

## بررسی اثر رسوب نانو ذرات Ag بر خواص فوتوکاتالیستی $C_3N_4$ برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

سید علی حسن‌زاده تبریزی<sup>۱\*</sup>

۱ دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران



تاریخ دریافت:

۱۳۹۹/۰۹/۰۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۱/۱۶

مقاله

برخی آلاینده‌های آلی می‌توانند بدون آنکه توسط روش‌های معمول تصفیه حذف شوند وارد آب آشامیدنی شوند. یک گروه از این آلاینده‌ها آنتی‌بیوتیک‌ها هستند که در صورت حضور در آب و ورود به بدن انسان، به‌مرورزمان سبب مقاومت باکتری‌ها می‌شوند. بنابراین یافتن روش‌ها و مواد جدیدی که بتواند این گروه از آلاینده‌ها را از محیط حذف کند از اهمیت بالایی برخوردار است. در تحقیق حاضر نانو لایه‌های کربن نیتريد که یک نیمه‌هادی در محدوده نور مرئی است به روش تجزیه حرارتی دی سیانامید تهیه شد و بر روی آن، نانو ذرات نقره برای افزایش کارایی فوتوکاتالیستی رسوب‌گذاری شد. خواص فوتوکاتالیستی ماده حاصل برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفت. پودر بدست آمده توسط میکروسکپ الکترونی عبوری، پراش اشعه ایکس، آزمون تعیین سطح ویژه و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مشخصه یابی شد. نتایج نشان داد که کربن نیتريد با موفقیت سنتز شده و نانو ذرات نقره با ابعاد ۳۰ نانومتر بر روی سطح کربن نیتريد قرار گرفته‌اند. مقدار شکاف انرژی نمونه کربن نیتريد برابر ۲/۷ الکترون‌ولت به دست آمد که بعد از کامپوزیت کردن نمونه‌ها با نقره منطقه جذب نور مرئی در محدوده ۴۵۰ تا ۵۷۰ نانومتر افزایش می‌یابد و شکاف انرژی به حدود ۲/۶۷ الکترون‌ولت تغییر می‌کند. افزودن نانو ذرات نقره با جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره باعث بهبود خواص فوتوکاتالیستی کربن نیتريد شده‌اند. نمونه حاوی دو درصد وزنی نقره دارای بالاترین خواص فوتوکاتالیستی بود. نمونه کامپوزیت تولیدی، آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را در محلول آبی تا ۸۹ درصد پس از زمان ۶۰ دقیقه تخریب کرد همچنین ثابت سرعت واکنش تخریب از  $0.0087 \text{ min}^{-1}$  در نمونه کربن نیتريد خالص به  $0.036 \text{ min}^{-1}$  پس از رسوب‌گذاری نانو ذرات نقره افزایش یافت.

کربن نیتريد، نقره، فوتوکاتالیست، آنتی‌بیوتیک، تخریب

واژگان کلیدی

## The effects of Ag nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of $C_3N_4$ for the degradation of tetracycline

S.A. Hassanzadeh-Tabrizi<sup>1\*</sup>

1. Associate Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

### Abstract

Some organic contaminants can enter drinking water without being removed by conventional treatment methods. One group of these contaminants are antibiotics that, if present in water and entering the human body, can cause bacterial resistance over time. Therefore, finding new methods and materials that can remove this group of pollutants from the environment is significant. In the present study, carbon nitride nanolayers were prepared by heat decomposition of dicyanamide and then silver nanoparticles were deposited on the surface of carbon nitride. The photocatalytic properties of the synthesized composites for the degradation of the tetracycline in water were then investigated. The obtained powder was characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, surface area test and ultraviolet-visible spectroscopy. The results showed that carbon nitride was successfully synthesized and silver nanoparticles with average size of 30 nm were deposited on the carbon nitride surface. The produced samples showed absorption in the range of visible light (400 to 700 nm). Addition of silver nanoparticles improved the photocatalytic properties of carbon nitride by preventing electron-hole recombination. The sample containing 2 weight percent of silver had the highest photocatalytic properties. The produced composite samples degraded the tetracycline antibiotic in the water up to 89% after 30 min. The reaction rate constant increased from  $0.0087 \text{ min}^{-1}$  in the pure carbon nitride sample to  $0.036 \text{ min}^{-1}$  after deposition of silver nanoparticles.

### Keywords

Carbon nitride, Silver, Photocatalyst, Antibiotic, Degradation

## ۱- مقدمه

آلودگی آب‌ها به آنتی‌بیوتیک یکی از معضلات جدی سال‌های اخیر انسان است. حضور این مواد در محیط عمدتاً از آنتی‌بیوتیک‌های دورریز در فرآیند تولید شرکت‌های آنتی‌بیوتیک، پسماندهای آنتی‌بیوتیکی دور ریخته شده توسط بیمارستان‌ها، آنتی‌بیوتیک‌های تخلیه‌شده از طریق مدفوع و ادرار انسان و غیره ناشی می‌شود [۱]. در حال حاضر، آسیب‌های ناشی از استفاده بی‌رویه آنتی‌بیوتیک‌ها و یا ورود ناخواسته آن‌ها به آب آشامیدنی سبب شده است تا مقاومت میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها افزایش یابد و همچنین این مواد آسیب جدی به تعادل اکولوژیکی و سلامت انسان وارد کرده‌اند. علاوه بر این تجمع طولانی مدت آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌زیست سرطان‌زا است [۲، ۳]. آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به‌عنوان یکی از پرکاربردترین آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده در سراسر جهان، در صنایع دارویی، دامداری و پرورش آبزیان به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. مطالعات نشان داده است که مقداری از آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین نمی‌تواند به‌طور کامل جذب شود و دفع می‌شود. انتشار تتراسایکلین و تخریب دشوار آن، آسیب بزرگی به اکوسیستم‌ها و سلامت انسان وارد کرده است [۴-۶]. بنابراین، از تتراسایکلین به‌عنوان نماینده آنتی‌بیوتیک‌ها در این مطالعه استفاده خواهد شد. شکل ۱ الف ساختار آنتی‌بیوتیک مورد استفاده در این تحقیق نشان داده شده است. واکنش‌های فوتوکاتالیستی با استفاده از نیمه‌هادی‌ها و نور خورشید برای انجام واکنش‌ها، یک فناوری کارآمد است که به دلیل امکان دستیابی به چرخه انرژی بدون آلودگی محیط‌زیست مورد توجه است [۷]. آنچه کاربرد این فناوری را محدود می‌کند این است که مهم‌ترین مواد نیمه‌هادی مورد استفاده در این فرآیند، تحت تابش اشعه فرابنفش فعال هستند، این در حالی است که نور خورشید به‌عنوان یک منبع انرژی پاک، تنها حاوی حدود ۴ درصد تابش فرابنفش است. بنابراین طراحی و توسعه فوتوکاتالیست‌های جدید مبتنی بر نور مرئی برای استفاده مناسب از انرژی خورشیدی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کربن نیتريد ( $C_3N_4$ )، یک فوتوکاتالیست مؤثر است. این ماده به دلیل مزایایی همچون هزینه ساخت کم، پایداری بالا و غیر سمی بودن، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۸]. کربن نیتريد در تصفیه آب‌های آلوده، سلول‌های خورشیدی، سنسورها و جذب  $CO_2$  مورد استفاده قرار گرفته است [۹، ۱۰]. شکاف انرژی آن حدود ۲/۷ الکترون‌ولت است [۱۱]. ساختار این ماده در شکل ۱ ب نشان داده شده است و شامل حلقه‌های هپتازین است. با این حال، هنوز هم این ماده شبیه به دیگر فوتوکاتالیست‌ها دارای نرخ ترکیب بالای الکترون‌های تهییج شده ( $e^-$ ) و حفره‌ها ( $h^+$ ) است که سبب محدودیت در استفاده از آن می‌شود. با این حال، این ماده می‌تواند در محدوده نور مرئی عملکرد فوتوکاتالیستی داشته باشد [۱۲]. برای غلبه بر این مشکل و افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی، روش‌های مختلفی از جمله آلابیدن این ماده با عناصر فلزی یا غیرفلزی [۱۳]، رسوب فلزات نجیب [۱۴، ۱۵]، یا

جفت کردن این ماده با دیگر نیمه‌هادی‌ها استفاده می‌شود [۱۶، ۱۷]. در میان این راهکارها، اتصال سایر فلزات نجیب با  $C_3N_4$  برای ساخت یک سیستم فوتوکاتالیستی ناهمگون به‌عنوان یک روش عالی برای بهبود کارایی فوتوکاتالیستی کربن نیتريد در نظر گرفته می‌شود. قرار دادن فلزات نجیب بر روی سطح نیمه‌هادی باعث تشدید پلاسما سطح می‌شود. نوسان منسجم جمعی الکترون‌های سطحی باعث می‌شود تا نانو ذرات فلزات نجیب برای جذب نور مرئی مورد استفاده قرار گیرند [۱۸، ۱۹].

در تحقیق حاضر نانو ذرات نقره بر روی سطح کربن نیتريد رسوب داده می‌شود به طوری که بتوان از بازترکیب الکترون-حفره در کامپوزیت سنتز شده هنگام فرآیند فوتوکاتالیستی جلوگیری کرد و همچنین با فعال‌سازی مکانیزم تشدید پلاسما سطحی، جذب نور مرئی را افزایش داد.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل دی سیانامید و نیترات نقره ( $AgNO_3$ ) از شرکت سیگما آلدريج بودند. این مواد به‌صورت مستقیم و بدون انجام عملیات خلص‌سازی در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. از تری اتانول آمین (TEOA) از شرکت مرک نیز استفاده شد. همچنین از آب دو بار تقطیر شده نیز به‌عنوان حلال فرآیند استفاده شد. آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از شرکت مرک و به‌صورت یک پودر زردرنگ خریداری شد.

### ۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها

#### ۱-۲-۲- سنتز ورق‌های کربن نیتريد به روش

##### کلسیناسیون دو مرحله‌ای

۱۰ گرم دی سیانامید درون بوتله‌ای قرار داده شد و تا دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت دهی ۴ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در کوره به مدت ۴ ساعت در هوای ساکن حرارت داده شد. پس از واکنش، بوتله در دمای اتاق خنک شد. ماده بدست آمده تکه‌های زردرنگ بود که این تکه‌ها خرد شده و برای افزایش سطح ویژه 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 پررنگ به زرد کم‌رنگ تغییر رنگ داد که پودر حاصل  $C_3N_4$  نام‌گذاری شد.

#### ۲-۲-۲- اعمال نانو ذرات نقره بر سطح کربن نیتريد

##### گرافیت به روش رسوب نوری

پس از سنتز کربن نیتريد برای افزودن نانو ذرات نقره بر سطح آن‌ها

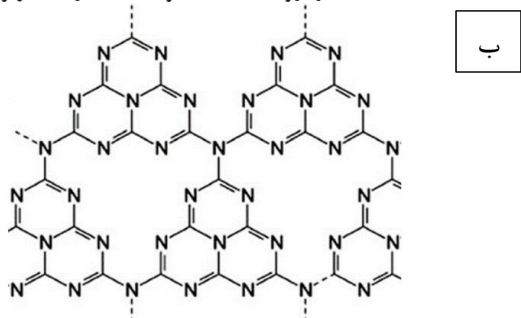


### ۴-۲- آزمون فوتوکاتالیستی تخریب تتراسایکلین

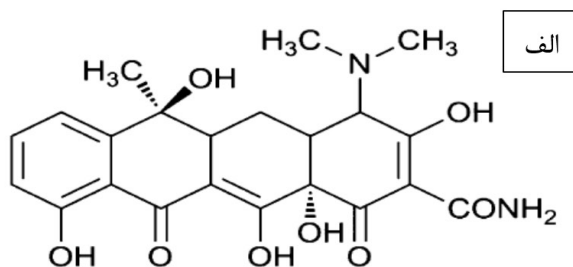
تتراسایکلین، به عنوان باقیمانده آنتی بیوتیک به عنوان شاخص برای ارزیابی فعالیت های فوتوکاتالیستی ماده سنتز شده انتخاب شد. ۶۰ میلی گرم فوتوکاتالیست در ۳۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی تتراسایکلین (۲۰ میلی گرم در لیتر) پراکنده شد. سپس نمونه ها تحت نور مرئی توسط یک لامپ قوس زنون ۵۰۰ وات قرار گرفت. سوسپانسیون در فواصل زمانی معین خارج و فیلتر شد تا ذرات جامد آن جدا شود. تغییر غلظت تتراسایکلین با اندازه گیری میزان جذب در ۳۵۰ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کربن نیتريد خالص و نمونه های حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نقره را نشان می دهد. همان طور که مشخص است در نمونه بدون نقره پیک های در حوالی ۱۳/۱ و ۲۷/۲ درجه مشاهده می شود که به ترتیب به صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) و به فاز کربن نیتريد با ساختار هگزاگونال و با شماره کارت JCPDS 87-1526 نسبت داد می شود و تشکیل این فاز را تأیید می کند. هیچ ناخالصی در نمونه مشاهده نمی شود که نشانگر خلوص محصول است. برای کامپوزیت های حاوی نقره علاوه بر پیک های کربن نیتريد با همان شماره کارت JCPDS 87-1526، قله های در زوایای ۳۸/۱ و ۴۴/۲ درجه مربوط به

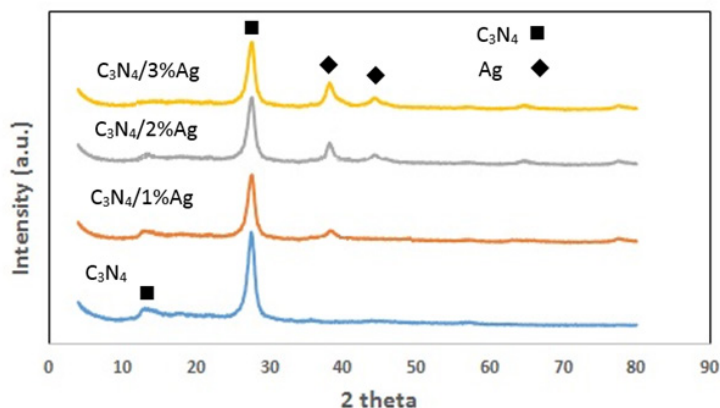


ب



الف

شکل ۱: الف) ساختار آنتی بیوتیک تتراسایکلین، ب) ساختار کربن نیتريد



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های کربن نیتريد خالص و حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نقره

فرایند رسوب گذاری نوری انجام گرفت. ابتدا مقدار ۰/۰۱۵۷ گرم  $AgNO_3$  در آب حل شد سپس ۱ گرم کربن نیتريد به صورت پودر به آن اضافه شد. سپس ۱ درصد وزنی تری اتانول آمین به مخلوط اضافه شد و محفظه خلأ شد تا فرایند احیا یون نقره به خوبی صورت گیرد. سپس این مخلوط در معرض نور مرئی قرار گرفت تا فرایند رسوب گذاری نوری انجام شود. برای بهینه سازی مقدار  $Ag$  در این کامپوزیت برای فعالیت فوتوکاتالیستی، مجموعه ای از کامپوزیت های حاوی مقادیر ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نقره ساخته شد.

### ۳-۲- مشخصه یابی

جهت بررسی نمودن ساختار کریستالی فازهای سنتز شده از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل Xpert استفاده گردید. لامپ دستگاه اشعه ایکس از جنس فلز مس دارای طول موج ۱/۵۴ آنگستروم بود. مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, JEOL JEM 1230 op-) (erated at 120 kV) انجام گرفت. از طیفسنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis spectroscopy 3600 -NIR) برای شناسایی ویژگی نوری مواد تولید شده استفاده گردید. برای اندازه گیری سطح ویژه مواد سنتز شده از آنالیز BET و دستگاه NOVA 2000 استفاده شد.

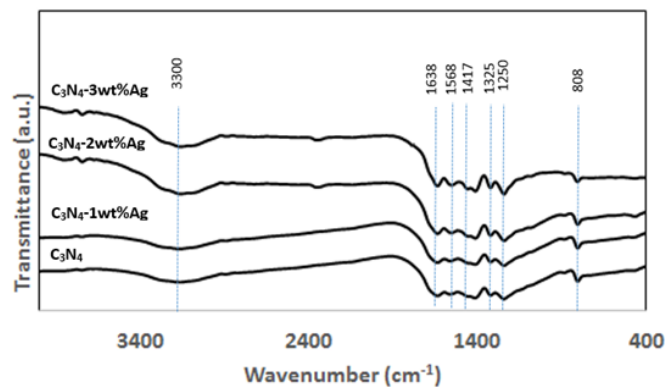
۲ و ۳ درصد وزنی نقره را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است ارتعاش‌های کششی در محدوده  $1200-1700\text{ cm}^{-1}$  که شامل ارتعاشات در  $1638, 1568, 1417, 1325, 1250$  و  $808\text{ cm}^{-1}$  می‌باشند مربوط به هتروسیکل‌های کربن نیتريد ( $C-N=C$ ) می‌باشند و برای همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود. علاوه بر این ارتعاش در محدوده  $808\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حلقه‌های تریازین در ساختار کربن نیتريد است [۲۳, ۲۴]. پیک جذبیه پهن که در محدوده  $3500\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد مربوط به گروه‌های OH در اثر جذب آب توسط نمونه‌ها است [۲۵].

با افزودن نقره به کربن نیتريد تغيير خاصی مشاهده نشد. عدم تغيير شايد به اين دليل باشد که اين روش معمولاً پیوندهایی که قطبيت داشته باشند را نشان می‌دهد درحالی‌که نانو ذرات نقره چنین پیوندهایی ندارند و در نتیجه افزودن نقره اثری بر نتایج FTIR ندارد. نتایج آنالیز FTIR نیز تشکیل ساختار کربن نیتريد را در اثر تجزیه حرارتی دی سیانامید تأیید می‌کند و نشان می‌دهد افزودن نانو نقره در فرایند رسوب‌گذاری نوری اثری بر پیوندها و ساختار آن ندارد.

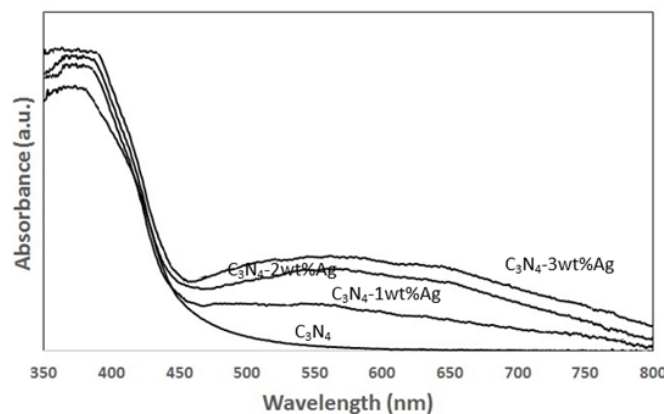
برای بررسی خواص نوری نمونه‌های سنتز شده از طیف‌سنجی UV-Vis استفاده شد و نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است.

صفحه‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) مشاهده شد که نشان‌دهنده وجود نقره با ساختار مکعبی و شماره کارت JCPDS 04-0783 است. این نتیجه به‌وضوح احیا یون Ag و تشکیل نانو ذرات فلزی نقره را در فرایند رسوب‌گذاری نوری نشان می‌دهد. همچنین تغییر در پیک‌های کربن نیتريد مشاهده نشد که نشان‌دهنده عدم تغییر در ساختار کریستالی این ماده پس از فرایند رسوب‌گذاری نقره است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در این فرایند رسوب نوری نانو نقره بر سطح اتفاقی افتاده است و عنصر نقره وارد ساختار کربن نیتريد نشده و تأثیری بر روی آن نگذاشته است. با افزایش مقدار نقره در نمونه‌ها شدت پیک‌های نقره بیشتر می‌شود که تأیید کننده مقدار بیشتر این فاز در کامپوزیت است. مکانیزم تشکیل نانو ذرات نقره در هنگام فرایند رسوب‌دهی نوری به این صورت است که وقتی نیمه‌هادی  $C_3N_4$  در محیطی که حاوی یون‌های نقره باشد قرار گیرد و تحت تابش فوتون‌های نوری قرار بگیرد، در سطح آن الکترون و حفره ایجاد می‌شود. الکترون‌های تولیدی می‌توانند باعث احیای یون‌های نقره شده و این نانو ذرات بر سطح نقره رسوب می‌کنند و حفره‌ها توسط تری اتانول امین مصرف می‌شوند تا واکنش‌ها ادامه یابد [۲۰-۲۲].

شکل ۳ طیف FTIR نمونه‌های کربن نیتريد خالص و حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نقره



شکل ۳: طیف‌های FTIR نمونه‌های کربن نیتريد خالص و حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نقره



شکل ۴: طیف‌های UV-Vis از نمونه‌های کربن نیتريد خالص و حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نقره

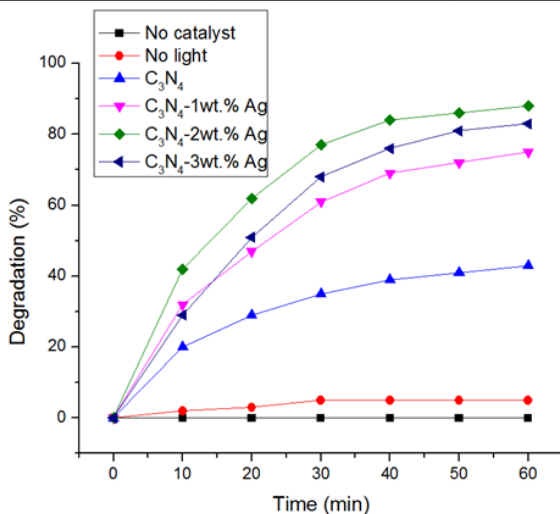
مرئی، می‌تواند الکترون‌های پرنرژی ایجاد کند که این الکترون‌ها بازده فرایندهای فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهند. لازم به ذکر است در اغلب فلزات، فرکانس پلاسما سطحی در فرکانس‌های نور فرابنفش رخ می‌دهد، لذا تقریباً تمام نور مرئی برخورد کرده به سطح، برگشت داده می‌شود اما برخی نانو ذرات مانند طلا و نقره دارای جذب در محدوده نور مرئی می‌باشند.

یکی از عوامل مهم که می‌تواند بر فعالیت‌های کاتالیستی اثر بگذارد سطح ویژه نمونه‌ها است. در فرایندهای فوتوکاتالیستی هر چه سطح ویژه بیشتر باشد مکان‌های فعال برای انجام واکنش‌ها بیشتر است و در نتیجه کارآمدی ماده فوتوکاتالیست بهبود می‌یابد. برای تعیین مساحت سطحی نمونه‌ها از آزمون BET استفاده شد. جدول ۱ مساحت سطحی ویژه و متوسط قطر تخلخل‌های نمونه‌های ساخته شده با درصد‌های مختلف نقره را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود نمونه فاقد نقره، سطح ویژه حدود ۱۱/۳ مترمربع بر گرم دارد. سطح ویژه نمونه‌ها پس از رسوب‌گذاری نقره بر آن‌ها افزایش می‌یابد. این افزایش سطح ویژه در نمونه‌های کامپوزیتی احتمالاً به علت بالا بودن سطح ویژه نانو ذرات نقره تولیدی است. علاوه بر این قطر تخلخل‌های نمونه با رسوب‌گذاری نقره کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل رسوب نانو ذرات نقره بر روی تخلخل‌های کربن نیتريد باشد.

برای بررسی ریزساختار نمونه تولیدی از نانو ذرات کامپوزیتی حاوی ۲ درصد وزنی نقره تصاویر میکروسکوپی TEM تهیه شد. نتیجه

جدول ۱: سطح ویژه و متوسط قطر تخلخل‌های نمونه‌های کربن نیتريد خالص و حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نقره

| نمونه                        | C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -1wt.%Ag | C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -2wt.%Ag | C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -3wt.%Ag |
|------------------------------|-------------------------------|--|--|--|
| سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g) | ۱۱/۳                          | ۲۴/۶                                   | ۲۷/۸                                   | ۲۸/۶                                   |
| متوسط قطر تخلخل‌ها (nm)      | ۱۲/۸                          | ۸/۸                                    | ۸/۴                                    | ۷/۹                                    |



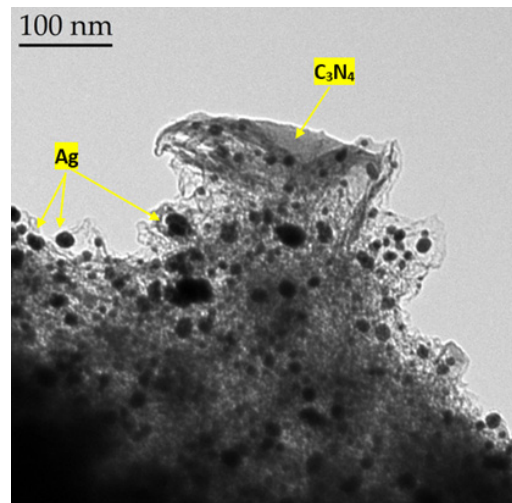
شکل ۶: خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های کربن نیتريد خالص و حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نقره در تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

نمونه کربن نیتريد خالص دارای لبه جذب در حدود ۴۶۰ نانومتر است. با استفاده از رابطه بین انرژی و طول موج (رابطه ۱) می‌توان انرژی شکاف نواری مواد را تعیین کرد.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

در این رابطه E انرژی شکاف نواری، h ثابت پلانک (h=6.626×10<sup>-34</sup> J s)، c سرعت نور 3.0×10<sup>8</sup> m/s و λ طول موج است.

با جایگذاری مقادیر در رابطه ۱ و با توجه به این که 1J=10<sup>18</sup>×6.24 eV است مقدار انرژی شکاف نواری برابر ۲/۷ الکترون‌ولت به دست می‌آید که با نتایج گزارش شده برای کربن نیتريد خالص در منابع انطباق دارد [۲۶]. بعد از کامپوزیت کردن نمونه‌ها با نقره منطقه جذب نور مرئی در محدوده ۴۵۰ تا ۵۷۰ نانومتر افزایش می‌یابد و شکاف انرژی به حدود ۲/۶۷ الکترون‌ولت تغییر می‌کند. این پدیده در فوتوکاتالیست‌های که با نانو ذراتی مثل نقره و طلا کامپوزیت شده‌اند قبلاً نیز مشاهده شده و علت آن را پدیده‌ای به نام رزونانس پلاسما سطحی گزارش کرده‌اند [۱۸، ۲۷، ۲۸]. تقابل نور با نانو ساختارهای نقره و یا طلا باعث این پدیده می‌شود. این پدیده، نوسان‌های هماهنگ و تجمعی الکترون‌های نانو ذرات است که توسط پرتو تابشی تحریک شده است. شرط نوسان به این صورت است که فرکانس فوتون‌های پرتو تابش شده با فرکانس طبیعی الکترون‌های سطحی یکسان شود [۱۸]. بنابراین نانو ذرات فلزی با جذب فوتون‌های نوری در محدوده نور



شکل ۵: تصویر TEM نمونه کربن نیتريد پوشش داده شده با ۲ درصد نقره



در شکل ۵ نشان داده شده است. تصاویر TEM نشان می‌دهد که کربن نیتريد به صورت ساختار لایه‌ای چروک خورده است که به صورت کلوخه درآمده است و ذرات نقره کروی و با ابعاد حدود ۳۰ نانومتر بر سطح کربن نیتريد رسوب کرده‌اند. ابعاد ذرات نقره رسوب کرده در نمونه تقریباً در یک محدوده کوچکی تغییر می‌کند که نشان دهند مزیت روش رسوب گذاری نوری در ساخت کامپوزیت‌ها است.

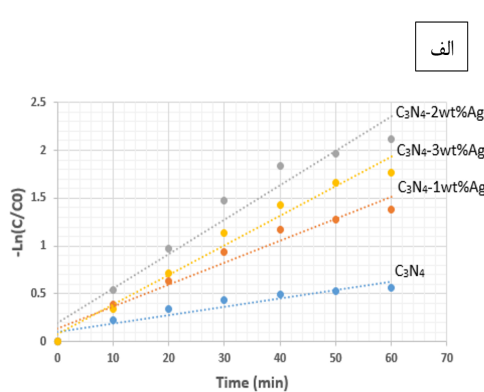
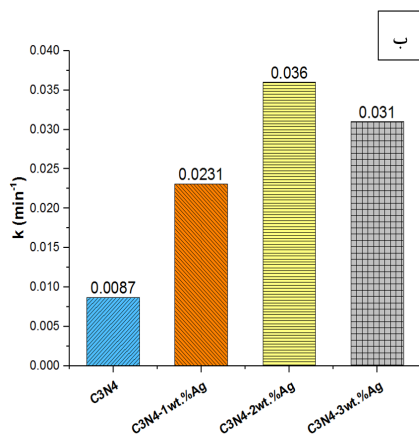
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (2)$$

در این رابطه C و  $C_0$  به ترتیب غلظت در زمان t و غلظت اولیه و k ثابت سرعت واکنش تخریب می‌باشند. با رسم منحنی  $\ln(C/C_0)$  برحسب زمان می‌توان ثابت سرعت واکنش را محاسبه کرد (شکل ۷ الف). همان‌طور که مشخص است شیب خط نمونه حاوی ۲ درصد نقره از بقیه نمونه‌ها بیشتر است که به ثابت سرعت واکنش بیشتر این نمونه نسبت داده می‌شود. ثابت سرعت واکنش‌ها (k) با استفاده از شکل ۷ الف محاسبه شد و نتایج در شکل ۷ ب نمایش داده شد. ثابت سرعت واکنش برای نمونه حاوی ۲ درصد نقره حدود ۰/۰۳۶ محاسبه شد که به ترتیب در حدود ۱/۱۶، ۱/۵ و ۴/۱ برابر نمونه‌های حاوی ۳ درصد نقره، ۱ درصد نقره و کربن نیتريد خالص بود.

برای بررسی مکانیزم فوتوکاتالیستی و اثرات کامپوزیت شدن نمونه‌ها و تأثیر آن بر راندمان تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. اولاً با توجه به این‌که فرایندهای کاتالیستی در سطح اتفاق می‌افتند یکی از پارامترهای مهم، سطح ویژه نمونه‌ها است. همان‌طور که جدول ۱ نشان داد نمونه‌ها پس از رسوب گذاری با نقره دارای سطح ویژه بیشتری بودند بنابراین یکی از عواملی که احتمالاً سبب بهبود راندمان نمونه‌ها و افزایش ثابت سرعت واکنش می‌شود، افزایش سطح ویژه است. با این حال در نمونه حاوی ۳ درصد نقره با این‌که سطح ویژه بیشتر است ولی راندمان فوتوکاتالیستی آن نسبت به کامپوزیت با ۲ درصد نقره کاهش یافته است که می‌توان نتیجه گرفت علاوه بر سطح ویژه عوامل مهم دیگری نیز بر این فعالیت اثرگذار هستند. برای

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین در معرض نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. قبل از انجام آزمایش‌های اصلی، دو آزمایش کنترل انجام شد. برای این منظور یک بار آزمایش در حضور نور و بدون ماده فوتوکاتالیست بررسی شد و یک بار نیز آزمایش بدون حضور نور و با وجود ذرات فوتوکاتالیست انجام گرفت. هدف از این دو آزمایش کنترل این بود که مشخص شود که نور به تنهایی باعث تخریب آنتی بیوتیک نمی‌شود و همچنین حضور نور علاوه بر ماده فوتوکاتالیست ساخته شده برای تخریب آنتی بیوتیک ضروری است. شکل ۶ فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تولیدی و همچنین آزمایش‌های کنترل را نشان می‌دهد. نتایج آزمایش‌های کنترل نشان داد بدون نور، جذب یا تخریب بسیار کمی صورت می‌گیرد و همچنین بدون ماده فوتوکاتالیستی و تحت نور هیچ‌گونه تخریبی صورت نگرفته است که نشان می‌دهد آنتی بیوتیک پایدار است. بنابراین این نتایج نشان می‌دهد که فرایند تخریب در حضور هم‌زمان ماده فوتوکاتالیستی و نور انجام می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد تخریب نمونه کربن نیتريد حاوی ۲ درصد نقره از نمونه‌های دیگر بیشتر است. بعد از این نمونه، فوتوکاتالیست‌های حاوی ۳ درصد و ۱ درصد و نمونه بدون نقره به ترتیب بالاترین درصد تخریب را نشان داد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت نه تنها حضور نقره بلکه مقدار این فاز نیز تأثیر بسزایی در تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین دارد.

برای بررسی بهتر فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها، سینتیک



شکل ۷: الف) سینتیک تخریب و ب) مقدار ثابت k بدست آمده از نمونه‌ها با مقادیر مختلف نقره

نمونه‌ها با افزودن بیشتر از ۲ درصد نقره را می‌توان به این پدیده نسبت داد. با توجه به آنچه گفته شد مکانیزم فوتوکاتالیستی در شکل ۸ نشان داده شده است.

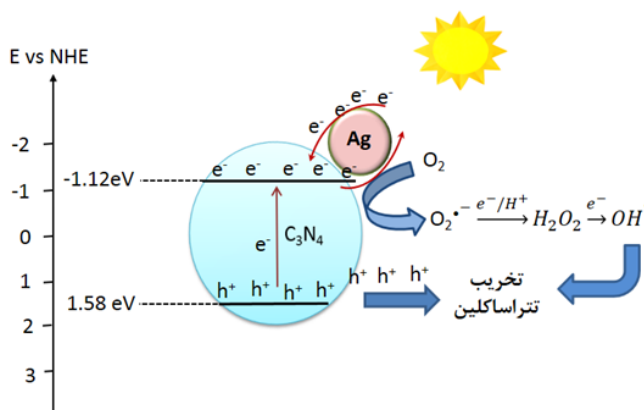
در ابتدا موقعیت نوارهای هدایت و ظرفیت با استفاده از روابط ۳ و ۴ محاسبه شد [۴۲, ۴۳].

$$E_{CB} = X - E_e - 1/2E_g \quad (3)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (4)$$

در این روابط  $E_{VB}$  و  $E_{CB}$  به ترتیب پتانسیل نوار هدایت و نوار ظرفیت،  $\chi$  الکترونگاتیوتی و  $E_g$  شکاف انرژی نیمه‌هادی می‌باشند. علاوه بر این،  $E_e$  انرژی الکترون‌های آزاد و در حدود ۴/۵ الکترون‌ولت است. الکترونگاتیوتی برای کربن نیتريد ۴/۷۳ الکترون‌ولت است [۴۲]. با جایگذاری این اعداد در رابطه ۳، پتانسیل نوار هدایت ۱/۱۲- الکترون‌ولت محاسبه شد و سپس بر اساس رابطه ۴ پتانسیل نوار ظرفیت ۱/۵۸ الکترون‌ولت بدست آمد. بر این اساس پس از برخورد فوتون نوری و انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت و همچنین ایجاد الکترون در اثر پدیده تشدید پلاسما، سطح، الکترون‌های تولیدی با اکسیژن محلول واکنش کرده و رادیکال‌های سوپراکسید ( $O_2^{\cdot-}$ ) تولید می‌کنند. این پدیده از نظر الکتروشیمی امکان‌پذیر است زیرا همان‌طور که اشاره شد الکترون‌ها در نوار هدایت کربن نیتريد در پتانسیل ۱/۱۲- الکترون‌ولت قرار دارند و پتانسیل استاندارد تبدیل اکسیژن به رادیکال‌های سوپراکسید برابر ۰/۳۳- الکترون‌ولت هستند. این گونه‌های فعال به  $H_2O_2$  و رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل شده و می‌توانند به مولکول‌های تتراسایکلین حمله کنند و آن‌ها را تخریب نمایند. حفره‌ها در نوار ظرفیت دارای پتانسیل ۱/۵۸ الکترون‌ولت می‌باشند و با توجه به پتانسیل استاندارد تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل از مولکول آب که حدود ۱/۹۹ الکترون‌ولت است به نظر می‌رسد حفره‌ها توانایی اکسیداسیون آب را برای تشکیل این گونه‌های فعال ندارند. با این حال گزارش شده است این حفرات

بررسی این عوامل بایستی به مکانیزم فوتوکاتالیستی نمونه‌ها توجه کرد. با تابش فوتون‌های نوری به کربن نیتريد، الکترون و حفره ایجاد می‌شود. این الکترون و حفره‌ها باعث ایجاد گروه‌های فعال مثل رادیکال‌های هیدروکسیل و اکسیژن بر سطح فوتوکاتالیست می‌شوند [۳۲]. این گروه‌های فعال با حمله به مولکول‌های آنتی‌بیوتیک سبب تخریب آن‌ها می‌شوند. در این میان دو مشکل فعالیت فوتوکاتالیستی کربن نیتريد را محدود می‌کند. اول این که بر اساس شکاف نوری این ماده که بر اساس شکل ۴ حدود ۲/۷ الکترون‌ولت بدست آمد می‌تواند نور در محدوده ۴۶۰ نانومتر را جذب کند و طول‌موج‌های بلندتر که در نور خورشید وجود دارند نمی‌توانند سبب ایجاد الکترون و حفره در این ماده شوند. ثانیاً گزارش شده است که در این ماده نرخ بازترکیب الکترون-حفره بالا هست که سبب کاهش راندمان می‌شود [۳۳-۳۵]. افزودن نقره با اثر دوگانه می‌تواند سبب بهبود خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها شود. اول دیدگاه قدیمی‌تر که گفته می‌شود با اتصال یک فلز نجیب به یک‌نیمه هادی، الکترون‌های تولیدشده در اثر برخورد فوتون به نیمه‌هادی به فلز نجیب مانند نقره انتقال می‌یابند و سبب جدا شدن الکترون و حفره و در نتیجه جلوگیری از بازترکیب این دو می‌شود [۳۶-۳۸]. علاوه بر این نظریه، دیدگاه جدیدتری نیز برای نانو ذرات فلزی نجیب مطرح شده است. بر این اساس این مواد قادرند تا با جذب فوتون‌های نوری در محدوده طول‌موج نور مرئی، الکترون‌های پرانرژی تولید کنند. این الکترون‌ها می‌توانند باعث افزایش راندمان فوتوکاتالیستی شوند [۳۹, ۴۰]. در تحقیق حاضر می‌توان این اثر را در شکل ۴ دید. همان‌طور که مشاهده شد با افزودن نقره یک محدوده جذب در طول‌موج نور مرئی به وجود می‌آید که سبب بالا رفتن راندمان فوتوکاتالیستی می‌شود. با این حال گزارش شده است چنانچه مقدار نقره از حدی بیشتر شود می‌تواند با ایجاد مراکز بازترکیب الکترون-حفره سبب کاهش راندمان فوتوکاتالیستی شود [۴۱]. بنابراین کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی



شکل ۸: مکانیزم فوتوکاتالیستی احتمالی کامپوزیت  $C_3N_4$ -Ag در تخریب تتراسایکلین



## ۵- مراجع

- [1] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, D. Wei, Y. Chen, J. Qu, Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Journal of hazardous materials*, 185 (2011) 1256-1263.
- [2] L. Liu, W. Wu, J. Zhang, P. Lv, L. Xu, Y. Yan, Progress of research on the toxicology of antibiotic pollution in aquatic organisms, *Acta Ecologica Sinica*, 38 (2018) 36-41.
- [3] M. González-Pleiter, S. Gonzalo, I. Rodea-Palmares, F. Leganés, R. Rosal, K. Boltes, E. Marco, F. Fernández-Piñas, Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment, *Water research*, 47 (2013) 2050-2064.
- [4] X.-D. Zhu, Y.-J. Wang, R.-J. Sun, D.-M. Zhou, Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere*, 92 (2013) 925-932.
- [5] R. Daghrir, P. Drogui, Tetracycline antibiotics in the environment: a review, *Environmental chemistry letters*, 11 (2013) 209-227.
- [6] B. Halling-Sørensen, G. Sengeløv, J. Tjørnelund, Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria, *Archives of environmental contamination and toxicology*, 42 (2002) 263-271.
- [7] R. Pournajaf, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, Polyacrylamide synthesis of nanostructured copper aluminate for photocatalytic application, *Journal of Advanced Materials and Processing*, 5 (2018) 12-19.
- [8] M. Bellardita, E.I. García-López, G. Marci, I. Krivtsov, J.R. García, L. Palmisano, Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in water by using P-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 220 (2018) 222-233.
- [9] U. Caudillo-Flores, D. Rodríguez-Padrón, M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Luque, M. Fernández-García, Facile synthesis of B/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials for the continuous-flow selective photo-production of acetone, *Green Chemistry*, 22 (2020) 4975-4984.
- [10] L.K. Putri, B.-J. Ng, C.-C. Er, W.-J. Ong, W.S.

می‌توانند مستقیماً به مولکول‌های آلی حمله کنند و آن‌ها را تخریب نمایند [۴۴].

## ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق کربن نیتريد که یک‌نیمه رسانا با شکاف انرژی حدود ۲/۷ الکترون‌ولت است و در محدوده‌ی نور مرئی فعالیت دارد به روش تجزیه حرارتی سنتز شد سپس با درصد‌های مختلف نقره کامپوزیت گردید. برای نشست نانو ذرات نقره بر روی کربن نیتريد از روش رسوب‌گذاری نوری استفاده شد. کربن نیتريد کامپوزیت شده با نقره با روش‌های مختلفی مثل BET، TEM، XRD، UV-Vis spectroscopy مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نانو ذرات نقره کریستالی بر سطح کربن نیتريد تشکیل شده و احیا یون نقره توسط روش رسوب‌گذاری نوری به‌خوبی انجام شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد نانو ذرات نقره با اندازه حدود ۳۰ نانومتر بر روی سطح کربن نیتريد تشکیل شده است. سطح ویژه نمونه‌ها با رسوب‌گذاری نانو ذرات نقره به بیش از دو برابر افزایش یافت. همچنین با افزودن نانو ذرات نقره محدوده طول‌موج جذب نور (۴۵۰ تا ۵۷۰ نانومتر) افزایش یافت که احتمالاً به علت اثر رزونانس پلاسمونیک است. خواص فوتوکاتالیستی نمونه با بررسی اثر تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بررسی شد. نتایج نشان داد با افزودن نانو ذرات نقره تا ۲ درصد خواص فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد و پس از آن راندمان تخریب تا حدودی کم می‌شود. ثابت سرعت واکنش در نمونه حاوی ۲ درصد نقره  $0.36 \text{ min}^{-1}$  محاسبه شد. همچنین مکانیزم احتمالی فرایند فوتوکاتالیستی بحث شد. نمونه حاوی ۲ درصد نقره، آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین را در مدت‌زمان ۶۰ دقیقه تا ۸۹ درصد تخریب کرد.

- Chang, A.R. Mohamed, S.-P. Chai, Insights on the impact of doping levels in oxygen-doped gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its effects on photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 504 (2020) 144427.
- [11] S. Borthakur, P. Basyach, L. Kalita, K. Sonowal, A. Tiwari, P. Chetia, L. Saikia, Sunlight assisted degradation of a pollutant dye in water by a WO<sub>3</sub>@gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite catalyst, *New Journal of Chemistry*, 44 (2020) 2947-2960.
- [12] J. Jiang, J. Yu, S. Cao, Au/PtO nanoparticle-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light, *Journal of colloid and interface science*, 461 (2016) 56-63.
- [13] J. Hong, X. Xia, Y. Wang, R. Xu, Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 15006-15012.
- [14] G. Gao, Y. Jiao, E.R. Waclawik, A. Du, Single atom (Pd/Pt) supported on graphitic carbon nitride as an efficient photocatalyst for visible-light reduction of carbon dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 6292-6297.
- [15] S. Wang, J. Zhan, K. Chen, A. Ali, L. Zeng, H. Zhao, W. Hu, L. Zhu, X. Xu, Potassium-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Achieving Efficient Visible-Light-Driven CO<sub>2</sub> Reduction, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 8214-8222.
- [16] G. Zhang, X. Zhu, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, H. Xu, J. Lu, Hierarchical Z-scheme gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> photocatalyst for highly enhanced visible-light photocatalytic nitric oxide removal and carbon dioxide conversion, *Environmental Science: Nano*, 7 (2020) 676-687.
- [17] Y. Zhao, H. Shi, D. Yang, J. Fan, X. Hu, E. Liu, Fabrication of a Sb<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for enhanced RhB degradation and H<sub>2</sub> generation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124 (2020) 13771-13778.
- [18] S. Linic, P. Christopher, D.B. Ingram, Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy, *Nature materials*, 10 (2011) 911-921.
- [19] K. Yuan, R. Qin, J. Yu, X. Li, L. Li, X. Yang, X. Yu, Z. Lu, X. Zhang, H. Liu, Effects of localized surface plasmon resonance of Ag nanoparticles on luminescence of carbon dots with blue, green and yellow emission, *Applied Surface Science*, 502 (2020) 144277.
- [20] S.C. Chan, M.A. Barteau, Preparation of highly uniform Ag/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> supported nanoparticle catalysts by photodeposition, *Langmuir*, 21 (2005) 5588-5595.
- [21] J. Ma, X. Guo, Y. Zhang, H. Ge, Catalytic performance of TiO<sub>2</sub>@Ag composites prepared by modified photodeposition method, *Chemical Engineering Journal*, 258 (2014) 247-253.
- [22] J. Taing, M.H. Cheng, J.C. Hemminger, Photodeposition of Ag or Pt onto TiO<sub>2</sub> nanoparticles decorated on step edges of HOPG, *ACS nano*, 5 (2011) 6325-6333.
- [23] Y. Gao, J. Lin, Q. Zhang, H. Yu, F. Ding, B. Xu, Y. Sun, Z. Xu, Facile synthesis of heterostructured YVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 224 (2018) 586-593.
- [24] X. Wei, H. Liu, T. Li, Z. Jiang, W. Hu, Q. Niu, J. Chen, Three-dimensional flower heterojunction g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/ZnO composed of ultrathin nanosheets with enhanced photocatalytic performance, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 390 (2020) 112342.
- [25] Z. Sun, D. Yuan, H. Li, X. Duan, H. Sun, Z. Wang, X. Wei, H. Xu, C. Luan, D. Xu, Synthesis of yttrium aluminium garnet (YAG) by a new sol-gel method, *J. Alloys Compd.*, 379 (2004) L1-L3.
- [26] J. Liu, E. Hua, High photocatalytic activity of heptazine-based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub> heterojunction and its origin: insights from hybrid DFT, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 25827-25835.
- [27] Y. Qu, R. Cheng, Q. Su, X. Duan, Plasmonic enhancements of photocatalytic activity of Pt/n-Si/Ag photodiodes using Au/Ag core/shell nanorods, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 16730-16733.
- [28] Q. Lang, Y. Chen, T. Huang, L. Yang, S. Zhong, L. Wu, J. Chen, S. Bai, Graphene "bridge" in transferring hot electrons from plasmonic Ag nanocubes

- to TiO<sub>2</sub> nanosheets for enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 220 (2018) 182-190.
- [29] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M. Behnajady, Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO<sub>2</sub> process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168 (2004) 39-45.
- [30] H.-j. Wang, X.-y. Chen, Kinetic analysis and energy efficiency of phenol degradation in a plasma-photocatalysis system, *Journal of hazardous materials*, 186 (2011) 1888-1892.
- [31] M. Rashed, A. El-Amin, Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO<sub>2</sub> under different solar irradiation sources, *International Journal of Physical Sciences*, 2 (2007) 73-81.
- [32] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts, *Applied surface science*, 391 (2017) 72-123.
- [33] S. Ye, R. Wang, M.-Z. Wu, Y.-P. Yuan, A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction, *Applied Surface Science*, 358 (2015) 15-27.
- [34] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, N.P. Shetti, K.R. Reddy, T.M. Aminabhavi, Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based metal-free photocatalysts for water splitting: a review, *Carbon*, 149 (2019) 693-721.
- [35] C. Zhang, Y. Li, D. Shuai, Y. Shen, W. Xiong, L. Wang, Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for water disinfection and microbial control: A review, *Chemosphere*, 214 (2019) 462-479.
- [36] F. Yan, Y. Wang, J. Zhang, Z. Lin, J. Zheng, F. Huang, Schottky or ohmic metal-semiconductor contact: influence on photocatalytic efficiency of Ag/ZnO and Pt/ZnO model systems, *ChemSusChem*, 7 (2014) 101-104.
- [37] R. Raji, K. Sibi, K. Gopchandran, ZnO: Ag nanorods as efficient photocatalysts: Sunlight driven photocatalytic degradation of sulforhodamine B, *Applied Surface Science*, 427 (2018) 863-875.
- [38] H. Liu, Y. Hu, Z. Zhang, X. Liu, H. Jia, B. Xu, Synthesis of spherical Ag/ZnO heterostructural composites with excellent photocatalytic activity under visible light and UV irradiation, *Applied Surface Science*, 355 (2015) 644-652.
- [39] B. Li, R. Wang, X. Shao, L. Shao, B. Zhang, Synergistically enhanced photocatalysis from plasmonics and a co-catalyst in Au@ ZnO-Pd ternary core-shell nanostructures, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4 (2017) 2088-2096.
- [40] C. Clavero, Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices, *Nature Photonics*, 8 (2014) 95-103.
- [41] A. Azimi-Fouladi, S. Hassanzadeh-Tabrizi, A. Saffar-Teluri, Sol-gel synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-CdO-Ag nanocomposite with superior photocatalytic efficiency, *Ceramics International*, 44 (2018) 4292-4297.
- [42] M. Mousavi, A. Habibi-Yangjeh, M. Abitorabi, Fabrication of novel magnetically separable nanocomposites using graphitic carbon nitride, silver phosphate and silver chloride and their applications in photocatalytic removal of different pollutants using visible-light irradiation, *Journal of colloid and interface science*, 480 (2016) 218-231.
- [43] X. Wang, J. Yan, H. Ji, Z. Chen, Y. Xu, L. Huang, Q. Zhang, Y. Song, H. Xu, H. Li, MO degradation by Ag-Ag<sub>2</sub>O/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites under visible-light irradiation, *SpringerPlus*, 5 (2016) 1-13.
- [44] S. Renukadevi, A.P. Jeyakumari, A one-pot microwave irradiation route to synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction catalysts for high visible light photocatalytic activity: Exploration of efficiency and stability, *Diamond and Related Materials*, 109 (2020) 108012.