



Research Article

Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline from aqueous media using Pd@g-C₃N₄ nanocomposite immobilized on a titanium substrate under visible light

Razieh Nejat ^{a,*}, Zohreh Gholizadeh^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Kosar University of Bojnord, Bojnord, Iran

^b Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 08/May/2026

Revised: 12/Jun/2026

Accepted: 13/Jul/2026

Keywords:

Photoelectrocatalyst,
Tetracycline,
Palladium,
Graphitic carbon nitride,
Electrophoresis.

ABSTRACT

In this study, palladium-loaded graphitic carbon nitride nanoparticles (Pd@g-C₃N₄) were synthesized and subsequently immobilized onto a titanium metal surface via the electrophoretic method to develop a novel, stable, and efficient catalyst for photoelectrocatalytic processes under visible light irradiation. In the first step, the parameters affecting the immobilization process—including suspension concentration, applied voltage, and deposition time—were investigated and optimized to achieve maximum stability of the catalytic layer. The structural and surface characteristics of the prepared catalyst were identified using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS). The DRS analysis results showed that the energy bandgap decreased from approximately 2.85 eV for pure g-C₃N₄ to about 2.56 eV in the palladium-loaded sample, indicating improved visible light absorption and a subsequent increase in photoelectrocatalytic activity. In this study, the effects of operational variables, including solution pH, applied voltage, electrolyte concentration, and reaction time, on the removal efficiency of tetracycline were investigated. The results demonstrated that under optimized conditions—specifically at pH 8, an applied voltage of 0.9 V, an electrolyte concentration of 0.3 g of Na₂SO₄, and under visible light irradiation from a 400 W high-pressure mercury lamp—the maximum degradation efficiency of tetracycline reached 94%. These findings highlight the significant photoelectrocatalytic efficiency of the Pd-loaded g-C₃N₄ nanocomposite immobilized on a titanium substrate for the removal of persistent pharmaceutical pollutants in aqueous media under visible light irradiation.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.41141.2446>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Applied Chemistry. E-mail address: organochem_nejat@yahoo.com

How to cite this article: Nejat, R. & Gholizadeh, Z. (2026). Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline from aqueous media using Pd@g-C₃N₄ nanocomposite immobilized on a titanium substrate under visible light. *Applied Chemistry Today*, 21(79), 67-84. (in Persian)

حذف فتوالکتروکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی با استفاده از

نانوکامپوزیت $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ تثبیت شده بر بستر تیتانیوم تحت نور مرئیراضیه نجات^{۱*}، زهره قلی زاده^۲^۱ دانشگاه کوثر بجنورد، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی، بجنورد، ایران^۲ دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی، رشت، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۵/۰۲/۱۸ بازنگری مقاله: ۱۴۰۵/۰۲/۲۲ پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۴/۲۲	در این پژوهش، نانوذرات کربن نیتريد گرافیتی بارگذاری شده با پالادیم ($\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$) سنتز شدند و سپس به وسیله روش الکتروفورتیک بر سطح فلز تیتانیوم تثبیت گردیدند تا کاتالیستی نوین، پایدار و کارآمد برای فرایندهای فتوالکتروکاتالیستی تحت تابش نور مرئی توسعه یابد. در گام نخست، پارامترهای مؤثر بر فرایند تثبیت، شامل غلظت سوسپانسیون، ولتاژ اعمالی و زمان لایه نشانی، به منظور دستیابی به بیشترین پایداری لایه کاتالیستی بررسی و بهینه سازی شدند. ویژگی‌های ساختاری و سطحی کاتالیست تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف سنجی بازتابی فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS) مورد شناسایی قرار گرفتند. نتایج حاصل از آنالیز DRS نشان داد که شکاف انرژی از حدود ۲/۸۵ الکترون‌ولت برای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص به حدود ۲/۵۶ الکترون‌ولت در نمونه بارگذاری شده با پالادیم کاهش یافته است؛ نتیجه‌ای که نشان دهنده بهبود جذب نور مرئی و در پی آن افزایش فعالیت فتوالکتروکاتالیستی است. در این مطالعه، تأثیر متغیرهای عملیاتی شامل pH محلول، ولتاژ اعمالی، غلظت الکترولیت و زمان واکنش بر کارایی حذف تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که در شرایط بهینه شامل pH برابر با ۸، ولتاژ اعمالی ۰/۹ ولت، مقدار ۰/۳ گرم الکترولیت Na_2SO_4 و تحت تابش نور مرئی حاصل از لامپ جیوه فشار بالا با توان ۴۰۰ وات، بیشینه راندمان تخریب تتراسایکلین به ۹۴ درصد می‌رسد. این یافته‌ها بیانگر کارایی قابل توجه فتوالکتروکاتالیستی نانوکامپوزیت $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ بارگذاری شده و تثبیت شده بر بستر تیتانیوم در حذف آلاینده‌های دارویی مقاوم در محیط‌های آبی تحت تابش نور مرئی است.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.41141.2446>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

ترکیبات دارویی شناسایی شده در اکوسیستم‌های آبی می‌توانند اثرات نامطلوبی بر موجودات آبی بر جای گذارند. حضور این ترکیبات در منابع آبی موجب افزایش نگرانی‌ها درباره آلودگی بالقوه منابع آب آشامیدنی شده و ضرورت توسعه فناوری‌های نوین و کارآمد برای کنترل و حذف این آلاینده‌ها را برجسته می‌کند [۱-۵]. آنتی بیوتیک‌ها، داروهای ضدالتهاب غیراستروئیدی و سایر ترکیبات درمانی اغلب دارای ساختارهای مولکولی پیچیده و پایداری هستند که آن‌ها را در برابر فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب مقاوم ساخته و حذف کامل آن‌ها را با چالش مواجه می‌کند [۶-۸]. در طول سال‌ها، روش‌های متعددی برای تصفیه آب

توسعه یافته و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، بسیاری از این روش‌های متعارف با محدودیت‌هایی نظیر تولید آلاینده‌های ثانویه، معدنی‌سازی ناقص ترکیبات آلی و در برخی موارد هزینه‌های عملیاتی بالا همراه هستند. در این میان، اکسیداسیون فتوالکتروشیمیایی به‌عنوان یکی از فرایندهای پیشرفته اکسیداسیون مطرح شده است که به‌طور هم‌زمان از تابش نور و اعمال پتانسیل الکتریکی برای تسهیل تولید گونه‌های اکسیدکننده قوی بهره می‌گیرد. این گونه‌های فعال قادرند ترکیبات آلی موجود در فاضلاب را به‌صورت غیرانتخابی اکسید کرده و به ترکیبات ساده‌تر تبدیل کنند [۹].

تخریب فتوالکتروشیمیایی (PEC) آلاینده‌های آلی با استفاده از مواد نیمه‌هادی مختلف در سال‌های اخیر به‌دلیل مزایای قابل توجه آن نسبت به فرایند فوتوکاتالیز، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. هرچند فوتوکاتالیز به‌طور گسترده در تصفیه منابع آبی آلوده مورد استفاده قرار گرفته است، اما این فرایند با محدودیت‌هایی از جمله دشواری در بازیابی کاتالیزور و همچنین بازترکیب سریع جفت‌های الکترون-حفره همراه است که می‌تواند کارایی آن را کاهش دهد. [۱۰]. با این حال، در فرایند فتوالکتروشیمیایی (PEC)، با تابش فوتون‌ها به سطح کاتالیزور، جفت‌های الکترون-حفره در ساختار نیمه‌هادی ایجاد می‌شوند. در این شرایط، الکترون‌های برانگیخته تحت تأثیر پتانسیل بایاس اعمال‌شده به سمت کاتد هدایت می‌شوند که این امر به جداسازی مؤثر حامل‌های بار فوتوژنراته‌شده کمک کرده و از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری می‌کند [۱۱-۱۲].

مطالعات متعددی نشان داده‌اند که در مقایسه با $g-C_3N_4$ توده‌ای، نانوصفات $g-C_3N_4$ دارای مساحت سطح ویژه بیشتر و پراکندگی پذیری بالاتری در محیط‌های آبی هستند. این ویژگی‌ها سبب بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها شده و در نتیجه، نانوصفات $g-C_3N_4$ در حوزه‌های مختلفی از جمله فوتوکاتالیز، سنسورهای الکتروشیمیایی، پیل‌های سوختی و کاربردهای فلورسانس مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۳-۱۸]. با وجود مزایای قابل توجه $g-C_3N_4$ ، برخی محدودیت‌های ذاتی کاربرد آن در فرایندهای فوتوکاتالیستی را با چالش مواجه می‌کند. از جمله این محدودیت‌ها می‌توان به گاف باند نسبتاً بزرگ که موجب جذب محدود نور خورشید می‌شود، نرخ بالای بازترکیب حامل‌های بار تولیدشده تحت تابش نور، و همچنین توانایی محدود حفره‌های تولیدشده تحت تابش نور (h^+) در تولید گونه‌های فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) اشاره کرد [۱۹-۲۰]. به منظور غلبه بر این چالش‌ها و بهبود کارایی فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ ، راهبردهای مختلفی مورد توجه قرار گرفته است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به اصلاح یا ترکیب $g-C_3N_4$ با مواد گوناگون از جمله اکسیدهای فلزی [۲۱]، عناصر فلزی [۲۲]، نیمه‌هادی‌ها [۲۳-۲۴]، نانوذرات مغناطیسی [۲۵] و فلزات گرانبها نظیر پالادیوم، پلاتین و طلا [۲۶-۲۹] اشاره کرد. به‌کارگیری این فلزات نجیب به‌عنوان چاه الکترونی، فرایند بازترکیب الکترون-حفره را کاهش می‌دهد. دلیل این موضوع آن است که الکترون‌های برانگیخته‌شده توسط فوتون نور، تمایل دارند به سمت فلزات نجیب با سطح فرمی پایین‌تر مهاجرت کنند، در حالی که حفره‌ها در ساختار $g-C_3N_4$ باقی می‌مانند. چنین رویکردهایی می‌توانند با بهبود جداسازی حامل‌های بار، افزایش جذب نور و تقویت تولید گونه‌های فعال، عملکرد فوتوکاتالیستی این ماده را به طور قابل توجهی ارتقا دهند. از این‌رو، کربن نیتريد گرافیتی

(g-C₃N₄) به دلیل برخورداری از ویژگی‌های منحصربه‌فردی همچون سنتز نسبتاً آسان، هزینه پایین و پایداری ساختاری مناسب، در سال‌های اخیر به‌عنوان یکی از مواد امیدبخش در واکنش‌های اکسیداسیون آب فتوالکتروشیمیایی (PEC) مطرح شده و به یک فوتوآند کارآمد در این سامانه‌ها تبدیل شده است [۳۰-۳۱]. در میان تمام فلزات نجیب، پالادیم (Pd) به دلیل ایجاد اثر هم‌افزایی قابل توجه با g-C₃N₄ برای بهبود عملکرد کاتالیزوری نوری، جذابیت بیشتری دارد [۳۲].

بر این اساس، طراحی و ساخت یک فوتوآند Pd@g-C₃N₄ تثبیت‌شده بر بستر تیتانیوم می‌تواند رویکردی مؤثر برای افزایش کارایی سامانه‌های فتوالکتروشیمیایی در تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی باشد. در چنین سامانه‌ای، بهره‌گیری هم‌زمان از نور مرئی و پتانسیل اعمالی می‌تواند با ایجاد اثرات هم‌افزایانه، به جداسازی مؤثر حامل‌های بار تولیدشده تحت تابش نور کمک کرده و در نتیجه کارایی فرایند تخریب آلاینده‌ها را به طور قابل توجهی افزایش دهد. در این مطالعه، ابتدا نانوکامپوزیت Pd@g-C₃N₄ سنتز شد و سپس به روش الکتروفورتیک بر سطح تیتانیوم تثبیت گردید. در ادامه، از این ساختار به‌عنوان یک فوتوآند در سامانه فتوالکتروشیمیایی برای تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین تحت شرایط مختلف عملیاتی (شامل pH، ولتاژ اعمالی، غلظت الکترولیت) به‌طور نظام‌مند ارزیابی شد.

۲- بخش تجربی

در این کار تمام حلال‌ها و مواد شیمیایی خریداری شده از شرکت سیگما - آلدیچ و مرک، بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. طیف FT-IR در محدوده $500-4000\text{ cm}^{-1}$ با دستگاه مدل (NICOLET IR100) با استفاده از قرص KBr بدست آمده است. از پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) مدل فیلیپس جهت تجزیه و تحلیل فاز و ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از تابش CoK α ($\lambda = 1.78897\text{ \AA}$) ثبت شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه با مدل Philips XL-300 ثبت شده است. طیف سنجی بازتابی (UV/Vis DRS) با استفاده از دستگاه طیف سنجی فرابنفش- مرئی مدل UV-Visible Thermo Scientific Evolution 300/600 (USA) بدست آمده است. نور مرئی توسط یک لامپ ۴۰۰ وات (لامپ بخار جیوه با فشار بالا و $\lambda = 546.8$ نانومتر) فراهم شده است.

۲-۱- سنتز فتوکاتالیست

ابتدا g-C₃N₄ از طریق بازپخت تیواوره در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت و با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه سنتز شد [۳۳].

به منظور سنتز کمپلکس پالادیوم، PdCl₂ (۰/۸۸۶ گرم، ۰/۵ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل به مدت ۲۴ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت و سپس به محلول در حال هم‌زدن ترکیب ۴-متیل-۵-متیلن-۴-(پیریدین-۲-یل)-۱-ایمیدازولیدین-۲-اون

به عنوان لیگاند (۰/۱۹۱۱ گرم، ۱ میلی مول) در ۵ میلی لیتر از مخلوط آب و استونیتریل با نسبت حجمی ۱:۱ در دمای اتاق افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد و در نهایت کمپلکس پالادیوم مورد نظر به دست آمد [۳۴].

به منظور سنتز $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ ، مقدار ۱ گرم از $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در ۳۰ میلی لیتر اتانول افزوده و به مدت ۲ ساعت تحت فراصوت قرار گرفت تا سوسپانسیونی غلیظ تشکیل شود. سپس گرم از کمپلکس پالادیوم به محلول ناهمگن حاصل افزوده شد و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت به طور مداوم هم زده شد. در مرحله نهایی، درپوش ظرف واکنش برداشته شد و فاز جامد از طریق فیلتراسیون جدا گردید. سپس نمونه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

۲-۲- تثبیت نانوکامپوزیت $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ بر بستر تیتانیوم با استفاده از روش الکتروفورتیک (EPD)

تثبیت هم‌زمان کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) و پالادیوم (Pd) بر روی یک صفحه مشبک تیتانیومی به عنوان بستر هادی، با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفورتیک (EPD) در این بخش تشریح می‌شود. ابتدا بستر تیتانیومی به ابعاد تقریبی 4×3 سانتی متر برش داده شد. به منظور افزایش تخلخل سطحی و ایجاد سایت‌های فعال جهت بهبود چسبندگی و رسوب گذاری ذرات کاتالیستی، صفحه تیتانیوم به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در مخلوطی از اسید کلریدریک و اسید سولفوریک با نسبت حجمی ۱:۱ غوطه‌ور گردید. پس از شست‌وشوی کامل با آب مقطر، صفحه تیتانیومی به منظور حذف هرگونه آلودگی سطحی، به مدت ۱۵ دقیقه در استون قرار داده شد. در ادامه، سوسپانسیون کاتالیستی با ترکیب کربن نیتريد گرافیتی (۰/۱ گرم) و مقدار مناسبی از کمپلکس پالادیوم در ۸۰ میلی لیتر ۲-پروپانول تهیه گردید. در این مرحله، منیزیم نیترات (۰/۴ گرم) به عنوان الکترولیت به سوسپانسیون افزوده شد تا با ایجاد پتانسیل الکتریکی، حرکت ذرات کاتالیستی به سمت بستر تیتانیومی در طی فرایند EPD تسهیل شود.

به منظور اطمینان از پراکندگی یکنواخت و جلوگیری از تجمع نانوذرات، سوسپانسیون حاصل به مدت ۶۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه، صفحه تیتانیومی آماده شده به عنوان کاتد و یک صفحه استیل هم‌اندازه به عنوان آند در ظرف حاوی سوسپانسیون یکنواخت $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ قرار داده شدند. پس از اتصال الکترودها به منبع تغذیه، ولتاژ ۶۰ ولت به مدت ۸ دقیقه اعمال شد.

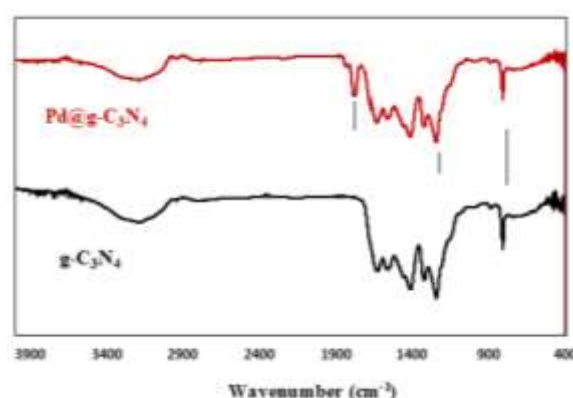
۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی خصوصیات کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) برای کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) و $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ در محدوده عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱). در طیف $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص، قله‌های اصلی در بازه $1700-1200 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی اسکلت هتروسیکل‌های کربن نیتريد گرافیتی نسبت داده می‌شوند. نوار مشخصه در حوالی 800 cm^{-1} نیز به

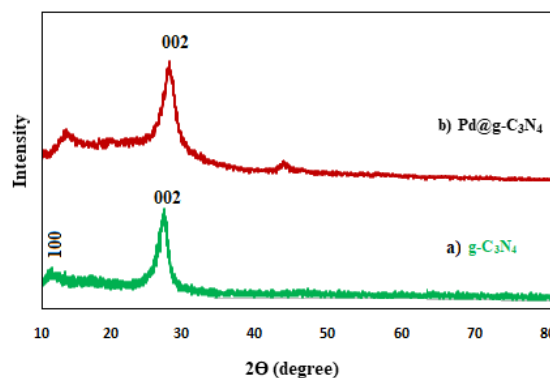
ارتعاش تنفسی واحدهای تری آزین مربوط است که از ویژگی‌های ساختاری $g-C_3N_4$ محسوب می‌شود. علاوه بر این، باند پهن مشاهده شده در محدوده $3300-2800\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H نسبت داده می‌شود که بیانگر حضور گروه‌های آمینی باقیمانده در ساختار است.

در طیف FT-IR مربوط به کاتالیست $Pd@g-C_3N_4$ ، تمامی پیک‌های شاخص کربن نیتريد گرافیتی حفظ شده‌اند. همچنین پیک ظاهر شده در 1627 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند $C=N$ مرتبط با کمپلکس پالادیوم نسبت داده می‌شود و پیک مشاهده شده در 1714 cm^{-1} به ارتعاش گروه $C=O$ مربوط است. حضور این باندها نشان‌دهنده بارگذاری موفق کمپلکس پالادیوم بر سطح کربن نیتريد گرافیتی و تأییدکننده برهم‌کنش مؤثر میان آن‌ها است.



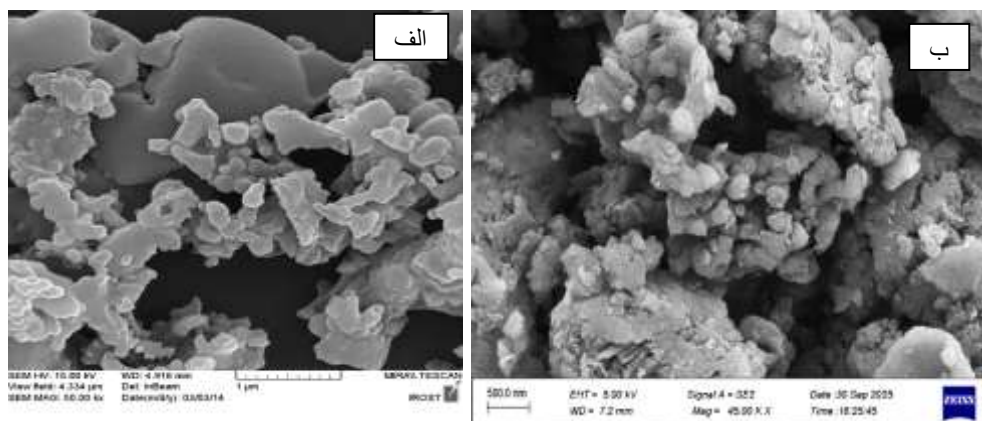
شکل ۱. تصاویر FT-IR از $g-C_3N_4$ (a) و کاتالیزور $Pd@g-C_3N_4$ (b)

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های (a) کربن نیتريد گرافیتی و (b) نانوکامپوزیت اصلاح شده با پالادیوم ($Pd@g-C_3N_4$) در شکل ۲ ارائه شده است. در نمونه کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$)، پیک‌های قله‌های پراش در 2θ درجه به ترتیب $13/0^\circ$ و $27/2^\circ$ درجه به ترتیب مربوط به بازتاب صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) در ترکیب $g-C_3N_4$ می‌باشند که با شماره کارت (JCPDS 65-3107) مطابقت می‌کند. در الگوی پراش نمونه $Pd@g-C_3N_4$ ، علاوه بر پیک‌های متعلق به $g-C_3N_4$ ، یک پیک اضافی در $2\theta \approx 46.6^\circ$ ظاهر می‌شود که مربوط به صفحه بلوری (۲۰۰) پالادیوم است. مشاهده این پیک، بارگذاری موفق نانوذرات پالادیوم بر بستر کربن نیتريد گرافیتی را تأیید می‌کند (JCPDS No. 46-1043).



شکل ۲. الگوهای پراش پرتوی اشعه X (XRD) از $g-C_3N_4$ (a) و کاتالیزور $Pd@g-C_3N_4$ (b)

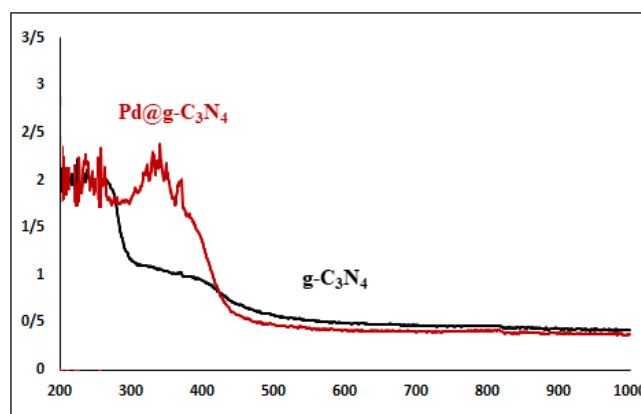
در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی سطحی کربن نیتريد گرافیتی خالص و نانوکامپوزيت $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ را نشان می‌دهند. همانطور که در تصویر ب مشاهده می‌شود پس از تشکیل نانوکامپوزيت، سطح کربن نیتريد گرافیتی با تعداد زیادی نانوذره پوشیده شده است که بیانگر بارگذاری موفق و پراکندگی یکنواخت نانوذرات پالادیوم بر روی سطح کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد.



شکل ۳. تصاویر SEM از نمونه الف) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و ب) کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$

در شکل ۴، طیف‌های بازتاب پراکندگی فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS) مربوط به کربن نیتريد گرافیتی خالص ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) و نانوکامپوزيت اصلاح شده با پالادیوم ($\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$) نمایش داده شده‌اند که اطلاعات ارزشمندی درباره ویژگی‌های نوری این مواد فراهم می‌کنند.

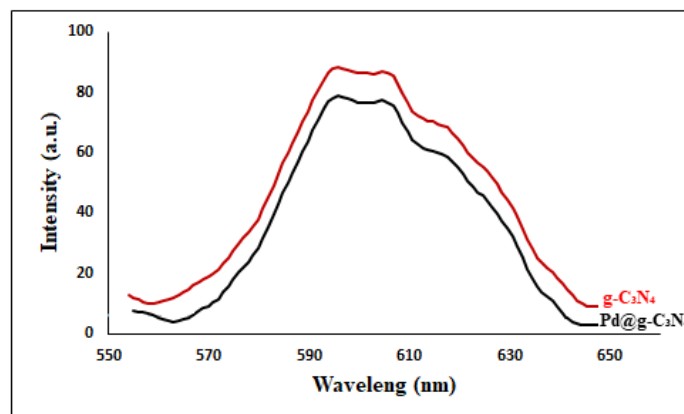
افزودن نانوذرات پالادیوم بر سطح کربن نیتريد گرافیتی موجب افزایش جذب نوری در نمونه $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ شده است. این افزایش جذب نشان‌دهنده تولید بیشتر جفت‌های الکترون-حفره تحت تابش نور مرئی است. به‌طور کلی، بارگذاری نانوذرات پالادیوم بر سطح $\text{g-C}_3\text{N}_4$ سبب بهبود قابل توجه میزان جذب نوری نانوکامپوزيت $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ می‌شود.



شکل ۴. طیف‌های بازتاب پراکندگی فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS) از $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a) و کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ (b)

طیف فتولومینسانس نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص (منحنی قرمز) در حدود ۴۶۰ نانومتر دارای پیک PL مشخصی است. در مقابل، نمونه $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ (منحنی مشکی) پیک PL را در همان ناحیه طیفی با شدت کمتر نشان

می‌دهد. کاهش شدت PL نشان‌دهنده‌ی کاهش بازترکیب الکترون-حفره در حضور نانوذرات پالادیوم است. این رفتار بیانگر آن است که نانوذرات Pd به‌عنوان تله‌های الکترونی عمل کرده و با جداسازی مؤثرتر حامل‌های بار، از بازترکیب آن‌ها جلوگیری می‌کنند. در نتیجه، الکترون‌ها و حفره‌های بیشتری برای شرکت در واکنش‌های اکسایش-کاهش در دسترس خواهند بود که این امر با فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتر نمونه $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ کاملاً سازگار است.



شکل ۵. طیف فتولومینسانس از نمونه‌های (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و (b) کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$

۳-۲- فرایند فتوالکتروکاتالیستی برای تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$

پس از تثبیت موفقیت‌آمیز کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ بر روی الکتروود تیتانیومی مشبک، آزمایش‌های حذف فتوالکتروکاتالیستی تتراسایکلین در سلول الکتروشیمیایی نشان‌داده‌شده در شکل ۶ انجام شد.

ابتدا محلولی آبی از آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با غلظت اولیه ۱۵ ppm تهیه گردید. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر از این محلول به راکتور الکتروشیمیایی با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل شد. پیش از قرار دادن الکتروودها در سامانه، pH محلول با استفاده از اسید یا باز مناسب به مقادیر ۴، ۵، ۶، ۸، ۹ و ۱۰ تنظیم گردید. پس از تثبیت pH، مقدار معینی سدیم‌سولفات (Na_2SO_4) به‌عنوان الکترولیت پشتیبان به محلول افزوده شد تا هدایت الکتریکی افزایش یابد.

در مرحله بعد، الکتروودها در داخل راکتور قرار داده شدند. الکتروود تیتانیومی مشبک اصلاح‌شده با کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ بود؛ از الکتروود پلاتین (Pt) به‌عنوان الکتروود کمکی و از الکتروود نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl) به‌عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. راکتور بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا در طول آزمایش، محلول به‌صورت یکنواخت مخلوط شود. سپس پتانسیل موردنظر برای هر آزمایش توسط دستگاه پتانسیواستات به سامانه اعمال گردید و فرایند فتوالکتروکاتالیستی آغاز شد.

مدت زمان هر آزمایش ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در طول فرآیند، هر ۱۰ دقیقه یک‌بار نمونه‌ای از محلول برداشت گردید. پس از جداسازی احتمالی ذرات معلق، میزان جذب باقی‌مانده تتراسایکلین در طول موج حداکثر جذب آن توسط دستگاه

اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری شد. داده‌های حاصل برای پایش روند تخریب و محاسبه بازده حذف مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۶. تصویر راکتور فتوالکتروکاتالیستی.

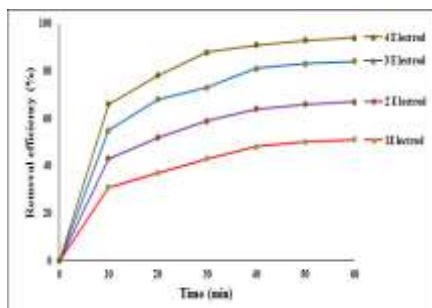
۳-۳-۱ اثر عوامل مؤثر بر فرایند فتوالکتروکاتالیستی تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین

۳-۳-۱-۱ تأثیر تعداد الکترودهای حاوی کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$

کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ سنتز شده و به عنوان الکترود کاری در فرایند فتوالکتروکاتالیستی جهت تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین با غلظت اولیه ۱۵ ppm مورد استفاده قرار گرفت. از آنجا که این کاتالیزور بر سطح الکترودها تثبیت می‌شود، افزایش تعداد الکترودها عملاً باعث افزایش مقدار کل ماده فعال در تماس با محلول و تحت تابش نور خواهد شد. در این پژوهش، چهار الکترود تیتانیومی پوشش داده شده با کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ ، هر یک با ابعاد 4×3 سانتی متر، مورد استفاده قرار گرفت. هدف از این بخش، بررسی تأثیر افزایش تعداد الکترودها بر راندمان حذف تتراسایکلین و تعیین نقش مقدار کاتالیزور فعال در کارایی فرایند بود. نتایج تحلیل میانگین داده‌ها (براساس نمودار شکل ۷) نشان می‌دهد که افزایش تعداد الکترودها موجب بهبود قابل توجه راندمان تخریب تتراسایکلین در فرایند فتوالکتروکاتالیستی شده است. این افزایش کارایی را می‌توان به بهبود شرایط واکنش ناشی از افزایش سطح فعال و توان جذب نوری نسبت داد.

با بیشتر شدن تعداد الکترودها، مساحت کل سطوح کاتالیزوری در تماس با محلول آلاینده و نور مرئی افزایش می‌یابد؛ از این رو سایت‌های فعال بیشتری برای جذب، فعال‌سازی و تجزیه مولکول‌های تتراسایکلین در دسترس قرار می‌گیرند. از سوی دیگر، افزایش سطح الکترودها منجر به جذب بیشتر نور توسط کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ شده و در نتیجه تعداد زوج‌های الکترون-

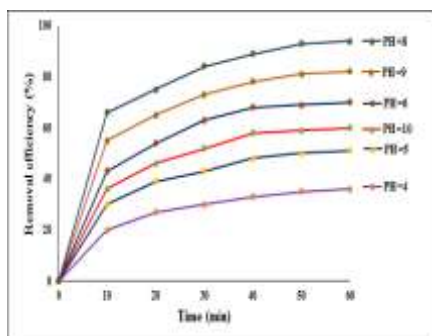
حفره تولیدشده تحت تابش نور بیشتر می‌شود؛ موضوعی که نهایتاً موجب افزایش نرخ واکنش و ارتقای راندمان تخریب آلاینده می‌گردد. این امر تولید گونه‌های اکسیدکننده و احیاکننده قوی، از جمله رادیکال‌های آزاد را تقویت کرده و منجر به حمله مؤثرتر به پیوندهای شیمیایی تتراسایکلین و تخریب کامل تر آن می‌گردد.



شکل ۷. اثر تعداد الکترودها در فرآیند تخریب فتوالکتروکاتالیستی، (شرایط آزمایش $\text{pH}=8$ ، غلظت آلاینده ۱۵ ppm، 0.3 گرم الکترولیت، ولتاژ 0.9 ولت، تحت نور مرئی 400 وات و طی مدت زمان ۶۰ دقیقه (بعد از تعادل جذب و واجبی در تاریکی))

۳-۳-۲- اثر pH بر فرآیند فتوالکتروکاتالیستی تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

در میان پارامترهای مختلف مؤثر بر فرآیند فتوالکتروکاتالیستی تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ ، محیط واکنش نقش بسیار مهمی در تعیین کارایی سامانه ایفا می‌کند. در این پژوهش، اثر pH در شش مقدار ۴، ۵، ۶، ۸، ۹ و ۱۰ بررسی شد. نتایج نشان داد که pH تأثیر قابل توجهی بر راندمان تخریب دارد، به‌طوری‌که بیشترین راندمان، برابر با ۹۴٪، در pH برابر ۸ حاصل شد. این رفتار را می‌توان به تقویت جاذبه الکترواستاتیکی میان سطح کاتالیزور و مولکول‌های تتراسایکلین و نیز افزایش توان اکسیدکنندگی گونه‌های فعال نسبت داد. در این شرایط، جذب مؤثرتر آلاینده بر سطح کاتالیزور، احتمال برهم‌کنش با سایت‌های فعال را افزایش داده و در نتیجه تخریب تتراسایکلین تسهیل می‌شود. همچنین در محیط‌های بازی، تشکیل و فعالیت رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان یکی از مهم‌ترین گونه‌های اکسیدکننده افزایش می‌یابد و این امر نقش مؤثری در بهبود راندمان فرآیند دارد. در مقابل، با کاهش pH و حرکت به سمت شرایط خنثی و اسیدی، بار سطحی کاتالیزور و کارایی گونه‌های اکسیدکننده کاهش می‌یابد که در نهایت موجب افت محسوس راندمان تخریب می‌شود [۳۵-۳۶].



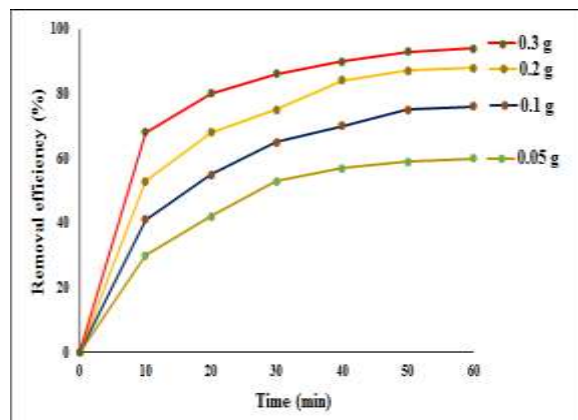
شکل ۸. اثر pH در فرآیند تخریب فتوالکتروکاتالیستی، (شرایط آزمایش چهار الکترود کار $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4\text{@Ti}$ و غلظت آلاینده ۱۵ ppm، 0.3 گرم الکترولیت، ولتاژ 0.9 ولت، تحت نور مرئی 400 وات و طی مدت زمان ۶۰ دقیقه (بعد از تعادل جذب و واجبی در تاریکی))

۳-۳-۳- اثر مقدار الکترولیت (Na_2SO_4) بر فرایند فتوالکتروکاتالیستی

در این پژوهش، اثر مقدار الکترولیت سدیم سولفات (Na_2SO_4) بر راندمان فرایند فتوالکتروکاتالیستی تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کاتالیست $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ مورد بررسی قرار گرفت. سدیم سولفات به دلیل پایداری شیمیایی، فراهم کردن هدایت الکتریکی مناسب و نقش مؤثر آن در افزایش بازدهی سامانه‌های فتوالکتروشیمیایی در مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم در حجم ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آلاینده به کار گرفته شد. تحلیل نمودار میانگین اثر مقدار الکترولیت (شکل ۹) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار Na_2SO_4 ، راندمان حذف تتراسایکلین به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و این روند را می‌توان نتیجه مجموعه‌ای از فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی دانست که در محیط واکنش رخ می‌دهند.

افزایش مقدار الکترولیت سبب بالا رفتن هدایت الکتریکی محلول می‌شود و این موضوع امکان عبور مؤثرتر جریان اعمال شده خارجی را فراهم می‌کند. در چنین شرایطی، الکترون‌ها با سهولت بیشتری از آند به سمت کاتد منتقل شده و در نتیجه احتمال بازترکیب الکترون-حفره در سطح فوتوکاتالیست به طور محسوسی کاهش می‌یابد. کاهش این بازترکیب، موجب افزایش تعداد حامل‌های بار فعال و تولید بیشتر گونه‌های اکسیدکننده و کاهنده قدرتمند می‌شود که در تخریب مولکول‌های تتراسایکلین نقش بنیادی دارند. در کنار بهبود هدایت الکتریکی، یون‌های سولفات موجود در محلول می‌توانند در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت کرده و گونه‌های اکسیدکننده پایداری همچون یون‌های پرسولفات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) و رادیکال‌های سولفات ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) را ایجاد کنند. این گونه‌ها از قوی‌ترین عوامل اکسیدکننده محسوب می‌شوند و توانایی بالایی در تجزیه ترکیبات آلی پیچیده همچون تتراسایکلین دارند. واکنش‌های مرتبط با تشکیل این گونه‌ها شامل تبدیل یون سولفات به پرسولفات و تشکیل رادیکال سولفات از واکنش میان یون‌های سولفات و رادیکال‌های هیدروکسیل است. افزون بر آن، حضور این یون‌ها می‌تواند با به دام اندازی الکترون‌های آزاد شده از فوتوکاتالیست، مانع بازترکیب سریع زوج الکترون-حفره شود و بدین ترتیب بازده کلی فرایند فتوالکتروکاتالیستی را افزایش دهد. افزایش مقدار Na_2SO_4 همچنین سبب کاهش مقاومت الکتریکی ذاتی محلول می‌شود. هر چه مقاومت محیط کمتر باشد، بخش بسیار کمتری از پتانسیل اعمال شده صرف غلبه بر مقاومت محلول شده و انرژی بیشتری مستقیماً به واکنش‌های فتوالکتروشیمیایی اختصاص می‌یابد. این موضوع موجب کاهش اتلاف انرژی، افزایش تولید گونه‌های فعال و بهبود راندمان کلی تخریب آلاینده می‌شود [۳۷، ۳۹].

در مجموع، می‌توان گفت که افزایش مقدار الکترولیت در این سامانه سه مزیت کلیدی ایجاد می‌کند: تقویت هدایت الکتریکی، تولید گونه‌های اکسیدکننده مؤثر و کاهش مقاومت داخلی محلول. هم‌افزایی این عوامل سبب شده است که در مقادیر بالاتر Na_2SO_4 ، کارایی تخریب فتوالکتروکاتالیستی تتراسایکلین به شکل چشمگیری افزایش یابد.

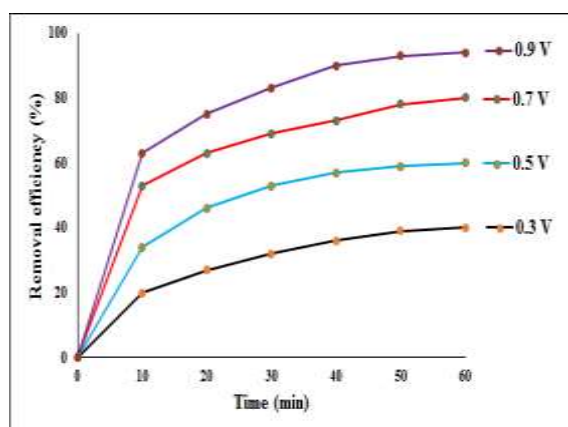


شکل ۹. اثر مقدار الکترولیت (Na_2SO_4) در فرآیند تخریب فتوالکتروکاتالیستی، (شرایط آزمایش چهار الکترود کار $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4\text{@Ti}$ و $\text{pH}=8$ ، غلظت آلاینده ۱۵ ppm، ولتاژ ۰/۹ ولت، تحت نور مرئی ۴۰۰ وات و طی مدت زمان ۶۰ دقیقه (بعد از تعادل جذب و واجدبی در تاریکی)).

۳-۴-۳- اثر پتانسیل خارجی اعمال شده بر فرایند فتوالکتروکاتالیستی

در فرایند فتوالکتروکاتالیستی تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از کاتالیست $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ ، نقش پتانسیل خارجی اعمال شده به عنوان یکی از عوامل مؤثر بر راندمان واکنش مورد توجه قرار گرفت. اعمال پتانسیل خارجی از طریق دستگاه پتانسیواستات و در چهار سطح ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ ولت انجام شد. انتخاب این محدوده با هدف جلوگیری از آغاز فرایند الکترولیز آب صورت گرفت، چرا که این پدیده موجب اتلاف انرژی بدون تأثیر مثبت بر تخریب آلاینده می شود. نتایج حاصل (شکل ۱۰) بیانگر آن است که با افزایش پتانسیل اعمال شده، راندمان حذف تتراسایکلین به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. این رفتار را می توان در گام نخست به افزایش جذب الکترواستاتیک بین سطح فتوکاتالیست و مولکول های تتراسایکلین نسبت داد. افزایش پتانسیل، موجب تشدید میدان الکتریکی در سطح الکترود شده و جاذبه میان $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ و ترکیبات یونی تتراسایکلین در محیط واکنش را تقویت می کند. در نتیجه، مولکول های آلاینده با کارایی بیشتری به سطح فعال کاتالیست نزدیک شده و فرآیند جذب و واکنش آن ها تسهیل می گردد؛ عاملی که خود به طور مستقیم به افزایش نرخ تخریب منجر می شود. از سوی دیگر، اعمال پتانسیل خارجی با ایجاد میدان الکتریکی مناسب در ناحیه ی تماس بین الکترود و الکترولیت، نقش مؤثری در کاهش بازترکیب زوج های الکترون-حفره دارد. این میدان باعث جدایش مؤثر حامل های بار نوری شده و مسیر انتقال الکترون ها و حفره ها را به گونه ای هدایت می کند که از بازترکیب زود هنگام آن ها جلوگیری شود. کاهش بازترکیب منجر به افزایش تراکم گونه های فعال اکسیژنی نظیر رادیکال های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) و سوپراکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) می گردد، که در تخریب ساختارهای پیچیده ی آنتی بیوتیکی نقش اصلی ایفا می کنند. بنابراین، افزایش پتانسیل خارجی نه تنها نرخ انتقال بارهای الکتریکی را بهبود می بخشد، بلکه پایداری گونه های اکسیدکننده را نیز افزایش می دهد. به طور کلی، می توان نتیجه گرفت که اعمال پتانسیل خارجی مناسب در سامانه فتوالکتروکاتالیستی $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ ، با تقویت جذب سطحی آلاینده ها، کاهش بازترکیب

الکترون-حفره و افزایش فعالیت گونه‌های اکسیدکننده، به صورت هم‌افزا باعث بهبود چشمگیر در راندمان تتراسایکلین می‌شود.

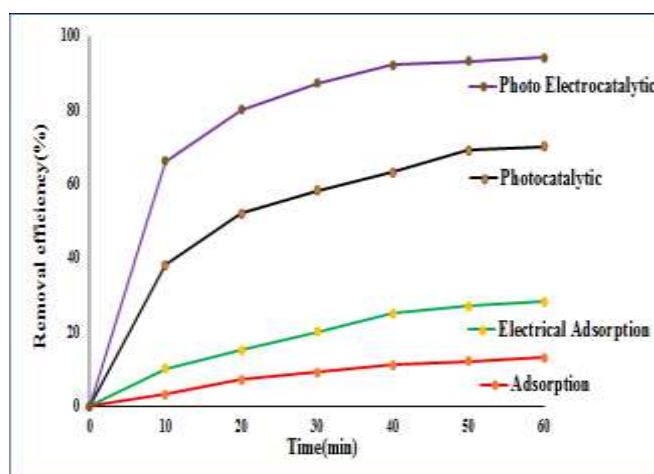


شکل ۱۰. اثر اختلاف پتانسیل (بر حسب ولت) در فرآیند تخریب فتوالکتروکاتالیستی، (شرایط آزمایش چهار الکترود کار $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4\text{@Ti}$ و $\text{pH}=8$ ، غلظت آلاینده 15 ppm ، 0.3 گرم الکترولیت، تحت نور مرئی 400 وات و طی مدت زمان 60 دقیقه (بعد از تعادل جذب و واجدبی در تاریکی)).

۳-۳-۵- مقایسه عملکرد فرایندهای مختلف تخریب کاتالیزوری آنتی بیوتیک تتراسایکلین

برای ارزیابی عملکرد و مقایسه‌ی شرایط مختلف در تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین، آزمایش‌هایی در شرایط بهینه انجام شد. در این پژوهش، فرایند فتوالکتروکاتالیستی در حضور نور مرئی با توان 400 وات، pH محیط برابر 8 ، غلظت اولیه آلاینده 15 ppm و مدت زمان 60 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات اولیه نشان داد که در فرایند جذب سطحی ساده، راندمان حذف تتراسایکلین محدود است، چرا که این فرایند عمدتاً به ظرفیت جذب سطحی کاتالیست وابسته است. در مرحله‌ی بعدی، با اعمال جریان الکتریکی به سطح کاتالیست بدون حضور نور (جذب الکتریکی)، حرکت مولکول‌های تتراسایکلین به سمت الکترود کار (کاتالیست) افزایش یافته و در نتیجه جذب سطحی بیشتری در سایت‌های فعال کاتالیست رخ می‌دهد. در مرحله‌ی تخریب فتوکاتالیستی، از نور و کاتالیست بدون اعمال پتانسیل الکتریکی استفاده شد. در این شرایط، تخریب تتراسایکلین به دلیل جذب آن بر سطح کاتالیست و برانگیختگی الکترون‌ها و حفره‌ها توسط فوتون‌های نور با انرژی کافی، و متعاقب آن تولید رادیکال‌های فعال صورت می‌گیرد. اما در فرایند فتوالکتروکاتالیستی، تمامی عوامل مؤثر شامل نور مرئی (400 وات)، کاتالیست ($\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$) و اعمال جریان الکتریکی (0.9 ولت) به طور هم‌افزا به کار گرفته شدند. حضور نور باعث افزایش تعداد فوتون‌های رسیده به سطح فتوکاتالیست و تولید جفت‌های الکترون-حفره بیشتری می‌شود که این امر به نوبه خود منجر به تولید فزاینده رادیکال‌های هیدروکسیل ($\text{OH}^\cdot$) می‌گردد. علاوه بر این، اعمال پتانسیل الکتریکی خارجی در این فرایند به کاهش بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها کمک شایانی می‌کند. به طور کلی، افزایش پتانسیل اعمالی، سرعت واکنش را افزایش داده و منجر به بهبود راندمان تخریب می‌شود. در نتیجه، فرایند فتوالکتروکاتالیستی با بهره‌گیری هم‌زمان از نور و پتانسیل الکتریکی، بیشترین میزان

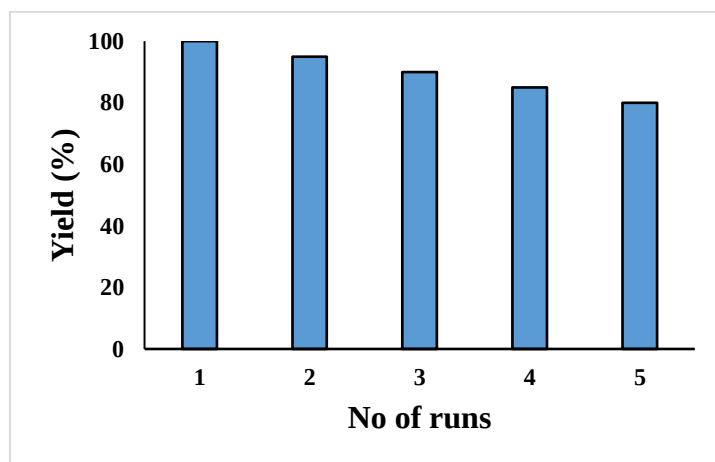
تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را در مقایسه با سایر فرایندهای مورد بررسی (جذب سطحی، جذب سطحی الکتریکی و فتوکاتالیستی) تحت شرایط یکسان ($\text{pH}=8$ ، غلظت 15 ppm ، زمان 60 دقیقه) به دست آورد.



شکل ۱۱. مقایسه فرایندهای فتوالکتروکاتالیستی، فتوکاتالیستی، جذب سطحی الکتریکی و جذب سطحی در فرآیند تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، (شرایط آزمایش چهار الکترود کار $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ و $\text{pH}=8$ ، غلظت آلاینده 15 ppm ، 0.3 g/L گرم الکترولیت، تحت نور مرئی 400 وات و طی مدت زمان 60 دقیقه (بعد از تعادل جذب و واجبی در تاریکی)).

۳-۳-۶- بررسی پایداری و بازیابی کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ تثبیت شده بر روی الکترود در فرایند فتوالکتروکاتالیستی

به منظور ارزیابی پایداری و قابلیت بازیابی کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ در فرایند فتوالکتروکاتالیستی تخریب تتراسایکلین، پس از اتمام هر چرخه واکنش، الکترود کاری پوشش داده شده با کاتالیزور به دقت مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، الکترود از سلول واکنش خارج شده و ابتدا با آب دیونیزه شستشو داده شد تا بقایای محلول واکنش و محصولات جانبی از سطح آن زدوده شود. پس از آن، الکترود خشک گردید و مجدداً در سلول واکنش برای چرخه بعدی تخریب محلول تتراسایکلین مورد استفاده قرار گرفت. انتظار می‌رود که کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ ، حتی پس از چندین بار استفاده مکرر کاهش قابل ملاحظه‌ای در فعالیت خود نشان ندهد و پایداری بالایی در طول فرایند فتوالکتروکاتالیستی از خود بروز دهد. این پایداری، نشان‌دهنده مقاومت کاتالیزور در برابر شرایط واکنش و حفظ عملکرد آن در طول زمان است که آن را برای کاربردهای عملی و طولانی مدت مناسب می‌سازد.



شکل ۱۲. بررسی پایداری و بازیابی کاتالیزور $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ تثبیت شده بر روی الکترود.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ با بهره‌گیری از روش الکتروفورتیک بر سطح تیتانیوم تثبیت شد تا الکترودی پایدار و کارآمد برای کاربردهای فتوالکتروکاتالیستی تحت نور مرئی فراهم شود. پس از بهینه‌سازی شرایط لایه نشانی، ساختار و ویژگی‌های سطحی کاتالیست با استفاده از تکنیک‌های SEM، XRD، FTIR، PL و UV-Vis DRS مورد بررسی قرار گرفت. در سامانه فتوالکتروشیمیایی، الکتروکود $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ برای تخریب آلاینده تتراسایکلین به کار گرفته شد و در شرایط بهینه شامل pH برابر ۸، ولتاژ ۰/۹ ولت، مقدار ۰/۳ گرم الکترولیت Na_2SO_4 و تابش یک لامپ ۴۰۰ وات، راندمانی معادل ۹۴ درصد حاصل شد. بنابراین، استفاده از ترکیب $\text{Pd@g-C}_3\text{N}_4$ تثبیت‌شده بر سطح تیتانیوم رویکردی مؤثر و قابل اتکا برای حذف آلاینده‌های دارویی پایدار در محیط‌های آبی تحت تابش نور مرئی ارائه می‌کند.

۵- تقدیر و تشکر

این مقاله تحت حمایت مالی دانشگاه کوثر بجنورد انجام شده است. بدینوسیله نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و سپاس خود را از مسئولین ذیربط اعلام می‌دارد.

۶- مراجع

- [1] Jabbari, M. R., Rasoulifard, M., & Hosseini, S. F. (2025). Synthesis and investigation of properties and applications of 2D copper oxide (CuO) nanosheets. *Applied Chemistry Today*, 20, 91–108.
- [2] Taghdiri, M., & Dadari Doolabi, S. (2023). Modification of magnetic activated carbon nanoparticles with phosphotungstate for photocatalytic application under sunlight and visible irradiation. *Applied Chemistry Today*, 18, 45–62.
- [3] Bitaraf, M., Amoozadeh, A., & Asghari, M. (2026). Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over visible light sensitized n-TiO₂-P25 as photocatalyst. *Applied Chemistry Today*, 20, 11–22.
- [4] Tondkar Mobaraki, M., Zavvar Mousavi, H., Fallah Moafi, H., & Mohammad Pour Moghadam, M. (2024). Synthesis of zinc oxide-based nanocomposites for photocatalytic removal of contaminant. *Applied Chemistry Today*, 19, 73–90.
- [5] Samiee Paghaleh, E., & Kolvari, E. (2023). Green and environmentally sustainable fabrication of CuFe₂O₄/CuO-rGO@EosinY as photocatalyst for the synthesis of xanthene derivatives. *Applied Chemistry Today*, 18, 85–100.
- [6] Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Fourmentin, M., Ribeiro, A. R. L., Noutsopoulos, C., Mapelli, F., Fenyvesi, É., Vieira, M. G. A., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Sohajda, T., Huq, M. M., Soltan, J., Torri, G., Magureanu, M., Bradu, C., & Crini, G. (2022). Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20, 1333–1375.

- [7] Phoon, B. L., Ong, C. C., Mohamed Saheed, M. S., Show, P. L., Chang, J. S., Ling, T. C., Lam, S. S., & Juan, J. C. (2020). Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 400, 122961.
- [8] Eniola, J. O., Kumar, R., Barakat, M. A., & Rashid, J. (2022). A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 356, 131826.
- [9] Peleyeju, M. G., & Arotiba, O. A. (2018). Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4, 1389–1411.
- [10] Mukherjee, A., Chakrabarty, S., Kumari, N., Su, W. N., & Basu, S. (2018). Visible-light-mediated electrocatalytic activity in reduced graphene oxide-supported bismuth ferrite. *ACS Omega*, 3, 5946–5957.
- [11] Kong, J., Yang, T., Rui, Z., & Ji, H. (2019). Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives. *Catalysis Today*, 327, 47–63.
- [12] Venkatesh, G., Geerthana, M., Prabhu, S., Ramesh, R., & Prabu, K. M. (2020). Enhanced photocatalytic activity of reduced graphene oxide/SrSnO₃ nanocomposite for aqueous organic pollutant degradation. *Optik*, 206, 164055.
- [13] Ong, W. J., Tan, L. L., Chai, S. P., Yong, S. T., & Mohamed, A. R. (2015). Surface charge modification via protonation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for electrostatic self-assembly construction of 2D/2D reduced graphene oxide (rGO)/g-C₃N₄ nanostructures toward enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. *Nano Energy*, 13, 757–770.
- [14] Salehnia, F., Hosseini, M., & Ganjali, M. R. (2017). A fluorometric aptamer based assay for cytochrome C using fluorescent graphitic carbon nitride nanosheets. *Microchimica Acta*, 184, 2157–2163.
- [15] Zhao, Q., Zhou, H., Wu, W., Wei, X., Jiang, S., Zhou, T., Liu, D., & Lu, Q. (2017). Sensitive electrochemical detection of tetrabromobisphenol A based on poly(diallyldimethylammonium chloride) modified graphitic carbon nitride-ionic liquid doped carbon paste electrode. *Electrochimica Acta*, 254, 214–222.
- [16] Shi, J., Tai, M., Hou, J., Qiao, Y., Liu, C., Zhou, T., Wang, L., & Hu, B. (2023). Intramolecular D–A structure and n– π^* transition co-promoted photodegradation activity of carbon nitride: Performance, mechanism and toxicity insight. *Chemical Engineering Journal*, 456, 141029.
- [17] Wang, Y., Zhou, T., Wang, H., Wang, L., Qi, J., Cui, K., Liu, C., & Hu, B. (2024). Fabricating fragmented intramolecular D–A integrated carbon nitride photocatalysts with elevating activity: Performance and mechanism analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 61–71.

- [18] Zhou, T., Che, G., Liu, C., Ding, L., & Teng, H. (2024). Recent advances on small molecule doped carbon nitride photocatalysts: Application in environmental water remediation and clean energy production. *Arabian Journal of Chemistry*, 17, 105808.
- [19] Huang, J., Zhang, X., Song, H., Chen, C., Han, F., & Wen, C. (2018). Protonated graphitic carbon nitride coated metal–organic frameworks with enhanced visible-light photocatalytic activity for contaminants degradation. *Applied Surface Science*, 441, 85–98.
- [20] Meng, T., Guangbo, C., Zhou, T., Honghui, T., Chunbo, L., & Bo, H. (2025). Tailoring C-defect O-doping and $n-\pi^*$ transition awakened porous ultra-thin carbon nitride for efficient peroxymonosulfate activation: Performances and mechanism insight. *Journal of Environmental Sciences*, 152, 353–367.
- [21] Fadhil, M. H., Ammar, S. H., & Jabbar, M. F. A. (2019). Microwave-assisted catalytic oxidative desulfurization of gasoil fuel using synthesized CuO–ZnO nanocomposites. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 47 (9), 1075–1082.
- [22] Xu, L., Ling, S., Li, H., Yan, P., Xia, J., Qiu, J., Wang, K., Li, H., & Yuan, S. (2017). Photoelectrochemical monitoring of 4-chlorophenol by plasmonic Au/graphitic carbon nitride composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240, 308–314.
- [23] Li, C., Wu, H., Zhu, D., Zhou, T., Yan, M., Chen, G., Sun, J., Dai, G., Ge, F., & Dong, H. (2021). High-efficient charge separation driven directionally by pyridine rings grafted on carbon nitride edge for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120433.
- [24] Chen, D., Li, B., Pu, Q., Chen, X., Wen, G., & Li, Z. (2019). Preparation of Ag–AgVO₃/g–C₃N₄ composite photocatalyst and degradation characteristics of antibiotics. *Journal of Hazardous Materials*, 373, 303–312.
- [25] Huang, S., Xu, Y., Xie, M., Xu, H., He, M., Xia, J., Huang, L., & Li, H. (2015). Synthesis of magnetic CoFe₂O₄/g–C₃N₄ composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 478, 71–80.
- [26] Li, Y., Yan, Y., Li, Y., Zhang, H., Li, D., & Yang, D. (2015). Size-controlled synthesis of Pd nanosheets for tunable plasmonic properties. *CrystEngComm*, 17, 1833–1838.
- [27] Le, S., Jiang, T., Zhao, Q., Liu, X., Li, Y., Fang, B., & Gong, M. (2016). Cu-doped mesoporous graphitic carbon nitride for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *RSC Advances*, 6, 38811–38819.
- [28] Dang, V. D., et al. (2023). S-scheme N-doped carbon dots anchored g–C₃N₄/Fe₂O₃ shell–core composite for photoelectrocatalytic trimethoprim degradation and water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 320, 121928.
- [29] Kong, W., et al. (2021). TiO₂@PCN core–shell nanoarrays decorated with Au nanoparticles for enhanced photoelectrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 376, 138036.

- [30] Jiang, L., Yuan, X., Pan, Y., Liang, J., Zeng, G., Wu, W., & Wang, H. (2017). Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 388–406.
- [31] Samanta, S., Martha, S., & Parida, K. (2014). Facile synthesis of Au/g-C₃N₄ nanocomposites: An inorganic/organic hybrid plasmonic photocatalyst with enhanced hydrogen gas evolution under visible-light irradiation. *ChemCatChem*, 6 (5), 1453–1462.
- [32] Wang, N., Wang, J., Hu, J., Lu, X., Sun, J., Shi, F., Liu, Z. H., Lei, Z., & Jiang, R. (2018). Design of palladium-doped g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Energy Materials*, 1 (6), 2866–2873.
- [33] Ye, L., Liu, J., Jiang, Z., Peng, T., & Zan, L. (2013). Facets coupling of BiOBr–g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142, 1–7.
- [34] Sabounchei, S. J., Shahriary, P., Gholiee, Y., Salehzadeh, S., Khavasi, H. R., & Chehregani, A. (2014). Platinum and Palladium Complexes with 5-Methyl-5-(2-Pyridyl)-2,4-Imidazolidinedione: Synthesis, Crystal and Molecular Structure, Theoretical Study, and Pharmacological Investigation. *Inorganica Chimica Acta*, 409, 265–275.
- [35] Tian, S., et al. (2013). Fe₂(MoO₄)₃ as an effective photo-Fenton-like catalyst for the degradation of anionic and cationic dyes in a wide pH range. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (37), 13333–13341.
- [36] Khataee, A., Gholami, P., & Sheydaei, M. (2016). Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 366–373.
- [37] Ayoubi-Feiz, B., et al. (2014). Preparation and application of α -Fe₂O₃/TiO₂/activated charcoal plate nanocomposite as an electrode for electrosorption-assisted visible-light photoelectrocatalytic process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395, 440–448.
- [38] Jalife-Jacobo, H., et al. (2016). Diazo dye Congo Red degradation using a boron-doped diamond anode: An experimental study on the effect of supporting electrolytes. *Journal of Hazardous Materials*, 319, 78–83.
- [39] Periyasamy, S., & Muthuchamy, M. (2018). Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (6), 7358–7367.