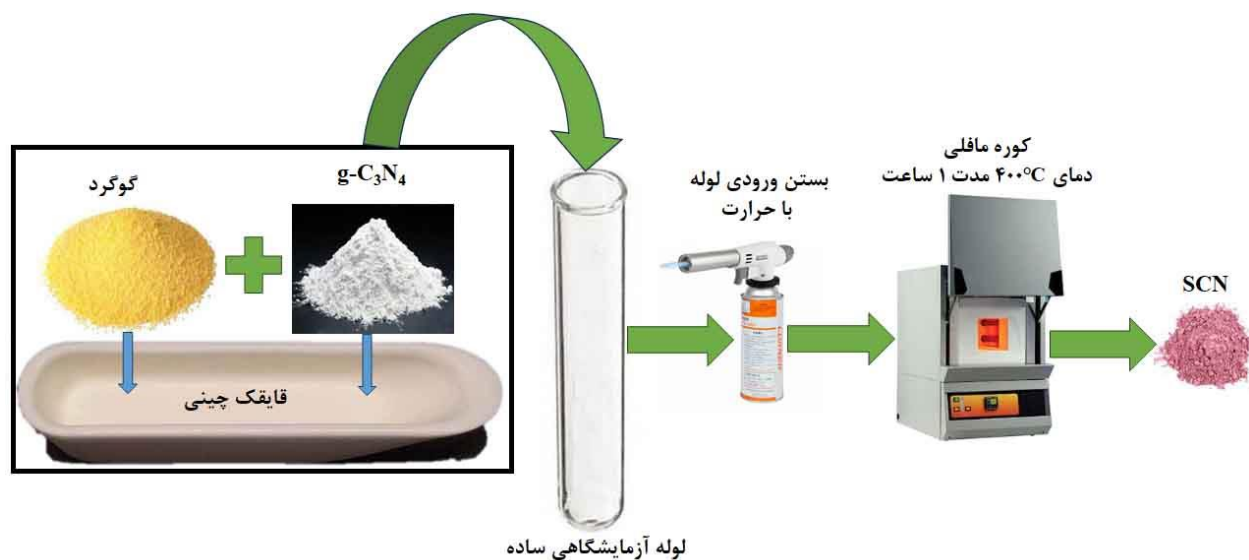
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

ملامین با خلوص $\geq 99\%$ (شرکت مرک، آلمان)، به عنوان پیش ماده اصلی برای سنتز $g-C_3N_4$ مورد استفاده قرار گرفت. گوگرد با خلوص $\geq 99\%$ (شرکت مرک، آلمان)، به عنوان منبع گوگرد برای فرآیند دوپ شدن به کار رفت. مقادیر مختلف گوگرد برای دستیابی به درصدهای وزنی متفاوت گوگرد در محصول نهایی استفاده شد. آب دوبار تقطیر، به عنوان حلال در مراحل شستشو مورد استفاده قرار گرفت. رنگ آلی متیلن بلو^۷ با خلوص بالا (شرکت مرک، آلمان)، به عنوان آلاینده مدل برای ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی به کار رفت.

۲-۲- سنتز نانوصفحات $g-C_3N_4$

برای سنتز نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$)، از روش پلیمریزاسیون حرارتی دو مرحله‌ای با استفاده از ملامین ($C_3H_6N_6$) به عنوان پیش ماده استفاده شد. در مرحله اول، ۱۰



شکل ۱- طرحواره مراحل سنتز نانوصفحات $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد (S-CN).



شکل ۲- تصویر نمونه های سنتز شده در هر مرحله.

می گردند. این فرآیند در نهایت منجر به تشکیل نانوصفحات کریستالی $g-C_3N_4$ گوگرددار با خواص فوتوکاتالیستی بهبود یافته می شود. شکل (۲) تصویر نمونه های سنتز شده را در هر مرحله نمایش می دهد.

منبع گوگرد تجزیه شده و اتم های گوگرد از طریق مکانیسم هایی نظیر جایگزینی با اتم های نیتروژن در حلقه تری آزین، اتصال به لبه ها و نقص های ساختاری و یا قرارگیری بین لایه ها، در ساختار در حال شکل گیری $g-C_3N_4$ نفوذ کرده و منجر به دوپ شدن آن

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های $g-C_3N_4$ خالص و دوپ شده با مقادیر مختلف گوگرد

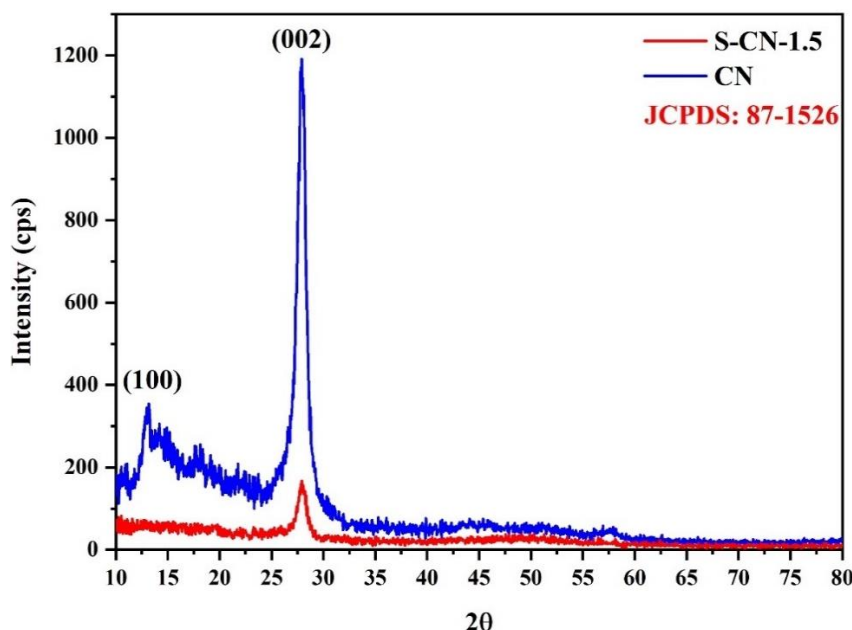
هدف	درصد وزنی اسمی گوگرد (تقریبی)	مقدار گوگرد (گرم)	نام نمونه
نمونه مرجع $g-C_3N_4$ بدون دوپ شدن	0%	0	CN خالص
بررسی اثرات اولیه دوپ شدن با مقدار کم گوگرد	کم	0.5	S-CN-0.5
بررسی اثرات دوپ شدن با مقدار متوسط گوگرد	متوسط	1	S-CN-1
بررسی اثرات دوپ شدن با مقدار زیاد گوگرد و احتمال تشکیل فازهای ثانویه	زیاد	2	S-CN-2
بررسی دقیق‌تر محدوده بهینه دوپ شدن	متوسط-زیاد	1.5	S-CN-1.5

نمونه‌های دوپ شده با گوگرد، براساس مقدار گوگرد خالص اولیه مورد استفاده، نام‌گذاری شدند (به عنوان مثال، S-CN-0.5، S-CN-1 و S-CN-2). طراحی آزمایشات این پژوهش بر اساس جدول (۱) صورت گرفته است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) به عنوان نمونه مرجع و نمونه‌های دوپ شده با گوگرد (S-CN) با مقادیر مختلف گوگرد سنتز شده‌اند. هدف از این طراحی، بررسی سازمان یافته تأثیر درصد‌های مختلف گوگرد بر خواص ساختاری، نوری و به ویژه فعالیت فوتوکاتالیستی نانوصفحات $g-C_3N_4$ در تجزیه آلاینده‌های آلی بوده است. مقادیر گوگرد در جدول به گونه‌ای انتخاب شده‌اند تا اثرات دوپ شدن با مقدار کم، متوسط و زیاد گوگرد مورد ارزیابی قرار گیرد و در نهایت، شرایط بهینه برای دستیابی به بالاترین عملکرد فوتوکاتالیستی تعیین شود. نمونه S-CN-1.5 نیز به منظور بررسی دقیق‌تر محدوده غلظت بهینه گوگرد در این طراحی گنجانده شده است.

۲-۴- شناسایی و مشخصه‌یابی

ساختار بلوری و فازهای مواد سنتز شده، با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس^۸ (مدل X'Pert Pro MPD، شرکت فیلیپس) با استفاده از منبع $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) در محدوده زاویه‌ای 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه و با سرعت اسکن ۰/۰۵ درجه در ثانیه در دانشگاه کاشان، مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی و ساختار نانویی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری^۹ (مدل JEM-2100F، شرکت JEOL) با ولتاژ شتاب ۲۰۰ کیلوولت در دانشکده

مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه تهران، مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ها برای آنالیز TEM، با پراکنده کردن پودر در اتانول و قراردادن چند قطره از سوسپانسیون روی توری مسی پوشیده شده با فیلم کربنی آماده شدند. طیف‌سنجی بازتابی انتشار یافته فرابنفش-مرئی^{۱۰}، خواص جذب نوری نمونه‌ها در ناحیه فرابنفش-مرئی با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی بازتاب پراکنده فرابنفش-مرئی (مدل UV-2600، شرکت شیمادزو) در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر در دانشگاه کاشان، مورد ارزیابی قرار گرفت. از طیف‌های بازتاب، طیف‌های جذب با استفاده از تابع کوپلکا-مونک^{۱۱} تبدیل و شکاف باند نوری مواد با استفاده از روش تاک تعیین شد. طیف‌های تبدیل فوریه مادون قرمز^{۱۲} نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) و نمونه بهینه دوپ شده با گوگرد (S-CN-1.5) با استفاده از طیف‌های فوتولومینسانس (PL) نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) و نمونه بهینه دوپ شده با گوگرد (S-CN-1.5) با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فوتولومینسانس (مدل FP-8500، شرکت JASCO) در مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، در دمای اتاق ثبت شدند. طول موج تحریک برای ثبت طیف‌های PL، ۳۶۵ نانومتر انتخاب شد و طیف‌های نشری در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر در دانشگاه صنعتی شریف، مورد بررسی قرار گرفتند. شکاف‌های ورودی و خروجی تکفام‌ساز^{۱۳} روی پنج نانومتر تنظیم شدند. هدف از آنالیز PL، ارزیابی کارایی جداسازی و باز ترکیب حامل‌های بار تولید شده در نمونه‌ها بود. شدت کمتر پیک‌های PL، نشان‌دهنده نرخ باز ترکیب پایین‌تر و جداسازی کارآمدتر حامل‌های بار است.



شکل ۳- الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه $g-C_3N_4$ خالص (خط آبی) و نمونه $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد $S-g-C_3N_4$ (خط قرمز).

۲-۵- ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی و مشخصه یابی مواد سنتز شده

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه $g-C_3N_4$ خالص و نمونه دوپ شده با گوگرد ($S-g-C_3N_4$)، در شکل (۳) نشان داده شده است. الگوی XRD نمونه $g-C_3N_4$ خالص، دو پیک اصلی را در $2\theta \approx 13^\circ$ و $2\theta \approx 27^\circ$ نشان می دهد که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۰) و (۰۰۲) ساختار لایه ای هگزاگونال $g-C_3N_4$ مطابق با کد استاندارد JCPDS No. 87-1526 هستند. پیک در $2\theta \approx 27^\circ$ ناشی از فاصله بین لایه های گرافیت مانند و پیک در $2\theta \approx 13^\circ$ مربوط به واحد تکرار شونده در درون لایه ها است (۱۳-۱۵).

با بررسی الگوی XRD نمونه $S-g-C_3N_4$ ، مشاهده می شود که موقعیت پیک های اصلی $g-C_3N_4$ حفظ شده است که نشان دهنده حفظ ساختار کلی لایه ای پس از فرآیند دوپ شدن با گوگرد می باشد. با این حال، شدت هر دو پیک به طور قابل توجهی در نمونه دوپ شده کاهش یافته است. کاهش شدت پیک ها، می تواند ناشی از کاهش اندازه کریستالیت ها و افزایش اختلال در

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه های سنتز شده، در تجزیه رنگ آلی متیلن بلو (MB) در محلول آبی تحت تابش نور مرئی در مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین ارزیابی شد. از مجموعه لامپ های LED (طیف کامل SMD سوپر آی جی ال ۲۰۰۰، شرکت ایران گرو لایت)، به عنوان منبع نور مرئی استفاده شد. در یک آزمایش معمول، مقدار ۵۰ میلی گرم از فوتوکاتالیست به ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر اضافه شد. قبل از تابش نور، سوسپانسیون به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی و تحت هم زدن مداوم قرار گرفت تا تعادل جذب سطحی بین فوتوکاتالیست و محلول رنگ برقرار شود. سپس، لامپ نور مرئی روشن شد و نمونه در فواصل زمانی معین (هر ۱۰ دقیقه) برداشت و با استفاده از سانتریفیوژ جدا شد. تغییرات در غلظت متیلن بلو در محلول با اندازه گیری جذب در طول موج ۶۶۴ نانومتر (طول موج ماکزیمم جذب متیلن بلو)، با استفاده از دستگاه طیف سنجی فرابنفش-مرئی (مدل APEL PD303UV) مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲- مقایسه نتایج آنالیز ریتولد شامل پارامترهای شبکه و فاصله بین صفحات (002) برای نمونه‌های $g-C_3N_4$ بدون دوپ و دوپ شده با گوگرد

پارامتر	$g-C_3N_4$ (بدون دوپ)	$g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد
پارامتر شبکه a (Å)	$\approx 4/70$	$\approx 4/72$
پارامتر شبکه b (Å)	$\approx 4/70$	$\approx 4/72$
پارامتر شبکه c (Å)	$\approx 6/70$	$\approx 6/75$
زاویه بین سلولی α (درجه)	۹۰	۹۰
زاویه بین سلولی β (درجه)	۹۰	۹۰
زاویه بین سلولی γ (درجه)	۱۲۰	۱۲۰
حجم سلول واحد ($\text{\AA}^3$)	$\approx 130/2$	$\approx 132/5$
فاصله بین صفحات 14 (Å) (002)	$\approx 3/34$	$\approx 3/37$

به‌طور خاص فاصله بین صفحات بلوری $g-C_3N_4$ (002) شده است که این موضوع در جدول (۲) به‌صورت مقایسه‌ای برای نمونه‌های دوپ شده و بدون دوپ ارائه شده است. دوپ شدن گوگرد، به دلیل اندازه اتمی بزرگ‌تر گوگرد نسبت به نیتروژن، می‌تواند منجر به انبساط جزئی در ساختار شبکه $g-C_3N_4$ شود. این امر به طور معمول، با افزایش اندکی در پارامترهای شبکه، به‌ویژه c که مربوط به فاصله بین لایه‌ها است و در نتیجه افزایش فاصله بین صفحات بلوری، به‌خصوص برای پیک (002) که نشان‌دهنده فاصله بین لایه‌های گرافیتیک است، همراه است.

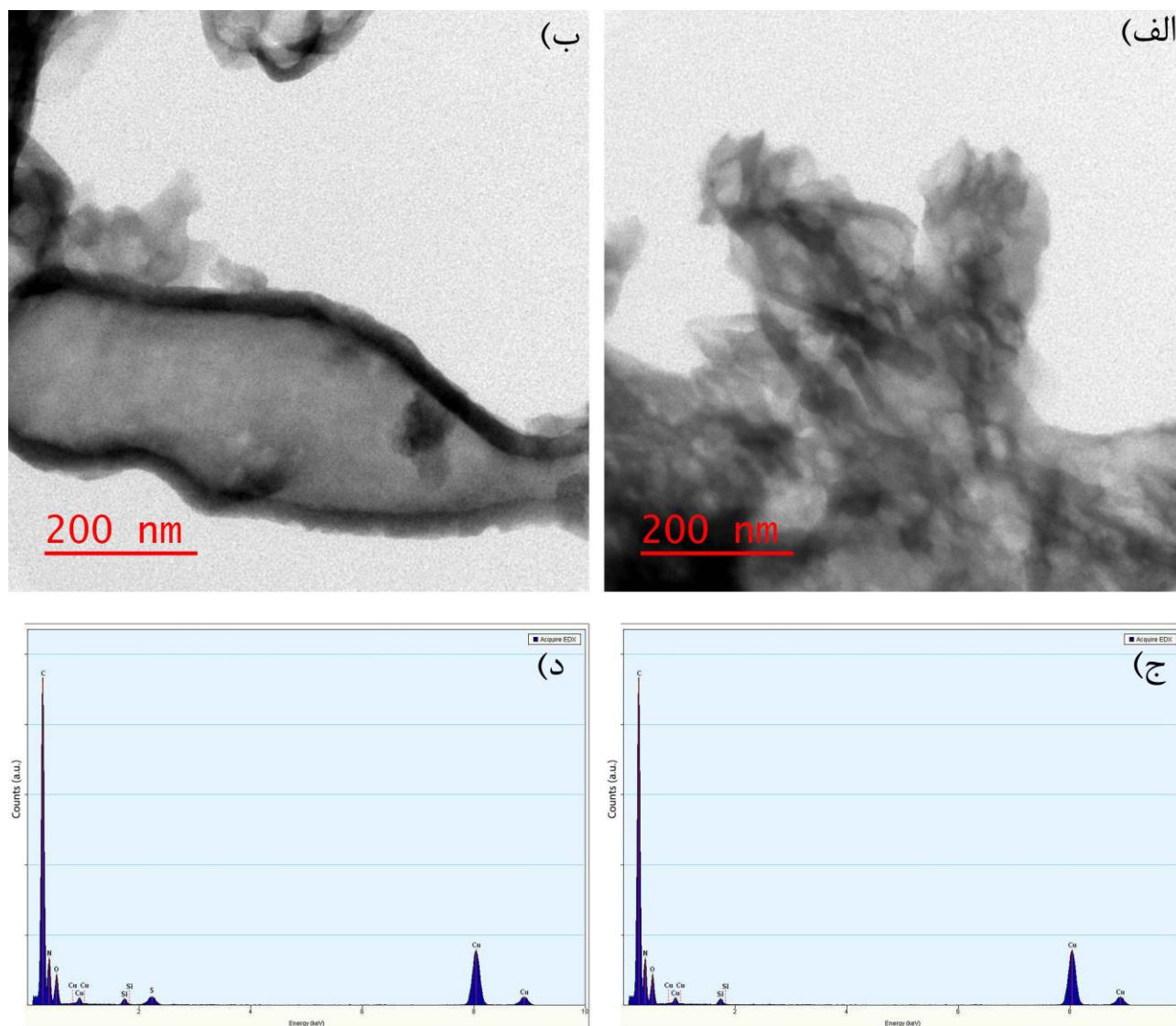
آنالیز میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

به‌منظور بررسی دقیق‌تر مورفولوژی و ترکیب عنصری نمونه $g-C_3N_4$ خالص و نمونه دوپ شده با گوگرد ($S-g-C_3N_4$)، آنالیز میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس^{۱۶} انجام شد. تصویر TEM نمونه $g-C_3N_4$ خالص (شکل ۴-الف)، ساختار لایه‌ای و مورفولوژی نامنظم با اندازه‌های جانبی در مقیاس نانومتر را نشان می‌دهد که تشکیل نانوصفحات متراکم و روی هم انباشته شده را تأیید می‌کند. طیف EDS مربوط به این نمونه (شکل ۴-ب)، حضور عناصر کربن (C) و نیتروژن (N) را به‌عنوان عناصر اصلی تشکیل‌دهنده $g-C_3N_4$ تأیید می‌کند. پیک‌های ضعیف مربوط به مس (Cu) و سیلیکون (Si)، احتمالاً ناشی از شبکه نگهدارنده نمونه در طول

ساختار کریستالی $g-C_3N_4$ به‌دلیل ورود اتم‌های گوگرد با اندازه و الکترون‌گاتیوی متفاوت به شبکه باشد. این اختلالات می‌توانند منجر به کاهش پراش همدوس اشعه ایکس از نواحی منظم ساختار شوند (۲۰-۱۶).

علاوه‌بر کاهش شدت پیک‌ها، در نمونه $S-g-C_3N_4$ یک ناحیه پهن و با شدت کم در محدوده 2θ بین 10° تا 25° درجه نیز قابل مشاهده است. این پدیده، می‌تواند نشان‌دهنده کاهش درجه کریستالیتی و افزایش بی‌نظمی در ساختار لایه‌ای $g-C_3N_4$ پس از دوپ با گوگرد باشد. همچنین، احتمال تشکیل مقادیر کمی از فازهای آمورف یا با کریستالیتی پایین حاوی گوگرد که پیک‌های XRD مشخصی ندارند اما به پراکندگی کلی اشعه ایکس کمک می‌کنند، وجود دارد که می‌تواند به کاهش شدت پیک‌های فاز اصلی منجر شود. عدم ظهور پیک‌های جدید مربوط به فازهای حاوی گوگرد نشان می‌دهد که گوگرد به طور مؤثری در ساختار $g-C_3N_4$ پراکنده شده است و فازهای جداگانه تشکیل نشده‌اند. کاهش کریستالیتی و افزایش نقص‌های ساختاری ناشی از دوپ-شدن گوگرد می‌تواند بر خواص فیزیکی و شیمیایی ماده، ازجمله فعالیت فوتوکاتالیستی آن، تأثیرگذار باشد (۲۴-۲۱).

علاوه‌براین، برای تحلیل دقیق‌تر ساختار و تغییرات ایجادشده در اثر دوپ شدن گوگرد، آزمون ریتولد^{۱۵} روی داده‌های XRD انجام شده است. نتایج آنالیز ریتولد (جدول ۲)، نشان می‌دهد که دوپ شدن گوگرد منجر به افزایش جزئی در پارامترهای شبکه و

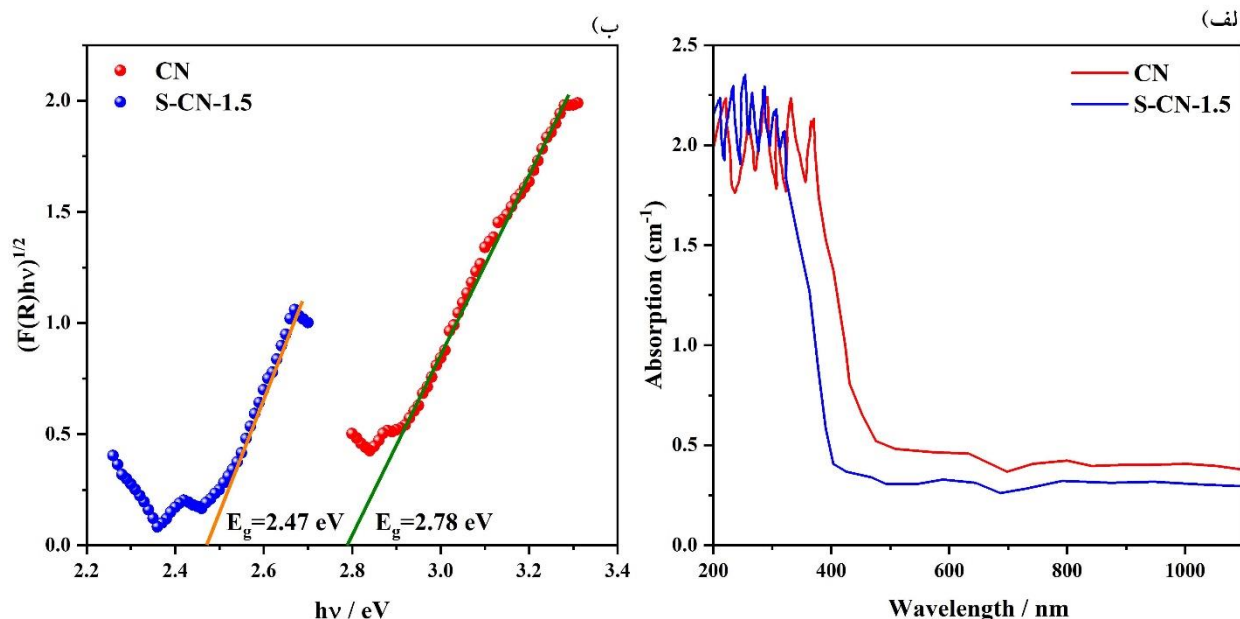


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) از (الف) نمونه $g-C_3N_4$ خالص و (ب) نمونه $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد
(ج) و نمونه $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد (S- $g-C_3N_4$) (د).

به نظر می‌رسد که می‌تواند نشان‌دهنده نازک‌تر شدن لایه‌ها و یا کاهش تراکم بسته‌بندی آن‌ها باشد. همچنین، لبه‌های نانوصفحات در نمونه دوپ شده نسبت به نمونه خالص، ممکن است کمی ناهموارتر و دارای پیچیدگی بیشتری باشند که احتمالاً ناشی از ورود اتم‌های گوگرد به ساختار و ایجاد اختلالات می‌باشد. این تغییرات در مورفولوژی، با کاهش کریستالیتی مشاهده شده در آنالیز XRD همخوانی دارد و نشان می‌دهد که دوپ شدن بر فرآیند رشد و تشکیل ساختار نانویی $g-C_3N_4$ تأثیرگذار بوده

آنالیز هستند. همچنین، پیک اکسیژن (O) می‌تواند ناشی از جذب سطحی یا اکسیداسیون جزئی در معرض هوا باشد. عدم وجود پیک مربوط به گوگرد در این طیف، خلوص نمونه $g-C_3N_4$ خالص را تأیید می‌کند.

در مقابل، تصویر TEM نمونه S- $g-C_3N_4$ (شکل ۴-پ) نشان می‌دهد که دوپ شدن با گوگرد، منجر به تغییراتی در مورفولوژی نانوصفحات شده است. در مقایسه با نمونه خالص، نانوصفحات در نمونه دوپ شده کمتر متراکم و با شفافیت بیشتری



شکل ۵- (الف) طیف جذب UV-Vis DRS و (ب) نمودار Tauc برای نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) و نمونه $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد (S-CN-1.5).

به دلیل تغییرات در ساختار الکترونی $g-C_3N_4$ ناشی از حضور اتم‌های گوگرد باشد که منجر به تحریک تعداد بیشتری از الکترون‌ها و حفره‌ها تحت تابش نور مرئی می‌شود و برای فعالیت فوتوکاتالیستی مطلوب است.

برای تعیین مقدار شکاف باند انرژی (E_g) نمونه‌ها، از نمودار تائوک^{۱۷} استفاده شد. با توجه به اینکه $g-C_3N_4$ یک نیمه‌رسانا با انتقال غیرمستقیم باند است، از رابطه (۱) استفاده شد،

$$(F(R)hv)^{1/2} = A(hv - E_g) \quad (1)$$

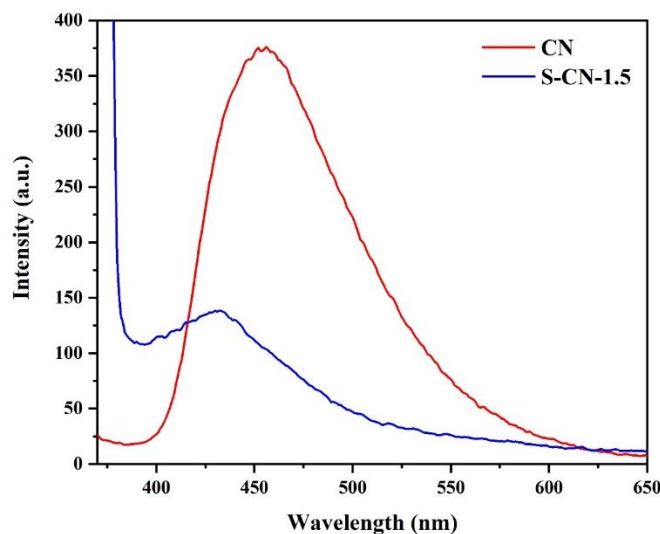
که در آن $F(R)$ تابع کوبلکا-مونک، hv انرژی فوتون و A یک ثابت است (۲۹ و ۳۰).

شکل (۵-ب)، نمودارهای تائوک برای نمونه‌های CN و S-CN-1.5 را نشان می‌دهد. با برون‌یابی قسمت خطی نمودار به محور انرژی، مقدار شکاف باند انرژی برای نمونه خالص CN حدود 2.78 eV به دست آمد که با مقادیر گزارش شده در منابع مطابقت دارد. در مقابل، شکاف باند انرژی برای نمونه S-CN-1.5 به طور قابل توجهی کاهش یافته و به حدود 2.47 eV رسیده است. این کاهش در شکاف باند انرژی پس از دوپ با گوگرد، دلیل اصلی افزایش جذب نور مرئی در این نمونه است. ورود اتم‌های

است. طیف EDS مربوط به این نمونه (شکل ۴-ت)، علاوه بر پیک‌های کربن (C) و نیتروژن (N)، پیک مشخصی را در حوالی $2/3 \text{ keV}$ نشان می‌دهد که مطابق با موقعیت انرژی پیک $K\alpha$ عنصر گوگرد (S) است. این پیک تأیید می‌کند که عنصر گوگرد با موفقیت در ساختار $g-C_3N_4$ وارد شده است (۲۸-۲۵).

آنالیز طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS)

به منظور بررسی خواص نوری و تعیین شکاف باند انرژی نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) و نمونه بهینه دوپ شده با گوگرد (S-CN-1.5)، آنالیز طیف‌سنجی بازتاب پراکنده فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS) انجام شد. شکل (۵-الف)، طیف جذب UV-Vis DRS این دو نمونه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه خالص CN جذب قابل توجهی در ناحیه فرابنفش دارد و با ورود به ناحیه مرئی، جذب آن به شدت کاهش می‌یابد. در مقابل، نمونه S-CN-1.5 در ناحیه مرئی جذب نور بیشتری از خود نشان می‌دهد و لبه جذب آن به سمت طول-موج‌های بلندتر (انتقال به سمت قرمز)، جابجا شده است. این افزایش جذب نور مرئی در نمونه دوپ شده با گوگرد، می‌تواند



شکل ۶- طیف‌های فوتولومینسانس (PL) نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) و نمونه $g-C_3N_4$ دوپ شده با گوگرد (S-CN-1.5) تحت طول موج تحریک ۳۶۵ نانومتر.

در حدود ۴۵۰ نانومتر) نشان می‌دهد. این شدت بالای انتشار PL، نشان‌دهنده نرخ بازترکیب نسبتاً بالای حامل‌های بار تولیدشده در $g-C_3N_4$ خالص است. در مقابل، شدت پیک PL در نمونه S-CN-1.5، به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است. این کاهش چشمگیر در شدت انتشار PL، نشان می‌دهد که دوپ‌شدن گوگرد به‌طور مؤثری از بازترکیب الکترون-حفره‌ها جلوگیری کرده و جداسازی آن‌ها را تسهیل می‌کند.

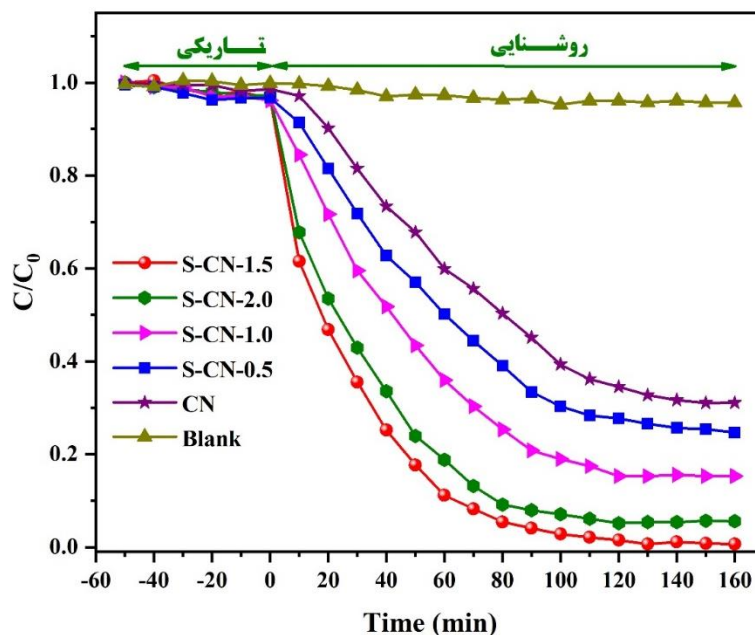
کاهش نرخ بازترکیب در نمونه‌های دوپ‌شده با گوگرد می‌تواند به عوامل مختلفی نسبت داده شود. اتم‌های گوگرد می‌توانند به‌عنوان مراکز گیراندازی برای الکترون‌ها یا حفره‌ها عمل کرده و مسیرهای بازترکیب آن‌ها را مسدود کنند. علاوه بر این، تغییر در ساختار الکترونی $g-C_3N_4$ ناشی از دوپ‌شدن گوگرد، همان‌طور که در نتایج UV-Vis DRS نیز مشاهده شد (کاهش شکاف باند)، می‌تواند منجر به انتقال و جداسازی بهتر حامل‌های بار شود و احتمال برخورد و بازترکیب آن‌ها را کاهش دهد. جداسازی کارآمدتر حامل‌های بار منجر به افزایش تعداد الکترون‌ها و حفره‌های در دسترس برای شرکت در واکنش‌های ردوکس سطحی و تجزیه آلاینده‌ها می‌شود. بنابراین، نتایج آنالیز PL به وضوح نشان می‌دهد که دوپ‌شدن

گوگرد به ساختار $g-C_3N_4$ ، می‌تواند با تغییر در ساختار الکترونی و ایجاد سطوح انرژی جدید در داخل یا نزدیک به شکاف باند، منجر به کاهش انرژی مورد نیاز برای تحریک الکترون‌ها و در نتیجه افزایش جذب در ناحیه مرئی شود. این کاهش شکاف باند و افزایش جذب نور مرئی، انتظار می‌رود که منجر به بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه S-CN-1.5 در مقایسه با نمونه خالص CN شود.

آنالیز فوتولومینسانس (PL)

طیف‌های فوتولومینسانس (PL)، به‌منظور بررسی کارایی جداسازی و نوترکیبی حامل‌های بار تولیدشده در نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) و نمونه بهینه دوپ‌شده با گوگرد (S-CN-1.5) ثبت شدند و نتایج در شکل (۶) نشان داده شده است. شدت انتشار PL، به‌طور مستقیم با نرخ بازترکیب الکترون-حفره‌های تولیدشده مرتبط است. شدت کمتر پیک‌های PL، نشان‌دهنده نرخ بازترکیب پایین‌تر و در نتیجه جداسازی کارآمدتر حامل‌های بار است که برای فعالیت فوتوکاتالیستی مطلوب‌تر است (۳۴-۳۱).

همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، نمونه خالص CN یک پیک PL با شدت بالا در ناحیه مرئی (با حداکثر مقدار



شکل ۷- منحنی‌های تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو (MB) توسط نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) و نمونه‌های $g-C_3N_4$ دوپ شده با درصد‌های مختلف گوگرد (S-CN-2.0, S-CN-1.5, S-CN-1.0, S-CN-0.5) تحت تابش نور مرئی.

می‌دهد که تخریب خودبه‌خودی MB تحت نور مرئی در طول زمان آزمایش ناچیز است.

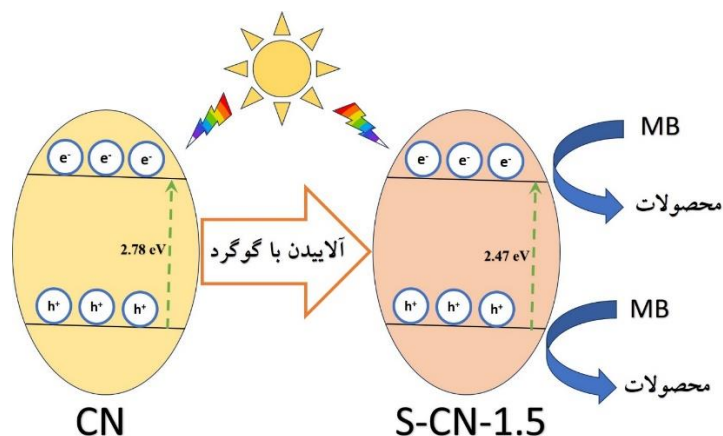
نمونه خالص CN، فعالیت فوتوکاتالیستی محدودی در تجزیه MB تحت نور مرئی نشان داد و پس از ۱۶۰ دقیقه تابش، تنها حدود ۷۰ درصد از رنگ تخریب شد. با این حال، نمونه‌های دوپ شده با گوگرد فعالیت فوتوکاتالیستی به مراتب بالاتری از خود نشان دادند. به طور خاص، نمونه S-CN-1.5 که با استفاده از نسبت بهینه پیش‌ماده گوگرد در حین سنتز تهیه شده بود، بالاترین راندمان تجزیه MB را نشان داد و پس از ۱۶۰ دقیقه تابش نور مرئی، حدود ۹۵ درصد از مولکول‌های MB را تخریب کرد.

با بررسی اثر درصد‌های مختلف دوپ شدن گوگرد، مشاهده می‌شود که با افزایش میزان گوگرد از S-CN-0.5 تا S-CN-1.5، فعالیت فوتوکاتالیستی به تدریج افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل افزایش جذب نور مرئی و بهبود کارایی جداسازی حامل‌های بار تولیدشده، با ورود اتم‌های گوگرد به ساختار $g-C_3N_4$ و ایجاد مراکز فعال بیشتر باشد؛ همان‌طور که در نتایج UV-Vis DRS و PL نیز مشاهده شد. با این حال، با افزایش بیشتر

گوگرد نقش مهمی در بهبود کارایی جداسازی حامل‌های بار تولیدشده در $g-C_3N_4$ و در نتیجه افزایش پتانسیل فعالیت فوتوکاتالیستی آن دارد. کاهش شدت PL در نمونه S-CN-1.5، با نتایج افزایش جذب نور مرئی و کاهش شکاف باند انرژی در آنالیز UV-Vis DRS همخوانی دارد و در مجموع، این یافته‌ها نشان‌دهنده بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی مورد انتظار برای نمونه دوپ شده با گوگرد است.

۳-۲- ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه $g-C_3N_4$ خالص (CN) و نمونه‌های دوپ شده با درصد‌های مختلف گوگرد (S-CN-1.0, S-CN-0.5, S-CN-2.0, S-CN-1.5)، در تجزیه رنگ آلی متیلن بلو (MB) تحت تابش نور مرئی، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۷) نشان داده شده است. قبل از شروع تابش نور، مخلوط واکنش در تاریکی هم‌زده شد تا جذب سطحی MB روی سطح کاتالیزور، به تعادل برسد. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، میزان جذب سطحی MB برای تمامی نمونه‌ها نسبتاً کم است. آزمایش کنترل بدون حضور کاتالیزور (Blank) نیز نشان



شکل ۸- طرحواره سازوکار احتمالی بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ پس از دوپ با گوگرد (نمونه S-CN-1.5 در مقایسه با $g-C_3N_4$ خالص (CN))، نشان‌دهنده کاهش شکاف باند انرژی و افزایش تولید و جداسازی حامل‌های بار برای تخریب متیلن بلو (MB).

بزرگ (2.78 eV)، تنها قادر به جذب بخش محدودی از نور مرئی است. پس از جذب فوتون‌های نور، الکترون‌ها از نوار ظرفیت^{۱۸} به نوار رسانش^{۱۹} برانگیخته شده و حفره‌هایی (h^+) در نوار ظرفیت ایجاد می‌شوند. با این حال، به دلیل نرخ بازترکیب بالای این زوج‌های الکترون-حفره، تعداد کمی از آن‌ها برای شرکت در واکنش‌های ردوکس سطحی و تجزیه آلاینده‌ها، در دسترس باقی می‌مانند که منجر به فعالیت فوتوکاتالیستی محدود می‌شود (۳۵).

دوپ شدن $g-C_3N_4$ با گوگرد (نمونه S-CN-1.5)، منجر به کاهش شکاف باند انرژی به حدود 2.47 eV می‌شود. این کاهش شکاف باند، باعث می‌شود که نمونه دوپ‌شده قادر به جذب بخش بیشتری از نور مرئی با انرژی کمتر باشد و در نتیجه، تعداد بیشتری از حامل‌های بار تولید شود. علاوه بر این، نتایج آنالیز PL نشان داد که دوپ شدن گوگرد به‌طور مؤثری نرخ بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها را کاهش می‌دهد و جداسازی آن‌ها را تسهیل می‌کند. این امر می‌تواند به دلیل ایجاد مراکز گیراندازی توسط اتم‌های گوگرد و یا تغییر در ساختار الکترونی ماده باشد که انتقال و جداسازی فضایی حامل‌های بار را بهبود می‌بخشد (۳۱-۳۳).

در نتیجه افزایش تولید و جداسازی کارآمدتر حامل‌های بار در نمونه S-CN-1.5، تعداد بیشتری الکترون در نوار رسانش و حفره

میزان پیش‌ماده گوگرد به S-CN-2.0، فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند ناشی از تشکیل بیش از حد مراکز نقص که به عنوان مراکز بازترکیب عمل می‌کنند و یا پوشاندن احتمالی سطح فعال فوتوکاتالیست با گونه‌های گوگردی باشد، که در نهایت منجر به کاهش تعداد حامل‌های بار در دسترس برای واکنش‌های فوتوکاتالیستی می‌گردد.

بنابراین، نتایج فعالیت فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد که دوپ-شدن $g-C_3N_4$ با مقدار بهینه گوگرد (در این مطالعه، مربوط به نمونه S-CN-1.5)، به‌طور قابل توجهی عملکرد آن را در تجزیه آلاینده آلی متیلن بلو تحت نور مرئی بهبود می‌بخشد. این بهبود عملکرد، با تغییرات مطلوب در خواص نوری و الکترونیکی ماده که توسط آنالیزهای UV-Vis DRS و PL تأیید شد، همخوانی دارد.

۳-۳- سازوکار پیشنهادی ارتقا فعالیت فوتوکاتالیستی

بر اساس نتایج به‌دست آمده از آنالیزهای UV-Vis، TEM، XRD و DRS و همچنین عملکرد فوتوکاتالیستی در تخریب متیلن بلو، سازوکار احتمالی برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ پس از دوپ با گوگرد در شکل (۸)، به صورت طرحواره نشان داده شده است.

نمونه خالص (CN) $g-C_3N_4$ با شکاف باند انرژی نسبتاً

ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در تجزیه رنگ آلی متیلن بلو تحت تابش نور مرئی، نشان داد که دوپ شدن با مقدار بهینه گوگرد (نمونه S-CN-1.5) منجر به بهبود چشمگیر عملکرد فوتوکاتالیستی شده و قادر به تخریب حدود ۹۵ درصد از MB در مدت ۱۶۰ دقیقه بود؛ درحالی‌که نمونه خالص $g-C_3N_4$ فعالیت بسیار کمتری از خود نشان داد. کاهش شکاف باند انرژی و بهبود جداسازی حامل‌های بار تولیدشده، به‌عنوان عوامل اصلی در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های دوپ شده با گوگرد شناسایی شدند.

به‌طور خلاصه، این مطالعه نشان داد که دوپ شدن $g-C_3N_4$ با گوگرد از طریق یک روش سنتز ساده و مقرون‌به‌صرفه، یک راهکار مؤثر برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آن در تجزیه آلاینده‌های آلی تحت نور مرئی است. نتایج این پژوهش می‌تواند گامی مهم در راستای توسعه مواد فوتوکاتالیستی کارآمدتر و مبتنی بر $g-C_3N_4$ ، برای کاربردهای زیست‌محیطی باشد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مراتب قدردانی خود را از آزمایشگاه مرکزی مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین و تمامی افرادی که در مراحل مختلف این تحقیق، به‌ویژه در بخش تهیه مواد و انجام آزمایشات، همکاری و مساعدت نمودند، ابراز می‌داریم.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافع با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

مرتضی حاجی‌زاده اوغاز: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر داده‌ها، نوشتن مقاله. غلامرضا حیدری: جمع‌آوری داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه.

در نوار ظرفیت برای واکنش با مولکول‌های متیلن بلو جذب شده روی سطح کاتالیزور، در دسترس قرار می‌گیرند. الکترون‌های موجود در نوار رسانش می‌توانند با اکسیژن محلول واکنش داده و رادیکال‌های سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) تولید کنند، درحالی‌که حفره‌های موجود در نوار ظرفیت می‌توانند به‌طور مستقیم مولکول‌های MB را اکسید کرده یا با آب واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) تولید کنند. این گونه‌های فعال اکسیژن^{۲۰}، نقش اصلی را در تجزیه و معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی ایفا می‌کنند.

بنابراین، بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ پس از دوپ با گوگرد را می‌توان به‌طور عمده به دو عامل نسبت داد: (۱) افزایش جذب نور مرئی به دلیل کاهش شکاف باند انرژی و (۲) بهبود کارایی جداسازی حامل‌های بار تولیدشده که منجر به افزایش غلظت گونه‌های فعال اکسیژن در سطح کاتالیزور و در نهایت، افزایش نرخ تخریب آلاینده متیلن بلو می‌شود (۳۶ و ۳۷).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوصفحات $g-C_3N_4$ خالص و دوپ شده با درصد‌های مختلف گوگرد با استفاده از یک روش حرارتی ساده و با بهره‌گیری از پیش‌ماده ارزان ملامین و گوگرد سنتز شدند. مشخصه‌یابی مواد سنتز شده، با استفاده از XRD و TEM نشان داد که دوپ شدن گوگرد منجر به تغییراتی در ساختار و مورفولوژی $g-C_3N_4$ از جمله کاهش بلورینگی و نازک‌تر شدن نانوصفحات شده است؛ درحالی‌که ساختار کلی لایه‌ای حفظ گردیده است. آنالیز UV-Vis DRS نشان داد که دوپ شدن گوگرد، به‌طور مؤثری شکاف باند انرژی $g-C_3N_4$ را کاهش داده و جذب آن را در ناحیه نور مرئی افزایش داده است. همچنین، نتایج آنالیز PL بیانگر کاهش قابل توجه نرخ بازترکیب حامل‌های بار تولیدشده در نمونه‌های دوپ شده با گوگرد بود.

واژه‌نامه

1. band gap
2. electron-hole pairs
3. doping
4. photoluminescence (PL)
5. heterojunction
6. deionized water
7. methylene blue (MB)
8. X-ray diffraction (XRD)
9. transmission electron microscopy (TEM)
10. ultraviolet-visible diffuse reflectance (UV-Vis DRS)
11. Kubelka-Munk (K-M) function
12. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy
13. monochromator
14. d-spacing
15. Rietveld refinement
16. energy dispersive spectroscopy (EDS)
17. Tauc plot
18. valence band (VB)
19. conduction band
20. reactive oxygen species (ROS)

مراجع

1. Rizwan M, Zada A, Azizi S, Fazil P, Naeem M, Murtaza G, et al. Role of metal and non-metal dopants in modulating $g-C_3N_4$ for photocatalytic applications. *Int J Hydrog Energy*. 2025;97:1126–52. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.397>
2. Ismael M. A review on graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. *J Alloys Compd*. 2020;846:156446. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156446>
3. Ong WJ, Tan LL, Ng YH, Yong ST, Chai SP. Graphitic Carbon Nitride ($g-C_3N_4$)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem Rev*. 2016;116(12):7159–329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
4. Jafari A, Khademi S, Farahmandjou M, Darudi A, Rasuli R. Preparation and Characterization of Cerium Doped Titanium Dioxide Nanoparticles by the Electrical Discharge Method. *J Adv Mater Eng*. 2019;38(2):83–90. <https://doi.org/10.29252/jame.38.2.83>
5. Molaei MJ. Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) synthesis and heterostructures, principles, mechanisms, and recent advances: A critical review. *Int J Hydrog Energy*. 2023;48(84):32708–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.066>
6. Hayat A, Al-Sehemi AG, El-Nasser KS, Taha TA, Al-Ghamdi AA, Jawad Ali Shah Syed, et al. Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$)-based semiconductor as a beneficial candidate in photocatalysis diversity. *Int J Hydrog Energy*. 2022;47(8):5142–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.133>
7. Niu P, Zhang L, Liu G, Cheng H. Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities. *Adv Funct Mater*. 2012;22(22):4763–70. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200922>
8. Bai X, Yan S, Wang J, Wang L, Jiang W, Wu S, et al. A simple and efficient strategy for the synthesis of a chemically tailored $g-C_3N_4$ material. *J Mater Chem A* 2014;2(41):17521–9. <https://doi.org/10.1039/C4TA02781G>
9. Pérez-Torres AF, Hernández-Barreto DF, Bernal V, Giraldo L, Moreno-Piraján JC, Da Silva EA, et al. Sulfur-Doped $g-C_3N_4$ Heterojunctions for Efficient Visible Light Degradation of Methylene Blue. *ACS Omega* 2023;8(50):47821–34. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06320>
10. Xing J, Wang N, Li X, Wang J, Taiwaikuli M, Huang X, et al. Synthesis and modifications of $g-C_3N_4$ -based materials and their applications in wastewater pollutants removal. *J Environ Chem Eng*. 2022;10(6):108782. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108782>
11. Guan K, Li J, Lei W, Wang H, Tong Z, Jia Q, et al. Synthesis of sulfur doped $g-C_3N_4$ with enhanced photocatalytic activity in molten salt. *J Materiomics*. 2021;7(5):1131–42. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.01.008>
12. An TD, Phuc NV, Tri NN, Phu HT, Hung NP, Vo V. Sulfur-Doped $g-C_3N_4$ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Appl Mech Mater*. 2019;889:43–50. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.889.43>
13. Kianipour S, Razavi FS, Hajizadeh-Oghaz M, Abdulsahib WK, Mahdi MA, Jasim LS, et al. The synthesis of the P/N-type $NdCoO_3/g-C_3N_4$ nano-heterojunction as a high-performance photocatalyst for the enhanced photocatalytic degradation of pollutants under visible-light irradiation. *Arab J Chem*. 2022;15(6):103840. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103840>
14. Fei Y, Han N, Zhang M, Yang F, Yu X, Shi L, et al. Facile preparation of visible light-sensitive layered $g-C_3N_4$ for photocatalytic removal of organic pollutants. *Chemosphere*. 2022;307:135718. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135718>
15. Yang Y, Chen J, Mao Z, An N, Wang D, Fahlman BD. Ultrathin $g-C_3N_4$ nanosheets with an extended visible-light-responsive range for significant enhancement of photocatalysis. *RSC Adv*. 2017;7(4):2333–41. <https://doi.org/10.1039/C6RA26172H>
16. Abbas S, Khurshid H, Irfan M, Aamir M.

- Characterisation Analysis of Sulphur and Phosphorous Doped and Co-doped Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Materials. *Lond J Phys.* 2024;1(2). <https://doi.org/10.69710/ljp.v1i2.10365>
17. Sylvia B, Sumy J, Vishnu Kamath P. Distinguishing crystallite size effects from those of structural disorder on the powder X-ray diffraction patterns of layered materials | *Journal of Chemical Sciences. J Chem Sci* 2010;122(5):751-756. <https://doi.org/10.1007/s12039-010-0063-2>
 18. Shcherban ND, Filonenko SM, Ovcharov ML, Mishura AM, Skoryk MA, Aho A, Murzin DY. Simple method for preparing of sulfur-doped graphitic carbon nitride with superior activity in CO₂ photoreduction. *chemistryselect* 2016;1:4987-4993. <https://doi.org/10.1002/slct.201601283>
 19. Kharatzadeh E, Khademalrasool M. Synthesis of S-doped g-C₃N₄ nanostructures by reflux method and study of photocatalytic and photoelectrochemical performances. *Ceram Int.* 2024;50(9, Part B):16540-52. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.144>
 20. Sergey S, Sebastian Z. Sulfur doping effects on the electronic and geometric structures of graphitic carbon nitride photocatalyst: insights from first principles. *J Phys Condens Matter.* 2013;25(8):085507. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/8/085507>
 21. Po W, Jiarui W, Jing Z, Liejin G, Frank E. Structure defects in g-C₃N₄ limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage. *J Mater Chem A* 2014;2: 20338-20344. <https://doi.org/10.1039/C4TA04100C>
 22. Zhao B, Zhong W, Chen F, Wang P, Bie C, Yu H. High-crystalline g-C₃N₄ photocatalysts: Synthesis, structure modulation, and H₂-evolution application. *Chin J Catal.* 2023;52:127-43. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(23\)64491-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(23)64491-2)
 23. Francescangeli O, Rinaldi D, Laus M, Gallot B. X-ray Diffraction Study of the Smectic C Mesophase of a Side Chain Polyacrylate Containing a Sulfide Substituted Mesogen, *J Phys B Atom and Mole Phys.* 1996;6(1):77-89. <https://doi.org/10.1051/jp2:1996168>
 24. Ishibashi H, Koo TY, Hor YS, Borissov A, Radaelli PG, Horibe Y, et al. X-ray-induced disordering of the dimerization pattern and apparent low-temperature enhancement of lattice symmetry in spinel. *Phys Rev B* 2002;66:144-424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144424>
 25. Li Y, Wang S, Chang W, Zhang L, Wu Z, Song S, et al. Preparation and enhanced photocatalytic performance of sulfur doped terminal-methylated g-C₃N₄ nanosheets with extended visible-light response. *J Mater Chem A* 2019;7(36):20640-8. <https://doi.org/10.1039/C9TA07014A>
 26. Feng C, Tang L, Deng Y, Wang J, Liu Y, Ouyang X, et al. A novel sulfur-assisted annealing method of g-C₃N₄ nanosheet compensates for the loss of light absorption with further promoted charge transfer for photocatalytic production of H₂ and H₂O₂. *Appl Catal B Environ.* 2021;281:119539. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119539>
 27. Brodusch N, Zaghib K, Gauvin R. Improving the Energy Resolution of Energy Dispersive Spectrometers (EDS) Using Richardson-Lucy Deconvolution. *J Ultramic.* 2020;209:112-886.
 28. Newbury DE, Ritchie NWM. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? *Scanning* 2013;35(3):141-68. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
 29. Landi S, Segundo IR, Freitas E, Vasilevskiy M, Carneiro J, Tavares CJ. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Commun.* 2022;341:114573. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>
 30. Makuła P, Pacia M, Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J Phys Chem Lett.* 2018;9(23):6814-7. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>
 31. Zhang J, Hu Y, Jiang X, Chen S, Meng S, Fu X. Design of a direct Z-scheme photocatalyst: Preparation and characterization of Bi₂O₃/g-C₃N₄ with high visible light activity. *J Hazard Mater.* 2014;280:713-22. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>
 32. Bai Y, Wang PQ, Liu JY, Liu XJ. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme BiOCl-g-C₃N₄ photocatalysts. *RSC Adv.* 2014; 4(37):19456. <https://doi.org/10.1039/C4RA01629G>
 33. Wang X jing, Wang Q, Li F tang, Yang W yan, Zhao Y, Hao Y juan, et al. Novel BiOCl-C₃N₄ heterojunction photocatalysts: In situ preparation via an ionic-liquid-assisted solvent-thermal route and their visible-light photocatalytic activities. *Chem Eng J.* 2013;234:361-71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.112>
 34. Zhong K, Feng J, Gao H, Zhang Y, Lai K. Fabrication of BiVO₄@g-C₃N₄(100) heterojunction with enhanced photocatalytic visible-light-driven activity. *J Solid State Chem.* 2019;274:142-51. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.022>
 35. Heydari A, Hajizadeh-Oghaz M, Ramezanalizadeh H. Enhanced photocatalytic and magnetic properties of SrFe₂O₁₉/g-C₃N₄ nanocomposites for environmental remediation. *Int J Hydrog Energy* 2025;151:150223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150223>
 36. Fernández-Catalá J, Greco R, Navlani-García M, Cao W, Berenguer-Murcia Á, Cazorla-Amorós D. g-C₃N₄-Based Direct Z-Scheme Photocatalysts for Environmental Applications. *Catalysts* 2022;12(10): 1137. <https://doi.org/10.3390/catal12101137>
 37. Pourshirband N, Nezamzadeh-Ejchieh A. An efficient Z-scheme CdS/g-C₃N₄ nano catalyst in methyl orange photodegradation: Focus on the scavenging agent and mechanism. *J Mol Liq.* 2021;335:116543. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116543>