

تحضير والخواص المركب النانوي $g-C_3N_4/CFO/KFO$ والنشاط التحفيزي الضوئي للتحلل الفعال لصبغة الميثيلين الازرق تحت الضوء المرئي

رفح جواد كاظم¹ ، ابراهيم فهد وحيد²
¹جامعة تكريت \كلية العلوم \قسم الكيمياء
²كلية العلوم ، قسم الكيمياء ، جامعة تكريت، صلاح الدين ، العراق

مستخلص:

تشكل النفايات الصناعية المحتوية على الاصبغ والملوثات السامة تحدياً بيئياً متزايداً مما يستدعي اعتماد تقنيات معالجة مستدامة وفعالة حيث تم في هذه الدراسة تحضير مركبات $K_2Fe_4O_7$ و $CoFe_2O_4$ و $g-C_3N_4$ بطريقة التخليق الحراري المائي الى جانب تحضير المركب النانوي الثلاثي $CFO/KFO/g-C_3N_4$ ثم تم تشخيص المركبات المحضرة باستخدام تقنيات FT-IR و FE-SEM و XRD و اكدت نتائج التحليل نجاح تكوين مركب غير متجانس البنية حيث اظهر $CoFe_2O_4$ بنية اسبينية وتميز $K_2Fe_4O_7$ ببنية سداسية بلورية في حين اسهم دمج $g-C_3N_4$ في تعزيز التلامس البيني وتحسين الفصل الفعال لزوج الالكتروليت - الفجوة . اظهر المركب النانوي الثلاثي $CFO/KFO/g-C_3N_4$ مورفولوجيا ملائمة ومساحة سطحية مرتفعة مما انعكس ايجاباً على نشاطه التحفيزي الضوئي . وقد تفوق اداؤه بشكل ملحوظ على الاكاسيد الفردية في تفكيك صبغة الميثيلين الازرق تحت التشعيع بالضوء المرئي محققاً تحللاً شابه كامل خلال 80 دقيقة كما لوحظ ان اعلى كفاءة للتحفيز الضوئي تحققت عند قيمة PH متعادلة وجرعة معتدلة من المحفز وتركيز منخفض للصبغة . تشير النتائج الى ان المركب النانوي الثلاثي $CFO/KFO/g-C_3N_4$ يمثل محفزاً ضوئياً واعداداً وقابلاً لاعادة الاستخدام في معالجة مياه الصرف الصحي وذلك بفضل الجمع بين بلورية $K_2Fe_4O_7$ العالية وتحسين استجابة الضوء المرئي الناتج عن $g-C_3N_4$ وامكانية الاستعادة المغناطيسية التي يوفرها $CoFe_2O_4$.

Preparation and Characterization of the $g-C_3N_4/CFO/KFO$ Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity for the Efficient Degradation of Methylene Blue under Visible-Light Irradiation

R. J. KADHIM^{a*} , I. F. WAHEED^b

^a Chemistry Department, College of Science, University of Tikrit, Tikrit, Salahaddin, Iraq.

E-mail: rafah.jwad84@tu.edu.iq

^b College of Science, Chemistry Department, University of Tikrit, Salahaddin, , Iraq

Abstract :

Industrial wastewater containing dyes and toxic pollutants represents an increasing environmental challenge, necessitating the adoption of sustainable and efficient treatment technologies. In this study, $K_2Fe_4O_7$, $CoFe_2O_4$, and $g-C_3N_4$ were synthesized via the hydrothermal method, in addition to the preparation of a ternary nanocomposite $CFO/KFO/g-C_3N_4$. The synthesized materials were characterized using FT-IR, FE-SEM, and XRD techniques. The characterization results confirmed the successful formation of a heterostructured composite, where $CoFe_2O_4$ exhibited a spinel structure and $K_2Fe_4O_7$ showed a hexagonal crystalline phase, while the incorporation of $g-C_3N_4$ enhanced interfacial contact and improved the effective separation of photogenerated electron-hole pairs. The ternary $CFO/KFO/g-C_3N_4$ nanocomposite displayed a favorable morphology and a high surface area, which positively influenced its photocatalytic activity. Its performance significantly surpassed that of the individual oxides in the degradation of methylene blue dye under visible-light irradiation, achieving nearly complete degradation within 80 minutes. Moreover, the highest photocatalytic efficiency was obtained at neutral pH, a moderate catalyst dosage, and a low dye concentration. These findings indicate that the ternary $CFO/KFO/g-C_3N_4$ nanocomposite is a promising and reusable photocatalyst for wastewater treatment, owing to the high crystallinity of $K_2Fe_4O_7$, the enhanced visible-light response imparted by $g-C_3N_4$, and the magnetic recoverability provided by $CoFe_2O_4$.

المقدمة

وانطلاقاً من ذلك ركزت الدراسات الحديثة على تطوير أنظمة تحفيزية ضوئية فعالة تحت التشعيع بالضوء المرئي من خلال تصميم الوصلات الغير متجانسة وضبط المورفولوجيا النانوية وتحسين البنية الهندسية للمفاعلات الضوئية بهدف رفع الكفاءة الكمية وتوسيع نطاق التطبيقات [6] العملية ويستهدف هذا التوجه معالجة طيف واسع من الملوثات بما في ذلك المستحضرات الدوائية والاصباغ الاصطناعية والمبيدات الزراعية ومخلفات الصناعات الكيميائية بما يسهم من دعم الجهود العالمية الرامية الى تحقيق الاستدامة البيئية وحماية الموارد المائية [7-8].

وتلعب الخصائص البنيوية والالكترونية للموارد النانوية دوراً محورياً في تعزيز كفاءة التحفيز الضوئي اذ تسهم الفجوات الطاقية القابلة للضبط وارتفاع نسبة المساحة السطحية الى الحجم ووجود الواجهات المصممة هندسياً في تحسين امتصاص الفوتونات وتعزيز فصل حوامل الشحنة وزيادة توليد انواع الاكسجين التفاعلية (ROS) [9] كما ان تشويب المواد بذرات غير متجانسة وانشاء الوصلات البينية واستغلال التأثيرات البلازمونية جميعا عوامل تؤدي توسيع طاقة الاستجابة الطيفية وتقليل معدلات اعادة اتحاد الشحنات [10] ويسهم ادخال المعادن النبيلة وتكوين المواد الهجينة المركبة والتحكم في العيوب البلورية في تحسين الانتقائية والاستقرار والنشاط التحفيزي [11] مما يمنح الانظمة ذات البنية المعمارية المصممة قدرة عالية على تفكك الملوثات تحت التشعيع الشمسي او الاصطناعي [12-13].

يعد فرايت البوتاسيوم ($K_2Fe_4O_7$) من المواد التحفيزية الواعدة لما يمتلك من بنية سداسية يميزه

تمثل مياه الصرف الصناعي الناتجة عن عمليات التحضير الكيميائي والعمليات المعدنية وصناعة النسيج احد ابرز مصادر تلوث المياه على المستوى العالمي [1] وقد ادى التوسع الصناعي المتسارع الى جانب ضعف أنظمة معالجة مياه الصرف الى تسرب الاصبغ الازوية والمذيبات العضوية والمعادن الثقيلة السامة مثل الرصاص (Pb) والزرنيق (Hg) والكادميوم (Cd) والكروم (Cr) الى النظم البيئية المائية [2] ونظراً لما تتميز به هذه الملوثات من سمية عالية واستقرار بيئي وقابلية للتراكم الحيوي فانها تشكل تهديداً خطيراً للتنوع الحيوي والصحة العامة اذ تسهم في تدهور النظم البيئية وتلوث السلاسل الغذائية وانتشار الامراض المرتبطة بالمياه [3]. ومن ثم اصبحت الحاجة ملحة الى تطوير استراتيجيات فعالة ومستدامة للحد من هذه الملوثات ومعالجتها. تستلزم التحديات البيئية المتزايدة المرتبطة بتلوث الموارد المائية واعتماد اطر تنظيمية فعالة الى جانب تطوير تقنيات متقدمة لمعالجة الملوثات وتبني ممارسات صناعية مستدامة وصديقة للبيئة [4] ويعد التحفيز الضوئي احد اكثر التقنيات الواعدة في هذا السياق اذ يعتمد على اشباه موصلات مستجيبة للضوء مثل TiO_2 و ZnO و $g-C_3N_4$ لتحفيز تفكك المركبات العضوية المقاومة للتحلل وتحويلها الى نواتج غير ضارة مثل H_2O و CO_2 عبر توليد انواع تفاعلية نشطة في الموقع. وتتميز هذه التقنية بكونها بديلاً بيئياً موفراً للطاقة مقارنة بطرائق معالجة المياه التقليدية [5] نظراً لاجرائها تحت ظروف محيطة ودون الحاجة الى اضافة مواد كيميائية مساعدة مما يعزز من جدواها البيئية والاقتصادية.

مرشحة مناسبة للتطبيقات العملية في معالجة المياه الملوثة [17] وانطلاقاً من ذلك، يُعد دمج نتريد الكربون الجرافيتي ($g-C_3N_4$) مع فيرايت البوتاسيوم ($K_2Fe_4O_7$) وفيرايت الكوبالت ($CoFe_2O_4$) ضمن مركب نانوي ثلاثي ($CFO/KFO/g-C_3N_4$) استراتيجية متقدمة تهدف إلى الاستفادة من الخصائص البنيوية والإلكترونية المتكاملة لكل مكون. إذ يسهم $g-C_3N_4$ ، بفضل استجابته القوية للضوء المرئي وبنيته الطبقيّة، في تعزيز امتصاص الفوتونات وتوليد أزواج الإلكترون-الفجوة، في حين تعمل الوصلات غير المتجانسة المتكوّنة بين $CoFe_2O_4$ و $K_2Fe_4O_7$ على تسهيل انتقال الشحنات وكبح إعادة اتحادها، مما يؤدي إلى زيادة إنتاج أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) وتحسين كفاءة التحلل الضوئي [18]. كما يضمن وجود $CoFe_2O_4$ إمكانية الاسترجاع المغناطيسي وسهولة إعادة الاستخدام، بينما تسهم البلورية العالية والبنية السداسية لـ $K_2Fe_4O_7$ في تعزيز النقل الأيوني وانتقال الشحنات المتولدة ضوئياً [19]. ويجعل هذا التكامل البنيوي والإلكتروني المركب $CFO/KFO/g-C_3N_4$ محفزاً ضوئياً واعدًا لمعالجة الأصباغ العضوية والملوثات الصناعية تحت التشعيع بالضوء المرئي، بما ينسجم مع متطلبات الاستدامة البيئية والتطبيقات العملية واسعة النطاق [17-19].

الجزء العملي

المواد

تم الحصول على هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) ونترات الحديدك تساعي الماء $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ من شركة Sigma-Aldrich كما استخدمت نترات الكوبالت سداسية الماء $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ وكلوريد

وموصلية أيونية مرتفعة تقارب ($102Scm^{-1} \times 3.5$) إضافة إلى سرعة انتشار أيونات البوتاسيوم حتى عند درجات حرارة عالية [14] تصل إلى $500^\circ C$ وتسهم فجوة طاقته الضيقة واستقراره الحراري العالي في تعزيز امتصاص الضوء وانتقال الشحنات المتولدة ضوئياً ويمكن الحصول على بلورية عالية الجودة لهذه المادة باستخدام طرائق التحضير الحراري المائي أو المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مرتفعة كما يؤدي تكوين الوصلات غير المتجانسة ولاسيما مع مواد شبه موصلية أخرى مثل NiO إلى تحسين حركة الشحنات وتقليل إعادة اتحادها تحت التشعيع بالضوء المرئي [15] ومع ذلك فإن التشتت الغروي لجسيمات $K_2Fe_4O_7$ النانوية يحد من سهولة استرجاعها بعد المعالجة مما قد يؤدي إلى مخاطر التلوث الثانوي وهو ما دفع الأبحاث الحديثة إلى التركيز على تطوير المواد المركبة أو تقنيات التثبيت بهدف تحسين قابلية الفصل والاستقرار مع الحفاظ على الأداء التحفيزي الضوئي العالي [16].

من ناحية أخرى، تتميز فيرايتات الكوبالت ($CoFe_2O_4$) بخواصها المغناطيسية الفريدة، التي تتيح الاسترجاع السريع والفعال للمحفز باستخدام مجال مغناطيسي خارجي، وهو ما يعالج إحدى المشكلات الجوهرية المرتبطة بالمحفزات النانوية، والمتمثلة في صعوبة الفصل وإمكانية التلوث الثانوي. إضافة إلى ذلك، تتمتع $CoFe_2O_4$ باستقرار كيميائي وحراري عالٍ، فضلاً عن قدرتها على تحسين انتقال الشحنات عند دمجها مع مواد شبه موصلية أخرى. وقد أظهرت العديد من الدراسات أن المواد النانوية المعتمدة على الكوبالت تمتلك كفاءة تحفيزية مرتفعة وقابلية جيدة لإعادة الاستخدام عبر دورات تشغيل متعددة، مما يجعلها

تحضير $g-C_3N_4$

تم تحضير صفائح نتريد الكربون الكرافيت ($g-C_3N_4$) عبر طريقة التكاثر الحراري لمادة الميلامين ($C_3H_6N_6$) بوصفها المادة الأولية استناداً الى طريقة منشورة سابقاً [21] مع ادخال بعض التعديلات الطفيفة لتحسين الخصائص التركيبية. في الاجراء القياسي وزن مقدار 10 غرامات من مسحوق الميلامين ووضع في بوتقة من الالومينا مغطاة باحكام ثم اجري تسخين تدريجي في فرن مسخن مسبقاً عند درجة حرارة $550^\circ C$ بمعدل $5^\circ C$ في الدقيقة لمدة 3 ساعات وبعد التبريد الطبيعي الى درجة حرارة الغرفة تم الحصول على المادة الناتجة على شكل $g-C_3N_4$ سائبة ($bulk\ g-C_3N_4$) ذات اصفر فاتح مميز.

لتحويل المادة السائبة الى صفائح نانوية رقيقة خضعت العينات الى معالجة فوق صوتية في 50 مل من الماء منزوع الايونات (DIW) لمدة ساعتين لضمان تشتت الجسيمات وتفكيك الطبقات. وبعد ذلك تم ترشيح المعلق وغسله بالماء منزوع الايونات والايثانول (C_2H_6O) لازالة الشوائب المتبقية. وفي الخطوة الاخيرة جفف المنتج عند $60^\circ C$ لمدة 6 ساعات للحصول على صفائح نانوية نقية وذات انتظام بنيوي من $g-C_3N_4$.

تحضير $g-C_3N_4/CFO/KFO$

تم تحضير المركب النانوي الثلاثي المكون من $g-C_3N_4$ و $CoFe_2O_4$ و $K_2Fe_4O_7$ باستخدام طريقة التشريب الرطب (Wet-impregnation method) وفقاً لبحث منشور سابقاً [22] في هذه العملية تم خلط كميات متساوية من (1:1 وزناً نسبياً) من المركب الثنائي CFO/KFO مع كمية محسوبة من $g-C_3N_4$ تمثل 50٪ وزناً اجمالي ووزن المركب الثنائي CFO/KFO

الحديديك سداسي الماء ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) كمواود أولية لتحضير فيرايت الكوبالت ($CoFe_2O_4$)، وقد تم توفيرها من شركة Merck. أما نتريد الكربون الجرافيتي ($g-C_3N_4$) فقد تم تحضيره حرارياً باستخدام الميلامين كمصدر للكربون والنيتروجين، وبوجود الأمونيا، وفق الطريقة المتبعة في الأدبيات العلمية. كما استخدمت صبغة أزرق الميثيلين (MB) والماء المقطر في جميع التجارب.

تحضير $K_2Fe_4O_7$

تم تحضير البنى الميكروية لمركب بوتاسيوم فيرايت ($K_2Fe_4O_7$) باستخدام طريقة التحضير الحراري المائي (Hydrothermal method) استناداً الى نسخة معدلة من بحث منشور سابقاً [20].

في البداية تم اذابة 4 غرام من نترات الحديد الثلاثي تساعي الهيدرات [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] (0.01 مول) في 32 مل من الماء منزوع الايونات (DIW) (1.07 مول) مع التحريك المستمر.

استمر في التحريك حتى تحول لون المحلول الى البني وهو ما يشير الى تكوين نواتج وسطية تحتوي على انواع من الحديد في حالات اكسدة مختلفة.

بعد ذلك، أُجريت عملية التحلل الحراري المائي للمحلول باستخدام أوتوكلاف مبطن بالتفلون عند درجة حرارة $200^\circ C$ لمدة 24 ساعة. بعد التفاعل، جُمعت المادة الصلبة الناتجة وغُسلت بالماء منزوع الأيونات حتى الوصول إلى قيمة pH متعادلة لإزالة الشوائب المتبقية.

اخيراً يتم تجفيف الناتج عند $60^\circ C$ لمدة مناسبة حتى الحصول على مسحوق بني داكن ذي قوام متجانس وتم حفظه لاستخدامه في التحضيرات اللاحقة.

واحد في كل مرة مع تثبيت باقي العوامل عند القيم نفسها، لدراسة تأثير كل متغير على كفاءة التحلل الضوئي. وشملت التجارب تطبيق مصادر ضوئية مختلفة، مثل مصابيح الهالوجين، والضوء المرئي، ومصباح الزينون، لدراسة تأثير نوع الإشعاع على نشاط المحفز. كما تم تقييم تأثير تراكيز صبغة MB عند 10 و 15 و 20 mg/L، ودراسة تأثير جرعة المحفز عند 0.03 و 0.05 و 0.07 g. إضافة إلى ذلك، تم اختيار قيم مختلفة للأس الهيدروجيني (pH) للمحلول، شملت 2 و 4 و 7 و 8 و 10، لتحليل تأثير الوسط التفاعلي على كفاءة التحلل الضوئي وتحسين ظروف التشغيل المثلى.

النتائج والمناقشة

توصيف المحفزات المحضرة

اطياف FTIR من المواد المركبة KFO و CFO و g-C₃N₄ والمركب النانوي الثلاثي CFO\KFO\g-C₃N₄ تظهر الاطياف سمات اهتزازية مميزة للمواد الفردية بينما تكشف ايضا عن تعديلات طيفية تشير الى تفاعلات بين المكونات في المواد المركبة .

في اطياف CFO, KFO, g-C₃N₄ يظهر نطاق امتصاص عريض يتراوح بين 3000-3500 cm⁻¹ ويعزى هذا الامتصاص الى اهتزازات التمدد لرابطتي O-H و N-H الناتجة غالبا عن وجود مجموعات هيدروكسيل سطحية او جزيئات ماء ممتصة في المواد النانوية [24]. ويلاحظ نطاق ضعيف في المنطقة 2800-3000 cm⁻¹ يعزى الى اهتزازات تمدد روابط C-H والتي تشير الى وجود بقايا عضوية غير متكاثفة من السلائف الميلاينية في تحضير g-C₃N₄ هذه الاشارات تدل على بقاء بعض المجموعات العضوية غير المتحللة تماما خلال عملية التكثيف

ثم وزع المزيج في 40 مل من الماء منزوع الايونات وخضع لعملية معالجة بالموجات فوق الصوتية لمدة ساعتين لتعزيز تشتت المكونات على المستوى النانوي وتكوين واجهات فعالة بين الاطوار المختلفة بعد ذلك تم التحريك الميكانيكي المستمر لمدة ساعتين اضافيتين لضمان التوزيع المتجانس ثم جفف الناتج النهائي عند درجة حرارة مناسبة للحصول على المركب الثلاثي KFO\CFO\g-C₃N₄.

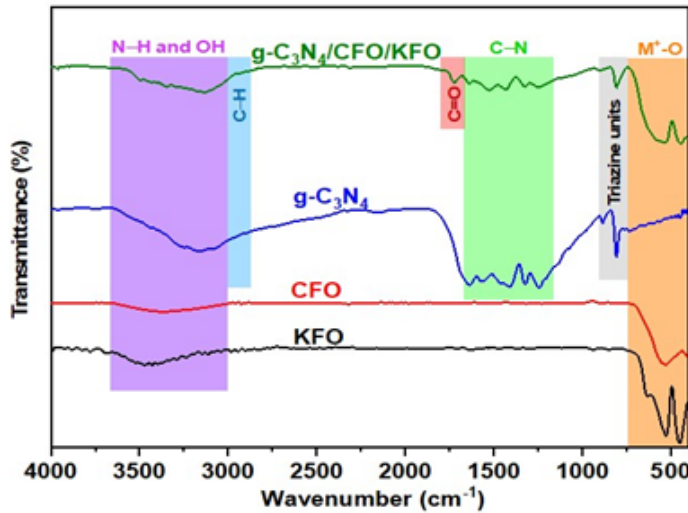
تثبيت محتوى g-C₃N₄ عند نسبة 50٪ وزنا ويهدف الى تحقيق توازن مثالي بين تكوين الوصلة غير المتجانسة (Heterojunction) وتحسين التحفيز الضوئي مع تقليل استهلاك المواد وخفض الكلفة الكلية لعملية التحضير.

قياس النشاط التحفيزي

تم تقييم الكفاءة التحفيزية الضوئية للمحفزات المحضرة في هذه الدراسة باستخدام صبغة أزرق الميثيلين (MB) تحت تشعيع مباشر بالضوء المرئي (λ ≥ 420 nm) الصادر من مصباح زينون. وفي التجربة النموذجية، تم تحضير محلول حجمه 50 مل بتركيز 15 ملغم/ لتر من الصبغة، وأضيف إليه 0.05g من المحفز الضوئي. ثم جرى تحريك المزيج في الظلام لمدة 30 دقيقة داخل كأس حجمه 50 مل لضمان الوصول إلى حالة الاتزان الامتزازي قبل التعرض للإشعاع الضوئي. بعد ذلك، تم تعريض المعلق الضوئي للتشعيع، وسُحبت عينات حجمها نحو 5ml من محلول التفاعل كل 12 دقيقة على فترات زمنية منتظمة [23]. وتم تحديد درجة تحلل صبغة أزرق الميثيلين باستخدام مطيافية الامتصاص الضوئي (UV-Vis spectrophotometry) من خلال متابعة التغير في شدة الامتصاص عند الطول الموجي المميز للصبغة. تم تحقيق ذلك من خلال تغيير عامل

تسبب الى اهتزازات تمدد روابط $M-O$ او $M=Fe$ (حيث) وتشير القمم عند نحو $570-480\text{cm}^{-1}$ الى وجود اهتزازات $Fe-O$ في وحدات FeO_6 الثماني السطوح و FeO_4 رباعي السطوح بينما تعزى القمم عند 420cm^{-1} الى اهتزازات $Co-O$ تؤكد هذه النتائج وجود البنية السبينيلية (spinel) لمركب $CoFe_2O_4$ والبنية السداسية الفريتية لمركب $K_2Fe_4O_7$ مما يثبت تكوين المركب النانوي الثلاثي بنجاح [26]. يظهر طيف FTIR الموضح ان المركب الثلاثي $CFO/KFO/g-C_3N_4$ احتفظ بالميزات البنوية الاساسية لكل من مكوناته الاصلية مع ملاحظة تغيرات طفيفة في مواضع القمم وشدتها نتيجة التفاعلات المتبادلة بين المواد تشير هذه التغيرات الى تكوين واجهات قوية بين $g-C_3N_4$ و $K_2Fe_4O_7$ و $CoFe_2O_4$ مما يعزز النقل الفعال للشحنات ويحسن الاداء التحفيزي الضوء الزينون.

الحراري [15] في المنطقة $1650-1200\text{cm}^{-1}$ تظهر قمم حادة تعزى الى اهتزازات تمدد روابط $C-N$ و $C=N$ في الحلقات العطرية للهياكل الهيتروسيكلية لمادة $g-C_3N_4$ وتؤكد هذه القمم وجود الهيكل البوليمري الشبيه للكرافيت في $g-C_3N_4$ والذي يتكون من وحدات S -triazine و heptazine المرتبطة عبر روابط $C-N$ كما ان هذه المنطقة تظهر تغيرا ملحوظا عند تكوين المركب الثلاثي $CFO/KFO/g-C_3N_4$ مما يشير حدوث تفاعل كيميائي بين المكونات عند الواجهة [25]. عند القمة 812cm^{-1} تعد هذه القمة السمة المميزة لبنية $g-C_3N_4$ (Out-of-plane) اهتزازات الانحناء خارج المستوى (bending) لمجموعة s -triazine في الاطار الشبكي يشير وجود هذه القمة الى الحفاظ على البنية الطبقيّة المستقرة ل $g-C_3N_4$ حتى بعد الدمج مع CFO و KFO [26]. في المنطقة $650-400\text{cm}^{-1}$ تلاحظ قمم مميزة



الشكل (1) يوضح أطياف FTIR للمكونات الفردية ($KFO, CFO, g-C_3N_4$) والمركب النانوي الثنائي (KFO/CFO) والمركب النانوي الثلاثي ($KFO/CFO/g-C_3N_4$)

والمركبات المقابلة لها باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) كما موضح في الشكل (2). في الصورة (2a) يظهر مركب $K_2Fe_4O_7$ على

فحص SEM

تم فحص الخصائص المورفولوجي واختلاف حجم الجسيمات ل KFO و CFO و $g-C_3N_4$ المحضره

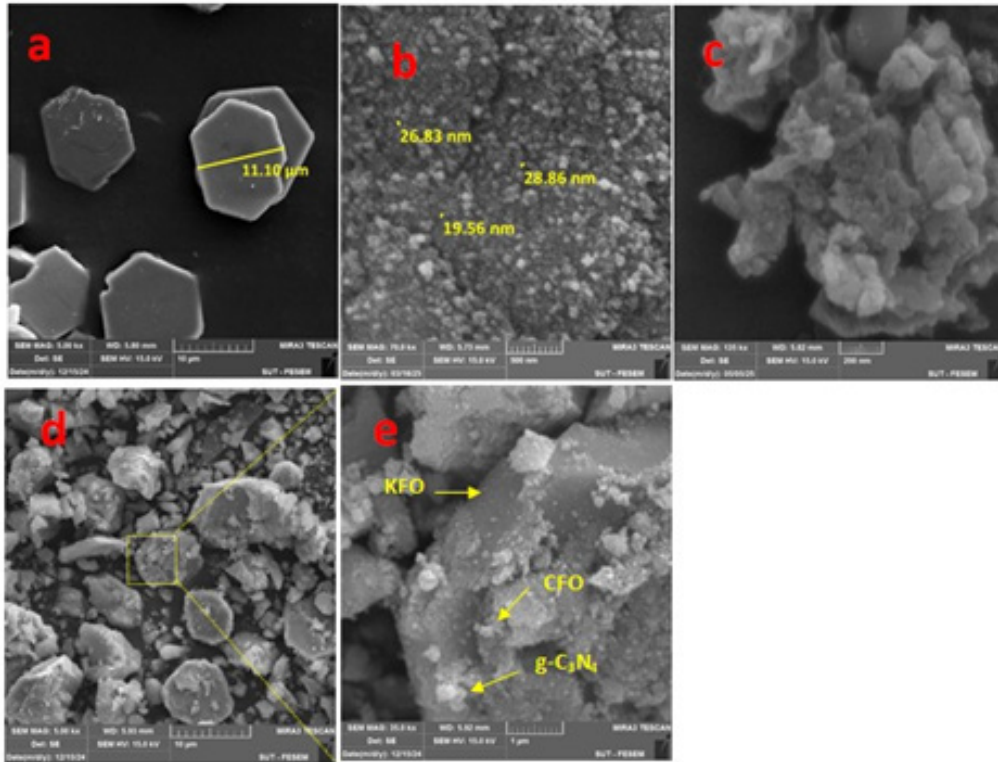
اسطح مسامية وهو الشكل النموذجي للكرافيت الناتج من بلمرة حرارية للميلامين.

اما الصور (2d,e) فتظهر بوضوح البنية المركبة الثلاثية $K_2Fe_4O_7 \setminus CoFe_2O_4 \setminus g-C_3N_4$ حيث يمكن ملاحظة جسيمات (CFO) تتوزع بشكل منتظم على اسطح بلورات (KFO) وتندمج داخل مصفوفة $g-C_3N_4$ هذا التلاصق المتبادل بين الجسيمات الكبيره والصغيرة يؤكد تكون واجهات متغايرة (Hetero-junctions) قوية بين الفيريتات والطور الكربوني. تعد هذه البنية المتشابكة والمتدرجة هرميا من العوامل الاساسية التي تعزز انتقال وفصل الشحنات الضوئية عبر السطوح وتحسن امتصاص الضوء المرئي مما يجعلها فعالة جدا في التحفيز الضوئي لازالة الملوثات العضوية وتعقيم البكتريا [27-28].

شكل بلورات سداسية ذات اوجه واضحة ومتجانسة بقطر متوسط يبلغ حوالي 11.10 ميكرومتر مما يشير الى درجة تبلور عالية وانتظام في النمو البلوري. هذا الشكل الهندسي المنتظم يعد سمة مميزة لبنية الفيريتات البوتاسيومية ذات التماثل المعيني مما يؤكد نجاح تكوين الطور البلوري ل $K_2Fe_4O_7$.

اما الصورة (2b) تظهر جسيمات $CoFe_2O_4$ النانوية ذات الشكل شبه الكروي باحجام تتراوح بين 19.56-28.86 نانومتر ويعزى هذا الحجم الصغير الى تكوين بنية سينيلية نانوية عالية المساحة السطحية مما يعزز من الخواص التحفيزية والمغناطيسية للمركب .

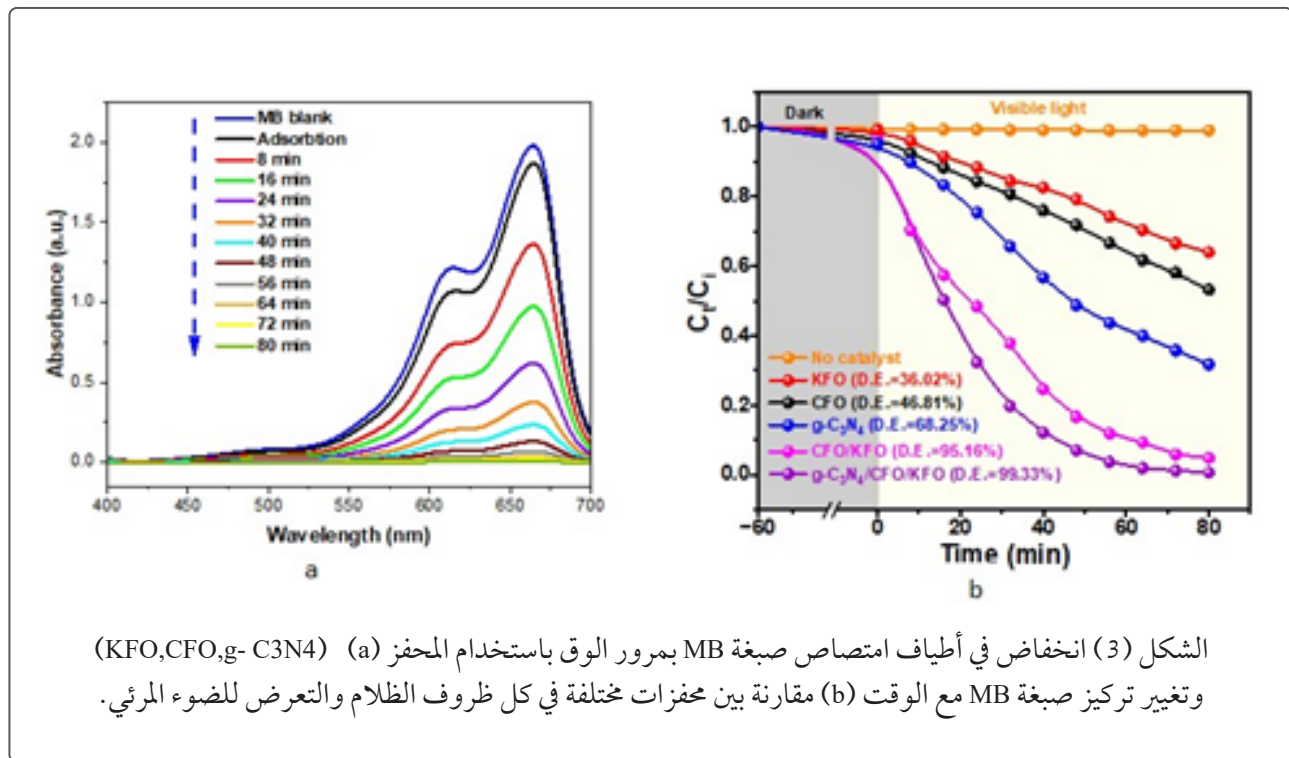
والصورة (2c) تعود الى $g-C_3N_4$ والتي تظهر تجمعات غير منتظمة باشكال صفائحية مترابطة ذات



الشكل (2) يوضح بوضوح صورة المجهر الالكتروني الماسح ل a يوضح KFO و b يوضح CFO و c يوضح $g-C_3N_4$ و d, e يوضح المركب النانوي الثلاثي $KFO \setminus CFO \setminus g-C_3N_4$ وتظهر الاشكال وتوزيعات الجسيمات على التوالي

مع زيادة التشعيع الضوئي ينخفض تدريجياً ارتفاع قمة الامتصاص الرئيسية لصبغة الميثيلين الأزرق عند طول موجي 664nm مما يؤكد الدور الفعال للمحفز الضوئي في تسريع عملية تحلل الصبغة كما موضح بالشكل (3).

تحلل صبغة الميثيلين الأزرق بالتحفيز الضوئي تم تقييم كفاءة المحفز الضوئي الثلاثي في تفكك صبغة الميثيلين الأزرق (MB) في الوسط المائي تحت تأثير الضوء المرئي ولعدد من العينات تم تسجيل أطراف الامتصاص عند ازمدة تعريض مختلفة تراوحت بين 0 و 80 دقيقة وظهرت النتائج انه



موضح بالشكل (4a) ويعزى هذا الاداء المتميز الى الشدة الطيفية العالية لمصباح الزينون والذي يعد مصدراً فعالاً لتحفيز التفاعلات الضوئية [27].

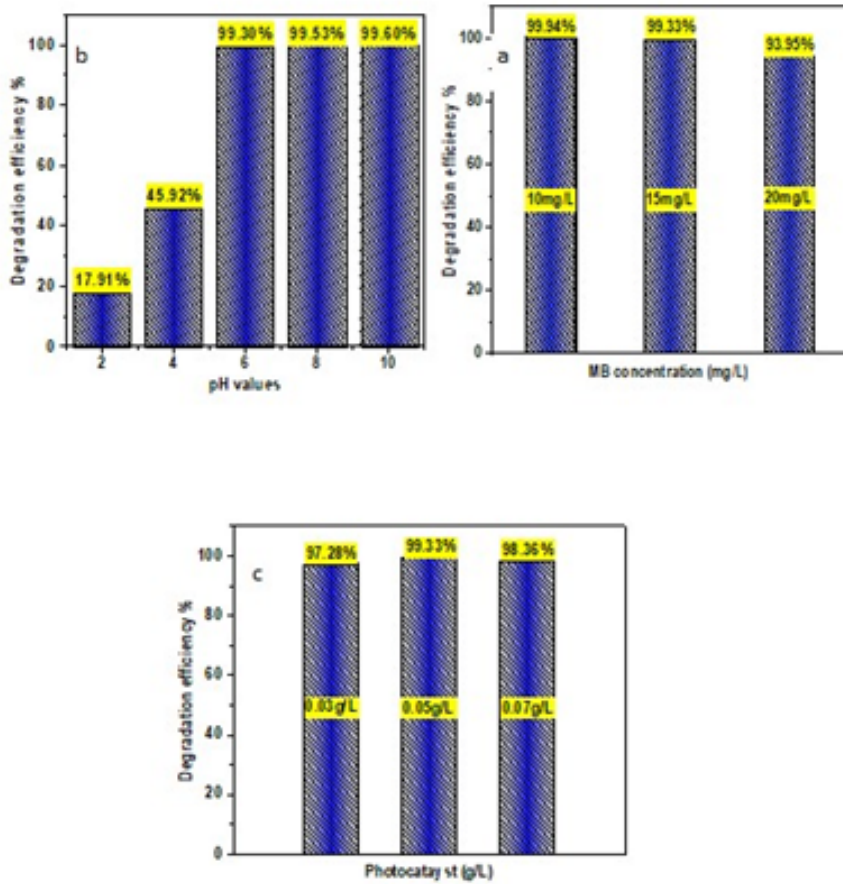
كما تبين منحنيات كفاءة التحلل الضوئي ان زيادة التركيز الابتدائي لصبغة MB ادت الى انخفاض تدريجي في كفاءة التفكك كما في الشكل (4b) فعلى الرغم من ان زيادة تركيز الصبغة ترفع من عدد الجزيئات المتمزة على السطح المحفزة الا انها من عمق اختراق الفوتونات داخل المحلول بسبب زيادة امتصاص الضوء مما يحد من تكوين

استخدم المحفز الضوئي الثلاثي $g-C_3N_4/CFO/KFO$ مجموعة من التجارب المتكررة لدراسة التغير في أطراف امتصاص صبغة الميثيلين الأزرق اجريت تجارب التحلل الضوئي عند قيمة PH متعادلة (PH=7) وتحت تشعيع مصباح الزينون (Xe) مع تغيير كل التركيز الابتدائي للصبغة وكمية المحفز المستخدمة وظهرت النتائج تحلل شبه كامل لصبغة MB بعد 80 دقيقة فقط من التشعيع بمصباح Xe عند درجة حرارة الغرفة مما يدل على الكفاءة العالية للمحفز $g-C_3N_4/CFO/KFO$ كما

سطحه وبناءً على هذا التوازن بين اليات التفاعل والامتزاز تم اختيار الوسط المتعادل $PH=7$ كشرط تجريبي أمثل حيث سجل عنده التأثير الأكثر كفاءة ووضوحاً في الاداء التحفيزي الضوئي [31].

تم تحليل البنية البلورية لكل من المركب النانوي الثلاثي C_3N_4/KFO و $CFO/g-C_3N_4$ والمركب الثنائي CFO/KFO اضافة الى المكونات الفردية لكل منهما باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) كما موضح في الشكل (4) اظهرت الانماط الحيودية ظهور قمم واضحة ومميزة في جميع العينات مما يؤكد تكون اطوار بلورية محددة جيداً ويدل على نقاء المواد وعدم وجود اطوار ثانوية غير مرغوبة.

الازواج الالكترونية - الفجوية الفعالة ويؤدي بالتالي الى انخفاض كفاءة التحلل وبناءً على اطياف الامتصاص المسجلة عند تراكيز 10 و 15 و 20 mg/L تبين ان اعلى نشاط تحفيزي ضوئي تحقق عند تركيز ابتدائي قدره 10mg/L من جهة اخرى درس تأثير جرعة المحفز $g-C_3N_4/KFO$ مع تثبيت زمن التشعيع بمصباح الزينون كما في الشكل (4c) [29] واطهرت النتائج ان زيادة كمية المحفز تؤدي في البداية الى تحسن كفاءة التحلل نتيجة زيادة عدد المواقع النشطة المتاحة للتفاعل الا ان تجاوز الجرعة المثلثي يؤثر سلباً في العملية التحفيزية اذ يسبب تكتل الجسيمات النانوية وزيادة تعكر المحلول مما يقلل من المساحة السطحية الفعالة ويؤدي الى تشتيت الضوء واعاقه نفاذه [30]. ومن خلال دراسة جرعات محفز مقدارها 0.02g و 0.03 و 0.05 و 0.07 تبين ان الجرعة المثلى والاكثر كفاءة من الناحية العملية والاقتصادية بلغت 0.05g [31]. واخيراً تم تقييم ضمن المجال من 2 الى 10 مع تثبيت زمن التشعيع حيث لوحظ انخفاض تدريجي في كفاءة تحلل صبغة MB مع ارتفاع قيمة PH ويشير ذلك الى ان الوسط الحامضي يفضل عملية التحفيز الضوئي نتيجة تعزيز الامتزاز الكهروستاتيكي لجزيئات الصبغة على سطح المحفز وزيادة فعالية التفاعلات السطحية المسؤولة عن التفكك الضوئي. يلعب الاس الهيدروجيني PH دوراً محورياً في تحديد كفاءة التحفيز الضوئي اذ ان ارتفاع قيمة PH يعزز تفاعل ايونات الهيدروكسيد OH^- مع الفجوات الموجبة (h^+) مما يؤدي الى زيادة تكون جذور الهيدروكسيل $\cdot OH$ عالية الفعالية. وعلى النقيض من ذلك فان انخفاض قيمة PH يسهم في تحسين امتزاز المحفز $g-C_3N_4/KFO$ لجزيئات الصبغة على



الشكل (4) رسوم بيانية لبيانات كفاءة تحلل MB عند تركيزات أولية مختلفة من (a) رسوم بيانية كفاءة تحلل MB عند جرعات مختلفة من محفز $K_2Fe_4O_7/CoFe_2O_4/g-C_3N_4$ (b) و (c) رسوم بيانية لبيانات كفاءة تحلل صبغة الميثيلين الأزرق عند قيم PH مختلفة .

مما يشير الى طبيعة نانوية متبلورة جيدا .
 اما طيف $CoFe_2O_4$ (CFO) (الاحمر) فيظهر قمما مميزة عند زوايا $2\theta = 30.2, 35.5, 43.3, 57.0, 62.5$ والتي تطابق المستويات البلورية (220)، (311)، (400)، (511)، (440) للطور المكعب من نوع JCPDS رقم 1086-22) وتؤكد هذه النتائج طور السبينيل المغناطيسي دون شوائب مع حجم بلورات نانوية يقارب 40 نانومتر وتعد هذه القمم مطابقة للدراسات سابقه [32] حول السلوك البلوري للفريت الكوبالتي المحضر بطريقة الهيدروثرمال يشير شكل القمم الحاد نسبيا الى انتظام عال في

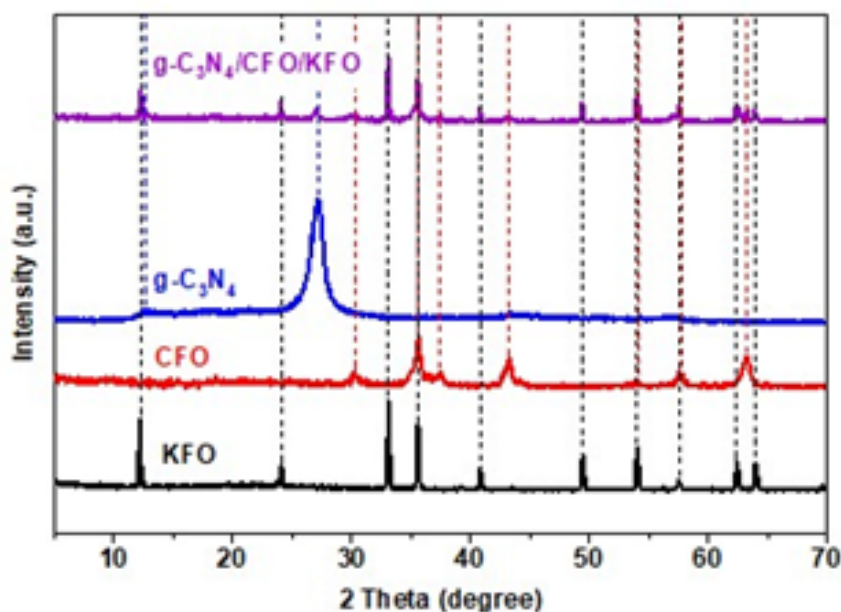
يظهر طيف حيود الاشعة السينية لمركب $K_2Fe_4O_7$ (KFO) (الاسود) قمما حادة عند زاوية حيود $2\theta = 12.93, 18.86, 24.98, 33.45, 34.9$ تعزز هذه القمم الى المستويات البلورية (001)، (100)، (102)، (200)، (202)، (10)، (300)، (104)، (214) على التوالي تتوافق مع النتائج [25] مع بيانات قاعدة كامبرج للبيانات البلورية (CCDC رقم 1018167) مما يؤكد ان الطور البلوري لمركب KFO هو سداسي التماثل كما تم حساب حجم البلورات ببلغ نحو 52.4 نانومتر

الاصلية بعد التركيب لوحظ ايضا انخفاض في شدة القمم عند 27 و 35 وازدياد في اتساعها مما يدل على انخفاض جزئي في البلورية وتوزيع متجانس للجسيمات النانوية داخل البنية الطبقيّة لـ g-C₃N₄ تشير هذه الظواهر الى تكوين واجهات تلامس قوية بين المكونات الثلاثة مايسهل انتقال الالكترونات بين الاطوار ويعزز الية النقل من نوع Z-Scheme او S-scheme اثناء التحفيز الضوئي [32] كما ان احتفاظ الاطوار بمواضعها يؤكد ثباتها الحراري والبنوي اثناء المعالجة مما يسهم من تعزيز اداء التحفيز الضوئي في تطبيقات ازالة الملوثات وتحفيز الاكسدة [33].

التوزيع الايوني لـ Co²⁺ و Fe³⁺ في مواقع A و b ضمن بنية السبيل.

في المقابل اظهر طيف g-C₃N₄ (الازرق) قمة رئيسية واضحة عند (2θ=27.2) واخرى ثانوية عند (2θ=13.2) تنسب الى المستويات (002) و(100) على التوالي. وتشير هاتان القمتان الى الطبيعة الطبقيّة الكرافيتية لمادة g-C₃N₄ والى انتظام التراص بين طبقاتها العطرية المترابطة مما يؤكد تكوين بنية g-C₃N₄ الرسوبية بنجاح [32].

اما بالنسبة للمركب الثلاثي CFO\g-C₃N₄\KFO (البنفسجي) فقد ظهرت قمم حيود تتوافق مع جميع الاطوار الثلاثة دون اي انزياح كبير في موقعها مما يؤكد ان كل طور احتفظ ببنيته البلورية



الشكل (5) أنماط حيود الأشعة السينية للمكونات الفردية (KFO, CFO, g-C₃N₄) والمركب النانوي الثنائي (KFO\CFO) والمركب النانوي الثلاثي (KFO\CFO\g-C₃N₄) تشير خطوط المنطقة الملونة إلى مواضع الذروة لكل طور مقابل.

g-C₃N₄\CFO\KFO بين التبلور العالي لفريت البوتاسيوم KFO والخصائص المغناطيسية لفريت الكوبلت CFO والبنية النانوية النشطة لكرافيت

الاستنتاجات

1- اظهرت نتائج تحاليل ان المواد المحضرة تمتلك بنية سليمة ومتجانسة وقد دمج المركب

in the treatment of polluted water, *Chem. Pap.* **77** (2023) 677.

[6] Y. Sun and D. W. O'Connell, **Application of visible-light-active photocatalysis for water contaminants: A review**, *Water Environ. Res.* **94** (2022) e10781.

[7] M. A. Iqbal, S. Akram, B. Lal, S. U. Hassan, R. Ashraf, G. Kezembayeva, M. Mushtaq, N. Chinibayeva and A. Hosseini-Bandegharaei, **Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: A comprehensive review**, *Environ. Res.* **253** (2024) 118947.

[8] P. Chalatsi-Diamanti, E. A. Isari, E. Grilla, P. Kokkinos and I. K. Kalavrouziotis, **Recent prospects, challenges and advancements of photocatalysis as a wastewater treatment method**, *Water Emerg. Contam. Nanotechnol.* (2025).

[9] S. Devi, A. Kumar, S. Singh, V. Kumar, S. Kumar, R. Kumar and P. Kumar, **Enhanced photocatalytic activity of $\alpha-Fe_2O_3/MgO$ nanocomposites for environmental sustainability**, *Ceram. Int.* **50** (2024) 24608.

[10] V. Takhar and S. Singh, **Nanomaterials ROS: A comprehensive review for environmental applications**, *Environ. Sci. Nano* **12** (2025) 2516.

[11] Y. Niu, Q. Shi, T. Peng, X. Cao and Y. Lv, **Research progress on the synthesis of nanostructured photocatalysts and their environmental applications**, *Nanomaterials* **15** (2025) 681.

الكاربون نيتريد $g-C_3N_4$ مما اسفر عن تكوين مركب غير متجانس مستقر وخال من الشوائب .

2- اثبتت اختبارات التحفيز الضوئي قدرة هذا المركب الثلاثي على تحلل صبغة الميثيلين الأزرق تقريباً بالكامل خلال 80 دقيقة من التعرض للضوء المرئي وحقق اعلى اداء تحفيزي عند الوسط المتعادل وجرعة محفز معتدلة وتركيز منخفض من الصبغة وتشير هذه النتائج الى ان المركب $g-C_3N_4/CFO/KFO$ يعد محفزاً ضوئياً فعالاً وقابلأ لإعادة الاستخدام ويظهر امكانيات واعدة لتطبيقات في معالجة المياه الملوثة والصرف الصناعي .

المصادر

[1] M. A. Shabur, **A comprehensive review on the impact of Industry 4.0 on the development of a sustainable environment**, *Discov. Sustain.* **5** (2022) 97.

[2] J. N. Okereke, O. I. Ogidi and K. O. Obasi, **Environmental and health impact of industrial wastewater effluents in Nigeria: A review**, *Int. J. Adv. Res. Biol. Sci.* **3** (2016) 55.

[3] L. Lin, H. Yang and X. Xu, **Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: A review**, *Front. Environ. Sci.* **10** (2022) 880246.

[4] Z. Wang, J. Li and Y. Li, **Using reclaimed water for agricultural and landscape irrigation in China: A review**, *Irrig. Drain.* **66** (2017) 672.

[5] M. A. Al-Nuaim, A. A. Alwasiti and Z. Y. Shnain, **The photocatalytic process**

- [19] R. Valenzuela, **Magnetic ferrites**, Cambridge University Press (2012).
- [20] V. A. Samson, A. Kumar, R. K. Singh and P. Sharma, **One-pot hydrothermal synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles**, *Mater. Today Proc.* **50** (2022) 2665.
- [21] X. Kong, J. Wang, Y. Li, Z. Zhang and H. Yuan, **NiO-loaded K₂Fe₄O₇ for enhanced photocatalytic hydrogen production and charge-carrier behavior**, *J. Alloys Compd.* **903** (2022) 163864.
- [22] X. Bai, J. Wang, H. Li and Z. Li, **Microwave catalytic reactor for upgrading stranded shale gas to aromatics**, *Fuel* **243** (2019) 485.
- [23] I. F. Waheed, M. A. Hamad, K. A. Jasim and A. J. Gesquiere, **Degradation of methylene blue using a magnetic Cu-NiFe₂O₄/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst**, *Diam. Relat. Mater.* **133** (2023) 109716.
- [24] H. Saravani and F. Ghanbari, **Photocatalytic degradation of organic pollutants via advanced oxidation processes**, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **439** (2023) 114791.
- [25] P. Kumar, A. Kumar and R. K. Singh, **Structural, magnetic and electrical properties of ferrite nanoparticles**, *J. Magn. Mater.* **348** (2013) 107.
- [26] G. Palanisamy, S. G. Babu and P. Ramasamy, **Enhanced visible-light photocatalytic and antibacterial performance of**
- [12] E. Greco, A. De Spirt, A. Miani, P. Piscitelli, R. Trombin, P. Barbieri and E. Marin, **Nanomaterials in photocatalysis: An in-depth analysis of their role in enhancing indoor air quality**, *Appl. Sci.* **15** (2025) 1629.
- [13] K. Jaiswal, M. Mahanta and M. De, **Nanomaterials in photocatalysed organic transformations: Development, prospects and challenges**, *Chem. Commun.* **59** (2023) 5987.
- [14] S. Katre, P. Baghmare and A. S. Giri, **Photocatalytic nanomaterials and their implications towards biomass conversion for renewable chemical and fuel production**, *Nanoscale Adv.* (2024).
- [15] H. Yuan, H. Li, T. Zhang, G. Li, T. He, F. Du and S. Feng, **K₂Fe₄O₇ superionic conductor for all-solid-state potassium metal batteries**, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 8413.
- [16] J. P. Carvalho, T. Vieira, J. C. Silva, P. I. Soares, N. M. Ferreira, C. O. Amorim, S. S. Teixeira and M. P. Graça, **Potassium ferrite for biomedical applications**, *Materials* **16** (2023) 3880.
- [17] L. Zhang, J. Hu and J. Li, **Magnetic CoFe₂O₄-based photocatalysts for wastewater treatment**, *Appl. Catal. B: Environ.* **245** (2019) 95.
- [18] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh and A. A. Al-Ghamdi, **Heterojunction photocatalysts**, *Adv. Mater.* **29** (2017) 1601694.

- [33] M. Gebreslassie, T. Desta and A. H. Tesfaye, **Recent advances in inorganic photocatalysts for environmental applications**, *Inorganics* **11** (2023) 175.
- $g-C_3N_4/CoFe_2O_4$ nanocomposite: S-scheme charge transfer mechanism**, *Chemosphere* **272** (2021) 129585.
- [27] L. K. Putri, B. J. Ng, W. J. Ong, H. W. Lee, W. S. Chang and S. P. Chai, **Nitrogen and boron doping strategy to enhance photocatalytic activity of reduced graphene oxide**, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 4558.
- [28] O. Benhabiles, H. Mahmoudi, H. Lounici and M. F. Goosen, **Effectiveness of a photocatalytic organic membrane for solar degradation of methylene blue**, *Desalination. Water Treat.* **57** (2016) 14067.
- [29] K. M. Reza, A. S. Kurny and F. Gulshan, **Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : A review**, *Appl. Water Sci.* **7** (2017) 1569.
- [30] O. Tokode, R. Prabhu, L. A. Lawton and P. K. J. Robertson, **Effect of pH on the photonic efficiency of methyl orange destruction under UV-LED illumination**, *Chem. Eng. J.* **246** (2014) 337.
- [31] K. K. Bera, R. Majumdar, M. Chakraborty and S. K. Bhattacharya, **Phase-controlled synthesis of Bi_2O_3 heterojunctions with enhanced photocatalytic activity**, *J. Hazard. Mater.* **352** (2018) 182.
- [32] M. J. Molaei, **Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$): synthesis, heterostructures, mechanisms and recent advances**, *Int. J. Hydrogen Energy* **48** (2023) 32708.