

تصنيع بنية نانوية "g-C₃N₄" بطريقة المعالجة الحرارية باستخدام عوامل آزوتية الأساس: دراسة مقارنة في التوصيف البنيوي

أ.د. هاجر ناصر*

الدكتور غفار كاره**

دعاء الابراهيم***

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٤/٩/٩ - تاريخ النشر ٢٠٢٤/١٢/٣)

□ ملخص □

تناولت الدراسة الحالية تحضير ثلاث عينات من شبيه الجرافيت النانوي "g-C₃N₄" الذي يعد واحداً من بين أكثر المواد النانوية تطبيقاً حالياً وبشكل خاص التطبيقات البيئية. صنعت العينات من خلال المعالجة الحرارية لمواد قائمة بالأساس على الأزوت (يوريا، خلات الأمونيوم، مزيج (يوريا-خلات أمونيوم)) في شروط بسيطة وغير معقدة- تمثيلاً لمنهج الكيمياء الخضراء - بهدف الحصول على بنية جديدة من g-C₃N₄. بعد تحضير العينات، تم توصيف البنية والمورفولوجيا باستخدام تقانات انعراج الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح للانبعاث الحثلي (FESEM) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء-تحويل فورييه (FT-IR). أثبت من خلال الدراسة التوصيفية للعينات، أن المعالجة الحرارية لكل مادة من المواد القائمة بالأساس على الأزوت بشكلها النقي "يوريا وخلات الأمونيوم" أسهم بتصنيع بنية خاصة لبنية نانوية ذات منشأ كربوني وبخصائص بلورية/بنيوية/مورفولوجية مغايرة تماماً عن البنية الأخرى. أيدت نتائج هذه الدراسة بشكل صريح أن استخدام خلات الأمونيوم مع اليوريا في مزيج تفاعلي واحد كان له دور إيجابي كبير في تحسين تبلور g-C₃N₄ وتعديل شكل بنيته نانويًا وزيادة متانة بنيته. الكلمات المفتاحية: شبيه الجرافيت النانوي، المعالجة الحرارية، صفائح نانوية، يوريا، خلات أمونيوم، خصائص بنيوية.

*أ.د. -أستاذ دكتور- كلية العلوم - قسم الكيمياء-جامعة تشرين-اللاذقية-سورية

**مدرس متمرن-كلية العلوم- قسم الكيمياء - اللاذقية- سورية

*** طالبة ماجستير في المعهد العالي لبحوث البيئة -جامعة تشرين-اللاذقية -سورية :

Fabrication of nanostructures "g-C₃N₄" by thermal treatment using nitrogen-based agents: A comparative study in structural characterization

DR. Hajar nassar*

DR. Gheffar kara**

Douaa Alebrahim***

(Received 9/9/2024. Accepted 3/12/2024)

□ABSTRACT □

The present study dealt with the preparation of three samples of g-C₃N₄ which is considered as one of the most widely applied nanomaterials currently, especially in environmental applications. All samples were fabricated through thermal treatment of nitrogen-based materials (urea, ammonium acetate, mixture (urea-ammonium acetate)) under simple and uncomplicated conditions - representing the green chemistry approach - with the aim of obtaining a new structure of g-C₃N₄. After sample fabrication, the structure and morphology were characterized using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) techniques. It was demonstrated by the characterization study of the samples that the thermal treatment of each of the nitrogen-based materials in their pure forms "urea and ammonium acetate" contributed to the fabrication of a special structure of a carbon-based nanostructure with crystalline/structural/morphological properties quite different from the other structures. The results of this study explicitly confirmed that the use of ammonium acetate and urea in a reaction mixture had a significant positive role in improving the crystallinity of g-C₃N₄, modifying its nano-sized morphology and increasing its structural stability.

Key words: Graphitic carbon nitride, Heat treatment, Nanosheets, Urea, Ammonium acetate, Structural properties.

*Hajar nassar- Faculty of science- Department of Chemistry - Tishreen University – Lattakia

**Gheffar kara- Faculty of science -Department of Chemistry- Tishreen University – Lattakia.

***Douaa Alebrahim- Master student - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University – Lattakia

١. مقدمة:

تعرف النقاة النانوية الكيميائية بأقسامها المتنوعة كالكيمياء الخضراء بأنها فرع جديد من الكيمياء يستخدم مجموعة من المبادئ لتصميم وتطوير وتنفيذ العمليات الكيميائية التي تقلل أو تلغي إنتاج المواد الضارة، أو استخدام هذه المواد الضارة في عمليات تصنيع وتخليق مركبات أكثر أمان، كما تؤكد على تصميم مواد كيميائية ليست خطرة على الإنسان أو البيئة. كما تتضمن أبحاثها مجالات متعددة منها الكيمياء التحليلية، الاصطناع الكيميائي، تصميم مركبات آمنة، التحفيز الكيميائي وغيرها من المجالات [1]. تم التركيز على مبادئ الكيمياء الخضراء في تصنيع مركبات ذات مقياس نانوي كأكاسيد المعدنية، خلأط معدنية، مواد هجينة، فلزات... ألخ وأيضاً البنى أو التراكيب النانوية كأوكسيد الجرافين "GO"، وأوكسيد الجرافين المرجع "rGO"، الأنابيب الكربونية النانوية "CNTs"، شبيه الكربون الجرافيني النانوي "g-C₃N₄" وغيرها انطلاقاً من بقايا الصناعات أو من خلال تطبيق شروط مخبرية سهلة وآمنة وغير مكلفة اقتصادياً على مواد كيميائية. يعد نيتريد الكربون الجرافيني g-C₃N₄ نوع جديد من أشباه الموصلات البوليميرية، ومحفز ضوئي عضوي مرئي خالي من المعادن [2]. حيث جذب الكثير من الاهتمام في المرحلة الأخيرة بسبب خصائصه المميزة بما في ذلك ثباته الكيميائي والحراري العالي، خصائصه الالكترونية والبصرية، قابليته للتحضير أو التصنيع بأبسط الطرائق، فجوته الطاقية الواقعة في نطاق مناسب من الضوء المرئي (2.7 إلكترون فولت) [3-1]. لذلك وبسبب هذه الخصائص، تم تطبيقه في مجالات مختلفة مثل الخلايا الكهروضوئية، الاستشعار الحيوي، التحفيز الضوئي. باعتباره نظيراً للجرافين، يمتلك بنية مشابهة للبناء الطبقي، بمعنى طبقة تلو الطبقة، ما يجعله قابلاً للتصنيع بعدة أشكال مثل الصفائح النانوية، الأنابيب النانوية والنقاط الكمومية من خلال استراتيجيات تصنيع/تحضير مختلفة، بما في ذلك الحقن الأيوني الحراري، التجميع الذاتي الجزيئي، التكتيف الحراري، بالميكرويف، الانحلال الحراري [5-4]. تتكون البنية الكيميائية لـ g-C₃N₄ من وحدتين رئيسيتين، هما (C₆N₇-triazine) و (s-triazine (C₃N₃)) على شكل حلقات سداسية، متصلة مع بعضها البعض مكونة شبكة بوليميرية. وفق ما ورد في العديد من الدراسات التخصصية [8-6] المرجعية، أُشير إلى أن عملية التحضير الحراري هي أحد الطرائق المستخدمة لتحويل المواد الأولية المستخدمة بشكل شائع، نذكر منها اليوريا، الملامين، سيان أميد، ثنائي سيان ثنائي أميد التجارية ذات المقاس الميكروي، إلى مواد نانوية. تعتمد هذه العملية على أنه أثناء المعالجة الحرارية تذوب تلك المادة الأولية ذات المقاس الميكروي عند ارتفاع درجة الحرارة ليبدأ تحولها تدريجياً إلى وحدات أولية صغيرة بمقاس نانوي من الميلامين، الذي يتكاثف بفعل التسخين المستمر إلى وحدات الميليم و المايلون. في نهاية عملية المعالجة الحرارية، تتشكل النواة الأولية من بنية g-C₃N₄. إذاً، بشكل عام الطريقة الحرارية تندرج تحت طريقة (أعلى-أسفل) وهي من أكثر الطرق الناجعة والحيدة في تحضير بنية g-C₃N₄ اعتماداً على مواد كيميائية ميكروية المقاس ذات مصدر غني بالنيتروجين مثل اليوريا، فورم أميد، سياناميد، ثنائي سياناميد والتي يتم خلالها تكثيف رابطة CN بغية تشكيل صفائح ثلاثية الأبعاد متصلة عبر الأمينات الثلاثية [9]. في دراسة أجراها الباحث (Sewent) قام بتحضير g-C₃N₄ من مزيج من اليوريا والثيوبوريا بطريقة الانحلال الحراري وترميدها عند درجات حرارة مختلفة (٤٠٠-٥٠٠ درجة مئوية) لمدة ٣ ساعات حصل بتلك الطريقة على خصائص بنيوية وهيكلية جيدة [10].

تم الاستفادة في هذه الورقة البحثية من تطبيق منهج المعالجة الحرارية باستخدام مواد آزوتية الأساس (خلات الأمونيوم، يوريا ومزيج منهما) من خلال صرف أقل كمية من الطاقة، زمن قصير، عدم استخدام مذيبات سامة، عدم انطلاق غازات سامة من وسط التفاعل إلى الوسط المحيط. لطالما أن المعالجة تمت بشروط غير قاسية ولم تسبب بانطلاق غازات ذات خطورة بيئية، لذا يمكن قول بأن عملية المعالجة المطبقة ذات شروط خضراء. تمت عملية المعالجة

الحرارية بنجاح مساهمةً في الحصول على بنية نانوية جديدة من g-C₃N₄ وبخصائص بنيوية جديدة. أظهرت نتائج الدراسة الحالية، بشكل خاص مخرجات الأطوار البلورية والمورفولوجيا، التحسن الغير متوقع والجذري في بنية g-C₃N₄ باستخدام مزيج (يوريا/خلات أمونيوم).

٢. أهمية البحث/ أهدافه وجديده:

تتمركز أهمية البحث حول تصنيع مادة g-C₃N₄ من مواد ذات أساس نتروجيني (خلات أمونيوم، ومزيج منها مع اليوريا) كصنف جديد - لم تستخدم سابقاً في تحضيره- بالطريقة الحرارية في شروط أكثر ملائمةً بيئياً واقتصادياً، وللكشف عن الخصائص البنيوية الجديدة المستحصل عليها من مادة g-C₃N₄. من خلال ذلك، تم طرح هدف البحث كنوع من الاستمرارية لكافة الأبحاث المنجزة في الجامعات والمراكز البحثية حول العالم عبر طرح مجموعة من الاستفسارات ذات الصلة: هل يمكن تصنيع مادة نانوية من شبيه الكربون الجرافيتي "g-C₃N₄" من مصادر آزوتية جديدة وفق طرق كيميائية وبالاعتماد على مواد كيميائية؟ هل الطريقة الحرارية المتبعة ستفي بالغرض المرجو لإكساب g-C₃N₄ المصنع خصائص بنيوية أفضل من g-C₃N₄ المصنع أو المحضر من مصادر كيميائية أخرى وفي شروط أخرى؟ رُسم مسير الهدف من البحث للإجابة على الاستفسارات كافةً من خلال معالجة اليوريا عبر الاستفادة من مادة نيتروجينية -وهي خلالات الأمونيوم- لتركيب g-C₃N₄ وفق أسس الكيمياء الخضراء عبر خطوة واحدة، ودراسة المؤشرات (بلورية، مورفولوجية، البنيوية) للعينات المحضرة.

٣. طرائق البحث ومواده:

١.٣. المواد الكيميائية:

يوريا، خلالات الأمونيوم، ماء مقطر، حمض كلور الماء (36.5%)، غليسيرول، والتي تم تأمينها بنقاوة عالية من شركة Merck (الصين).

٢.٣. التحضير:

تم في هذا البحث تركيب ثلاث عينات من g-C₃N₄ باستخدام يوريا وخلالات الأمونيوم ومزيج من خلالات الأمونيوم/يوريا، وذلك في المعهد العالي لبحوث البيئة-جامعة تشرين- قسم الكيمياء البيئية. رمزت العينات بالرموز الموضحة في الجدول (١) مرفقاً بكمية المواد الأولية المستخدمة في عملية التحضير. ما يجب التنويه إليه أن العينة G1 صنعت بتطبيق نفس الشروط التي طبقها الباحث Yang [11]، مع إجراء تعديل بسيط على طريقة التحضير وهو تغيير زمن المعالجة الحرارية وكمية اليوريا المستخدمة. عدت العينة G1 كعينة قياسية لمقارنة التغييرات الحاصلة في بقية العينات.

الجدول (١)، رموز عينات g-C₃N₄ وكميات المواد الأولية المستخدمة

G1	يوريا (0.6g)
G2	خلات الأمونيوم (0.6g)
G3	يوريا (0.3g) + خلالات الأمونيوم (0.3g)

١.٢.٣. تحضير العينة G1:

تم وزن 0.6 g من بودرة اليوريا (بنقاوة 99%)، ثم وضعت في جفنة خزفية، هذه الجفنة حفظت في المرمدة لمدة 5 ساعات عند الدرجة 550 درجة مئوية. بعد أن تم الحصول على بودرة ذات لون أصفر باهت،

غسلت باستخدام محلول 5% HCl، تلاها غسل بالماء المقطر عدة مرات، ثم جففت العينة بالمجففة عند 90 درجة مئوية لمدة 12 ساعة [11].

٢.٢.٣. تحضير العينة G2:

تم وزن 0.6 g من خلات الأمونيوم، ثم وضعت في جفنة خزفية، هذه الجفنة حفظت في المرمدة لمدة 5 ساعات عند الدرجة 550 درجة مئوية. غسلت باستخدام محلول 5% HCl، ثم غسلت العينة بالماء المقطر عدة مرات بغية إزالة متبقيات عملية المعالجة الحرارية. بعد التجفيف عند الدرجة 90 درجة مئوية لمدة 12 ساعة، تم الحصول على بودرة ذات لون رمادي.

٣.٢.٣. تحضير العينة G3:

تم وزن 0.3 g من خلات الأمونيوم و 0.3 g من اليوريا، ثم وضعت في جفنة خزفية، هذه الجفنة حفظت في المرمدة لمدة 5 ساعات عند الدرجة 550 درجة مئوية. بعد أن تم الحصول على بودرة ذات لون أصفر باهت، غسلت باستخدام محلول 5% HCl، تلاها غسل بالماء المقطر عدة مرات، ثم جففت العينة بالمجففة عند 90 درجة مئوية لمدة 12 ساعة.

٣.٣. توصيف العينات

تم توصيف العينات باستخدام تقانات FTIR، FESEM، XRD.

- خللت العينات من أجل توصيف الأطوار البلورية باستخدام جهاز قياس انعراج الأشعة السينية بطريقة المسحوق Powder X ray Diffraction (Philips, Netherlands, XRD) (جامعة إيران للعلوم والصناعة-طهران-الجمهورية الإسلامية الإيرانية)، تم توليد الأشعة باستخدام مصعد من النحاس بطول موجة $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ضمن مجال لزاوية الانعراج $(\theta=10^\circ-80^\circ)$.

- من جانبه خللت العينات الثلاث مورفولوجياً باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح بالانبعاث الحثلي (FESEM, Field emission scanning electron spectroscopy) من نوع (MAIA3-TESCAN, Czech Republic) ويتطبيق تيار كهربائي بتسارع 15 k eV (جامعة إيران للعلوم والصناعة-طهران-الجمهورية الإسلامية الإيرانية). صنعت شرائح من كل عينة على حدى وظليت بطبقة من الذهب بسماكة تصل الى ٥٠ ميكرو، استمرت مدة الطلي بالذهب ٥٠ ثانية.

- كما استخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء تحويل فورييه Fourier-transform infrared FTIR (spectroscopy) من ماركة (Shimaduz FT-IR-8400) بتسارع 15 k eV (جامعة إيران للعلوم والصناعة-طهران-الجمهورية الإسلامية الإيرانية) باستخدام أقراص KBr كمادة مرجعية في المجال $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$ لتحديد ماهية الزمر الوظيفية الموجودة في العينات الثلاث، تم تحضير العينة للقياس بمزج (1mg) من مسحوق العينة مع (200 mg) من مادة KBr وذلك لتشكيل قرص شفاف عن طريق الكبس باستخدام مكبس هيدروليكي.

٤.٣. الحسابات:

أجريت مجموعة من الحسابات ذات الصلة لتقييم الخصائص البنوية لتركيبية $\text{g-C}_3\text{N}_4$. من بين الحسابات المدروسة في هذا البحث يذكر: درجة التبلور مقدرة بوحدة (%)، حجم الحبيبات البلورية مقدرة بوحدة (nm) [12]. يتم حسابها بالترتيب من العلاقات التالية:

$$D = \frac{0.96 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1) \text{ المعادلة}$$

$$\text{درجة التبلور} = \frac{I_c}{\Sigma I} \times 100 \quad (2) \text{ المعادلة}$$

حيث أن: D، λ، β، θ، I_c، ΣI، هي بالترتيب: مؤشر حجم الحبيبات البلورية، طول موجة المنبع لأشعة-X، العرض الكامل عند نصف القمة العظمى، شدة القمة العظمى، مجموع شدة جميع القمم.

٤. النتائج والمناقشة:

١.٤. انعراج الأشعة السينية (XRD):

تعد دراسة الأطوار البلورية لبنية g-C₃N₄ الجزء المركزي في الدراسة التوصيفية لها، فقد كانت متناول المناقشة بشكل خاص من قبل الباحثين الذين حضروا هذه البنية بالمعالجة الحرارية ودرسوا تأثير التغيرات الحرارية على تشكل الأطوار البلورية. اتفقت جميع الدراسات المرجعية المتخصصة بدراسة هذه الأطوار أن لبنية g-C₃N₄ بنية أمورفية أو نصف متبلورة، تبعاً لدرجة الحرارة التي أجريت المعالجة وتبعاً لنوع المادة الأولية المستخدمة. لقد حدد الباحث كيو (Qiu) الأطوار البلورية لعينة من g-C₃N₄ المحضرة بدرجة حرارة ترميد ٤٠٠ درجة مئوية، مثبثاً أنها تمتلك قمة حيود واضحة عن الزاوية ٢٧.٤ درجة [10]. زوو (Zou) ومساعدوه أشاروا أن قمة الحيود لذات البنية والمشاهدة عند ٢٧.٣ درجة تعزى إلى التراص بين المستويات البلورية وذروات التكديس البنوية المميزة بين الطبقات للحلقات العطرية [13]. ليين (Lin) أكد أن موضع الذروة من ٢٧.٥٩ درجة لبنية g-C₃N₄ مرتبط بالمسافة بين طبقات ٠.٣٢١ نانومتر. حيث أن التسخين أثناء عملية الأكسدة الحرارية أدى إلى تغليف أكثر كثافة وبالتالي تقصير مسافة بين هذه الطبقات [14].

انطلاقاً من هذه الأوراق البحثية [15-13] وبالمقارنة معها، تم تحديد طبيعة الأطوار البلورية g-C₃N₄ من خلال تحليل نماذج انعراج الأشعة السينية XRD للعينات المحضرة G1, G3, G2. بالاستناد إلى قيم كل من زوايا الانعكاس (2θ) وشدة القمم المأخوذة من نموذج الانعراج مباشرة والمعطيات البلورية لكل عينة، الملخصة في الجداول (٣-٥). بالإضافة إلى تغيرات المؤشرات البلورية التي تم حسابها من المعطيات البلورية ونماذج انعراج الأشعة السينية. في الشكل (1) العائد للعينة G1 نلاحظ وجود قمتين رئيسيتين: الأولى متوسطة الحدة تقع عند الزاوية ٢٦.٦٧°، والقمة الثانية عريضة تقع عند الزاوية ٤٣.٦٠° ذات شدات واضحة نسبياً. تشير هذه القمم إلى انخفاض درجة التبلور g-C₃N₄، بمعنى أنها تعاني في بعض مواقع من الشبكة البلورية من عدم نظم بلوري دقيق. في حين أن القمة الحادة الغالبة على نموذج العينة هذه دلت على أن العينة G1 ذات تبلور جيد أيضاً في أكثر مواقع الشبكة البلورية لها. الخليط ما بين هاتين الحالتين (نظم دقيق ونظم غير دقيق) يفسر أن العينة توسم بالسمة نصف المتبلورة. أما عن العينة G2، الشكل (2)، ذات بنية أمورفية لا تمتلك أي تبلور جيد نظراً لأن خلاص الأيونوم تمتلك درجة انصهار ١١٤ درجة مئوية. بالتالي، تتكك خلاص الأيونوم عند الدرجة المطبقة للترميد (٥٥٠ درجة مئوية) بشكل تام متطابقاً النشادر منه ويتبقى بنية كربونية من الشق العضوي في هذا الملح، ألا وهو الخلاص. لطالما أن البنى الكربونية هي المتبقية من عملية الترميد ووفقاً للعديد من الدراسات المرجعية توصف هذه المواد بالمواد قليلة النظم البلوري [15]. بالانتباه إلى العديد من الدراسات المرجعية الخاصة بدراسة الأطوار البلورية لما شوهد في نموذج انعراج الأشعة السينية الخاص بالعينة G2 وفي ظروف أكسجة مستمرة يمكن الحكم على أن

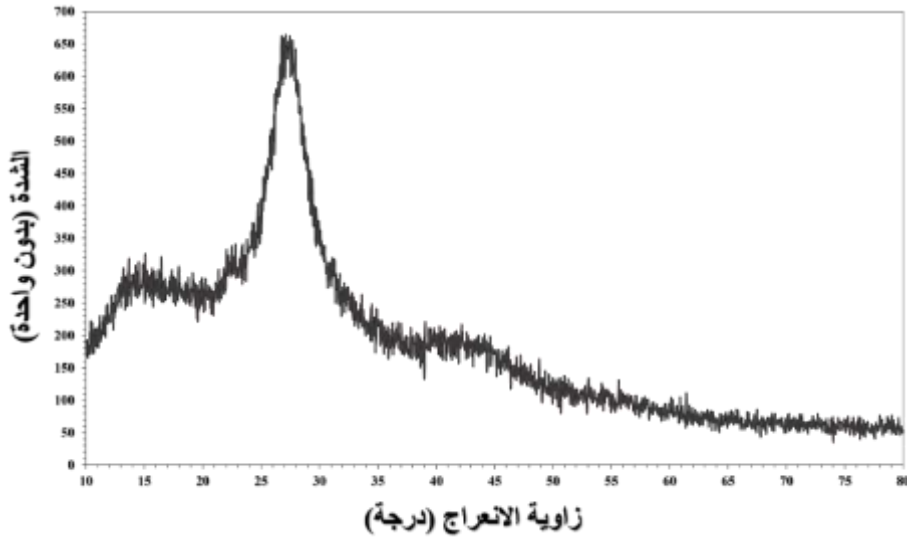
العينة المحضرة من ترميد خلات الأمونيوم هي بنية مشابهة ل بنية أكسيد الجرافين المرجع [11]. حيث أن هناك تشابه إلى حد جيد وتطابق جيد فيما بين النموذج المشابه لهذه العينة مع نموذج انعراج الأشعة السينية لطور البلوري لأوكسيد الجرافين المدروس في الدراسات ذات الصلة [15]. من الملاحظ أن هناك قمتين واضحتين، الأولى قمة عريضة تقع عند زاوية الانعراج 27.31° والثانية قمة حادة مع عرض أقل تقع عند زاوية الانعراج 48.26° . القمة الأولى والقمة الثانية تتسبان على التوالي إلى قرائن ميلر ذات الصلة (0 0 1) و (0 0 2). أوضح كل من الباحثين Sihotang و Abdeaal [17, 18] أن بنى أكسيد الجرافين هي بنى واضحة المعالم والمؤشرات البلورية، بمعنى أنها متبلورة بأفضل صورة ممكنة وفق نظام سداسي الشكل. لوحظ في نموذج انعراج الأشعة السينية للعينة G3، المشاهد في الشكل (3)، أن القمم العريضة -مقارنة بالعينة G1 و G2- قد حذفت بالكامل واستبدلت بقمم شديدة عند الزوايا $23.08^\circ, 30.97^\circ, 35.95^\circ, 26.36^\circ, 39.42^\circ, 43.16^\circ, 47.55^\circ, 48.46^\circ, 56.63^\circ, 57.47^\circ, 64.64^\circ, 73.01^\circ$. تلاحظ القمة العظمى للعينة G3 (29.42°) بشدة أكبر مشيرةً إلى أن العينة G3 متبلورة بشكل أفضل من G1 و G2. يلاحظ انزياح في القمة العظمى من الزاوية 27.15° للعينة G1 و 27.31° للعينة G2 وإدغامهما في قمة وحيدة تقع عند الزاوية 29.42° . يعزى هذا التبلور المحسن إلى عدة أسباب، أولها: تغير شكل القمة العظمى، ثانيها: تغير شدتها، وثالثها: تغير موقعها. هذه الاختلافات في موقع القمم وشدتها، مقارنة بالعينة G1، يعني أنه حصل تغير في حجم البلورة ودرجة التبلور وتغير في المسافات الفاصلة بين الصفحات البلورية. للتأكد بشكل أكثر من هذه التغيرات البلورية المشاهدة من خلال نماذج XRD، تم إجراء حساب مجموعة من المؤشرات البلورية من ضمنها: درجة التبلور وحجم الحبيبات البلورية، اللتان تحسبان من وفق قانون دباي-شرر وعلاقة النسبة المئوية للتبلور [19]. لخصت حسابات النسبة المئوية للتبلور وحجم الحبيبات البلورية في الجدول (2). هذه الملاحظات المقدمة من نماذج انعراج الأشعة السينية والمؤشرات البلورية المبينة في الجدول (2) يستنتج تبلور أفضل للعينة G3. تكمن حقيقة تحسن التبلور في تشكل أعداد هائلة من نويات الشبكة tris-s-triazine، حيث حرص استخدام خلات الأمونيوم عند الدرجة 550° درجة مئوية على تشكل هذه النويات مؤدياً دور الموجه لوحدات tris-s-triazine في الشبكة السداسية البوليميرية إلى أخذ مواقع منتظمة في الشبكة البلورية الأم لتركيبية $g-C_3N_4$. أما من جهة حجم الحبيبات البلورية الملخصة في الجدول (2) يلاحظ ازدياد الحجم وفق الترتيب التالي: $G2 < G1 < G3$. ومن يمكن استنتاج أن اليوريا مادة نصف متبلورة تليها خلات الأمونيوم بتبلور قليل جداً لتكون العينة G3 -المحضرة من مزيج من اليوريا وخلات الأمونيوم- هي الأكثر تبلوراً بأحجام حبيبات بلورية أكبر. أثناء عملية المعالجة الحرارية لمزيج (يوريا/خلات أمونيوم) بدايةً تتشكل وحدات أولية بلورية من بنية كربونية مشابهة لبنية أكسيد الجرافين عبر الانصهار عند الدرجة 144° درجة مئوية، مع استمرار المعالجة الحرارية يزداد عدد هذه البنى. لذلك، يعتقد أنه هذه البنى تنغمس فيما بين الأجنة الأولية البلورية - الناتجة عن المعالجة الحرارية لليوريا - من tris-s-triazine مؤديةً في مراحل لاحقة من المعالجة الحرارية ومع استمرارها خلال خمس ساعات إلى توجيه أكبر لوحدات $g-C_3N_4$ في الشبكة البلورية الأم له ونظم أفضل في الشبكة السداسية العملاقة منه. يشار إلى اقتراح آخر أنه في حقيقة الأمر البنى الكربونية الناتجة عن خلات الامونيوم تلعب دوراً في تنظيم درجة الحرارة أثناء المعالجة الحرارية، مسبباً تشكل وحدات بلورية أكثر نظماً من tris-s-triazine التي تعد الوحدة البنائية الأم لبنية $g-C_3N_4$.

تظهر نماذج انعراج الأشعة السينية أن شدة القمة العظمى في العينة G3 متوسطة الشدة ما بين شدتي القمتين العيينتين G1 و G2. ازدياد حجم الحبيبات البلورية في العينة G3 يفسر بشكل صريح انخفاض عرض القمة العظمى عند القمة 29.24° . كنتيجة نهائية لدراسة الأطوار البلورية وبما يتوافق مع العديد من الدراسات المرجعية [12-14] حول

تحضير g-C₃N₄ يمكن توضيح بأنه في حالة اليوريا ومزيج يوريا خلات الأمونيوم قد تشكلت g-C₃N₄ بنظام بلوري سداسي. لكن هذه الأطوار كانت أكثر نظماً في العينة G3 منه في G1. بالإضافة إلى ذلك، ساعدت خلات الأمونيوم على تشكيل نويات بلورية g-C₃N₄ بشكل أفضل في المزيج (يوريا/خلات أمونيوم). لخص في الجداول (3-5) كافة المعطيات البلورية المتعلقة ب العينات المحضرة. في نهاية دراسة الأطوار البلورية، لوحظ أن هناك تطابق جيد بين دراسة الأطوار البلورية للعينات المحضرة مع دراسة الأطوار البلورية في دراسات سابقة [13-19].

الجدول (2)، المؤشرات البلورية المحسوبة من علاقتي دباي -شرر والنسبة المئوية للعينات الثلاث

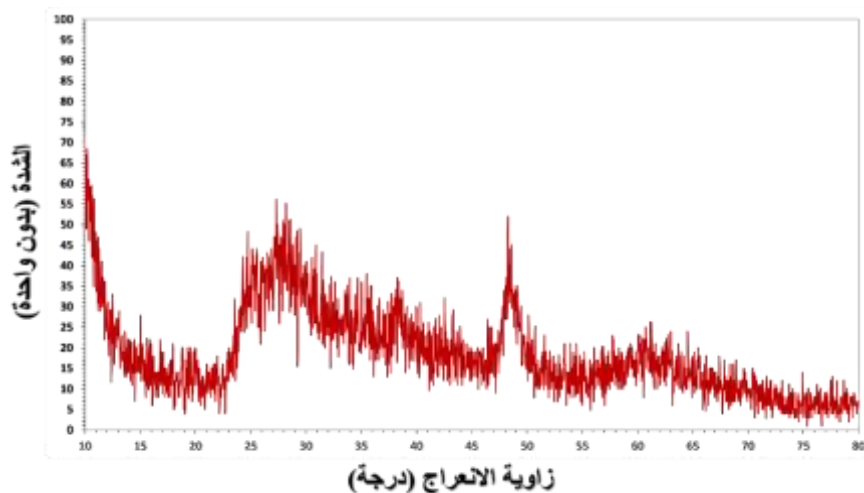
العينة	G1	G2	G3
درجة التبلور (%)	48.14	38.49	63.33
حجم البلورات (نانومتر)	46.48	37.45	52.02



الشكل (1) نموذج انعراج الأشعة السينية للعينة G1

الجدول (3) ، المعطيات البلورية الخاصة بالعينة G1

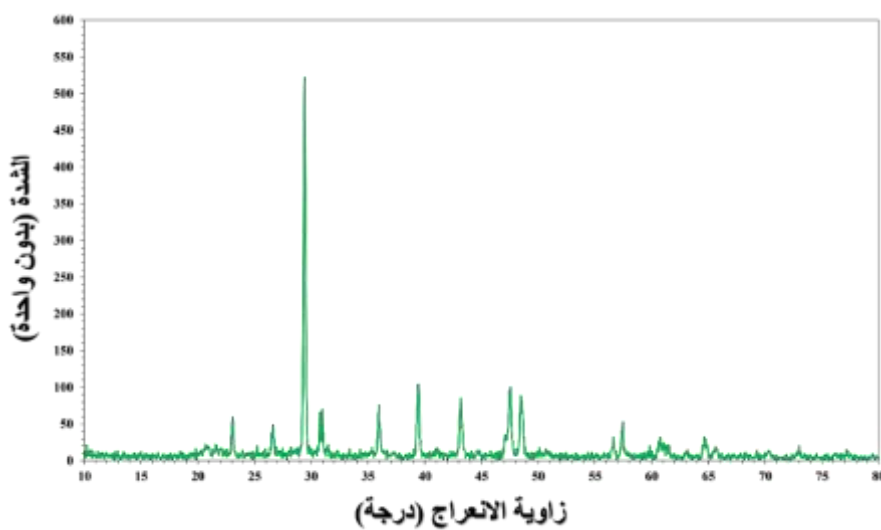
رقم البطاقة المرجعية	النظام البلوري والمجموعة الفضائية	أبعاد الشبكة البلورية	زوايا الشبكة البلورية	قرائن ميلر
JCPD-CARD NO 78-5126	سداسي Hexagonal P63/mmc	a=6.512 Å b=8.101 Å c=4.742 Å	$\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\rho=120^\circ$	(100) (002)



الشكل (2) نموذج انعراج الأشعة السينية للعيينة G2

الجدول (4)، المعطيات البلورية الخاصة بالعيينة G2

رقم البقعة المرجعية	النظام البلوري والمجموعة الفضائية	أبعاد الشبكة البلورية	زوايا الشبكة البلورية	قرائن ميلر
JCPD-CARD NO 41-1487	سداسي Hexagonal P6/mmm	a=2.46 Å b=2.45 Å c=8.64 Å	$\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	(111) (002)



الشكل (3) نموذج انعراج الأشعة السينية للعيينة G3

الجدول (5)، المعطيات البلورية الخاصة بالعينة G3

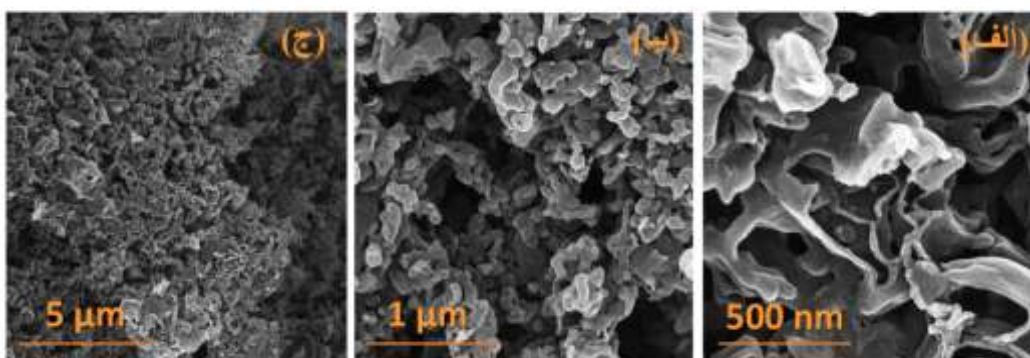
رقم البطاقة المرجعية	النظام البلوري والمجموعة الفضائية	أبعاد الشبكة البلورية	زوايا الشبكة البلورية	قرائن ميلر
JCPD-CARD NO 51-5996	سداسي متراص hcp P33/c31m	a=5.021 Å b=5.021 Å c=5.021 Å	$\alpha=120^\circ$ $\beta=120^\circ$ $\gamma=120^\circ$	(111)(101) (222)(300) (220)(002) (212)(311) (531)(402) (612)

٢.٤. صور المجهر الإلكتروني الماسح FESEM:

تم فحص مورفولوجية العينات الثلاث عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح بالانبعاث الحثلي عند نسب تكبير مختلفة، كما هو مشاهد في الأشكال (4-5-6). في الشكل (4) تبدي العينة G1 بني صفائحية مع وجود مسامات صغيرة على سطح الصفائح، ذلك دليل على انطلاق كمية كبيرة من غاز الأمونيا عن ترميد اليوريا للحصول على بنية مسامية من g-C₃N₄. في الشكل (5) للعينة G2 شوهدت بنية تكتلية كروية الشكل بأبعاد صغيرة مع تواجد لبعض البنى المشابهة للقضبان. يشاهد التشكل الغالب على هذه العينة البنية الصفائحية المتراسة والتي حبست فيما بينها أشكال مشابهة لفوهات البراكين لذا يمكن الحكم على هذه العينة بأنها ذات مسامية جيدة. هذا التشكل ينتج عن عملية المعالجة الحرارية لخلات الأمونيوم، حيث يحصل تجميع لهذه البنى الكربونية وارتصاصها مع بعضها البعض. في حين أن المسامية ترافقت مع انطلاق كميات من غاز النشادر من سطح العينة. أما بالنسبة للعينة G3 (الشكل 6) شوهدت بني تكتلية ضخمة على سطحها تجمعات لتشكلات شبيهة القضبان القصيرة بعرض ٩٥ نانومتر. تعزي الاختلافات الواضحة في المورفولوجيا بين العينات (G1 و G2) والعينة G3، من حيث ملاحظة البنى التكتلية فيهما، إلى أن عمليات المعالجة الحرارية للمواد آزوتية المنشأ للحصول على بني نانوية لبنية g-C₃N₄ تترافق مع بطء في تحول اليوريا إلى g-C₃N₄ وتحول خلات الأمونيوم إلى البنية المشابهة لأوكسيد الغرافين من جانب ثاني، إمكانية التفاعل بين اليوريا وخرلات الأمونيوم بشكل أسرع تحت شروط المعالجة الحرارية. بالتالي، تكتنف هذه المواد مع بعضها البعض لإعطاء بني تكتلية معدلة من g-C₃N₄. على الرغم من كل هذا، فقد كان لمزج اليوريا مع خلات الأمونيوم دوراً هاماً في إبداء فعالية جيدة ومساهمة كبيرة لتغيير مورفولوجية في g-C₃N₄ وبناء هياكل جديدة منه. حددت المقاسات النانوية للعينات الثلاث المحضرة باستخدام برنامج Image J، فكانت على الشكل الآتي:

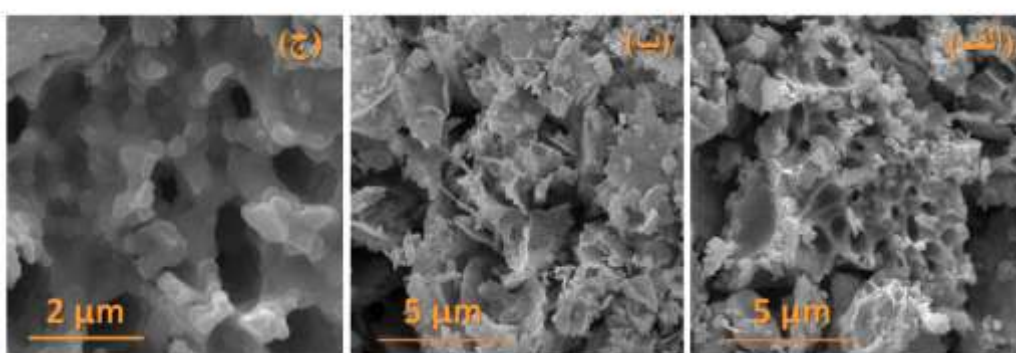
G1 (78 nm)، G2 (84 nm)، G3 (95 nm) يمكن الحكم وبشكل صريح، ووفقاً لتعريف المواد النانوية "المواد التي تمتلك أبعاداً بين ١ نانومتر و ١٠٠ نانومتر" - أن الطريقة المتبعة لتحضير العينات قد أثمرت عن تحويل المواد الأولية ذات المقاس الميكروي آزوتية الأساس عبر اتباع منهج (أعلى-أسفل)، إلى مواد ذات أبعاد نانوية.

عينة $g-C_3N_4$ المحضرة من اليوريا



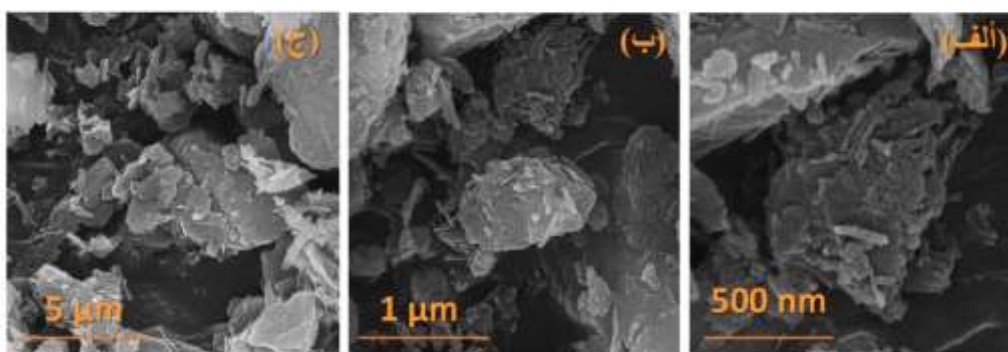
الشكل (4) صور FESEM للعينة G1 عند نسب تكبير مختلفة (500 nm, 1 μm, 5 μm)

العينة المحضرة من خلاات أمونيوم



الشكل (5) صور FESEM للعينة G2 عند نسب تكبير مختلفة (5 μm, 2 μm)

عينة $g-C_3N_4$ المحضرة من مزيج (يوريا - خلاات أمونيوم)

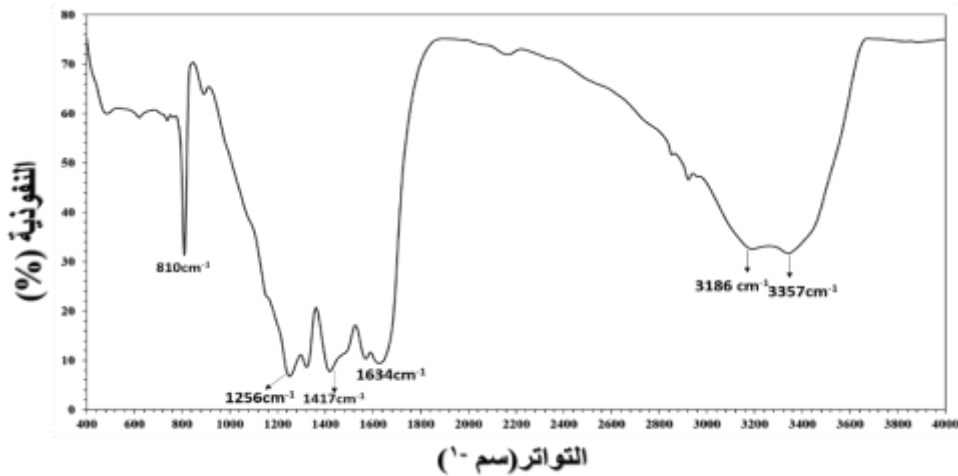


الشكل (6) صور FESEM للعينة G3 عند نسب تكبير مختلفة (500 nm, 1 μm, 5 μm)

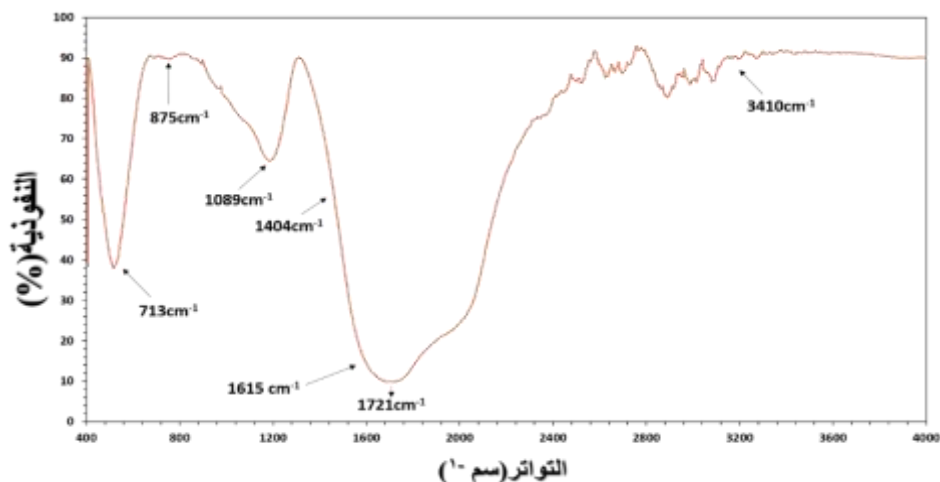
٢.٤. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تظهر الأشكال (7,8,9) أطياف الأشعة تحت الحمراء -تحويل فورييه FT-IR للعينات المصنعة G1, G2, G3. في العينة G1 (الشكل (7)) لوحظ ظهور قمم قوية عند 1256, 1325, 1417, 1608, 1634 cm^{-1} والتي تتوافق مع اهتزازات C-N العطرية، في حين نلاحظ قمم ضعيفة للمجموعة C=N. بالإضافة الى ذلك، فإن الذروة المنفصلة عند 810 cm^{-1} تعزى الى توضع وحدات S-tirazine. أما بالنسبة للنطاقات العريضة التي شوهدت عند 3186, 3357 cm^{-1} في كافة العينات مرتبطة مع وجود مجموعات وظيفية امتطاطية (N-H و H-O). في الشكل (8) العائد للعينة G2 نلاحظ بأنها

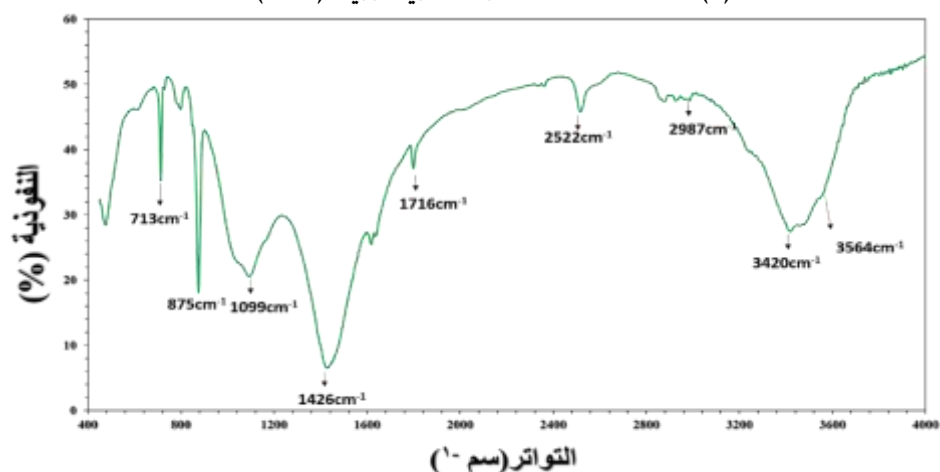
تتمتع بقمة ضعيفة الشدة وضيقة لوجود O-H عند العدد الموجي 3410 سم⁻¹ أي يكشف عن مجموعات هيدروكسيل في أكسيد الجرافين، ونطاق اهتزاز عريض وشديد للمجموعة C-OH عند 1721 سم⁻¹، أما الذروة الحادة عند 1615 سم⁻¹ هي قمة يمكن تعيينها لاهتزاز التمدد والانحناء لمجموعات HOH لجزيئات الماء الممتصة على أكسيد الجرافين، كما يلاحظ نطاق اهتزاز مشوه للمجموعة O-H عند 1404 سم⁻¹ واهتزاز امتطاطي للمجموعة الوظيفية C-O عند العدد الموجي 1089 سم⁻¹. من الواضح أنه شدة هذه القمم كبير وعريضة، دالة على غنى سطح العينة G2 بهذه المجموعات الوظيفية. يجب التنويه أن القمم الأخيرة هي قمم متراكبة مع بعضها البعض، لذلك ظهرت على شكل قمة عريضة وشديدة. في العينتان G2 و G3 (الشكل (9) والشكل (8)) يلاحظ بداية ظهور قمتين منفصلتين شديديتين عند العدد الموجي (875، 713 سم⁻¹) والتي تتوافق مع تموضع مميز لوحدات التريازين. كما يلاحظ انخفاض شدة بعض القمم، حيث ظهرت قمم عند 2440، 1099، 1426، 1716 سم⁻¹، هذا يعني انخفاض عدد المجموعات C=N و C=C. أما القمم الحادة عند 2522، 2878، 2987 سم⁻¹ تعود الى وجود المجموعة الوظيفية التالية C≡C. بالنسبة لمنطقة النطاق الأخيرة على عكس العينة السابقة، نلاحظ في الشكل (9) تداخل كبير وازدياد عرض وشدة هذه النطاقات العريضة أي انخفاض شدة هذه القمم (3420، 3564، 2870، 1720 سم⁻¹) مما يعني ازدياد عدد المجموعات الوظيفية ذات الصلة O-H، N-H، H-O-H، C-O، C=O وبالتالي زيادة درجة البلمرة وزيادة تشكل شبكة بوليميرية من g-C₃N₄ [20]. بالمقارنة ما بين G1 و G3، يلاحظ انزياح في قمم المجموعات الوظيفية آفة الذكر. يمكن ترجمة ذلك من خلال تفاعل بين اليوريا وخلات الأمونيوم عند الدرجة 550 درجة مئوية على المستوى الجزيئي (جزيئات شبيهة بأكسيد الجرافيت وجزيئات g-C₃N₄). حيث يحدث تفاعل من نوع بين هذه الجزيئات أثناء اندماجها مع بعضها وتشكل قوى هيدروجينية على مستوى المجموعات الوظيفية السابقة وقوى بين جزيئية. من جانبه، تتشابك طبقات g-C₃N₄ فيما بينها عبر نشوء ارتباطات عرضانية فيما بين هذه الطبقات. هذا ما يسمح في تحسين استقرارية اللبنة الأم في g-C₃N₄ وتحسن في السمات البنوية الجرافيتية النموذجية لتركيبية (g-C₃N₄) في العينة G3 منه في العينة G1 و G2.



الشكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء - تحويل فورييه (FTIR) للعينة G1



الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء - تحويل فورييه (FTIR) للعينة G2



الشكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء - تحويل فورييه (FTIR) للعينة G3

٥. الاستنتاجات:

في هذا العمل، تم دراسة إمكانية تحضير مركب شبيه الجرافيت النانوي $g-C_3N_4$ بالاستفادة من ثلاث منابع آزوتية لمواد كيميائية مختلفة (اليوريا، خلات الأمونيوم، مزيج (اليوريا/خلات الأمونيوم)) بطريقة المعالجة الحرارية عند الدرجة ٥٥٠ درجة مئوية ضمن ظروف آمنة بشكل ناجح وفق المنهج المقترح. تحضير تركيبتين متباينتين، الأولى: باستخدام اليوريا - لينتج $g-C_3N_4$ ، الثانية: باستخدام خلات الأمونيوم لينتج بنية كربونية - لينتج بنية مشابهة في بنيتها لأوكسيد الجرافيت النانوي-. كلا التركيبتين G1 و G2 امتازتا بخصائص هيكلية مغايرة عن الأخرى. فمن حيث الخصائص البلورية كانتا غير كاملتي التبلور ومن حيث المورفولوجيا كانت صفائحية الشكل. معالجة مزيج خلات الأمونيوم مع اليوريا حرارياً عند الدرجة ٥٥٠ درجة مئوية، أسهم بشكل جذري في تحسين كافة الخصائص البنيوية. بالمقارنة ما بين الخصائص البنيوية G1 و G3 المستوحاة من نتائج هذا العمل، أظهر الدور الثمين لخلات الأمونيوم في تحسين المؤشرات البلورية: ازدادت درجة تبلور لتركيبية $g-C_3N_4$ بمعدل 11.99%، ازداد حجم الحبيبات البلورية بمعدل 31.55%، تحسن النظم البلوري للوحدات الأولية لبنية $g-C_3N_4$ عبر رفع الحظ على تشكيل بلورات منظمة وموجهة من قبل البنية الكربونية لبينة مشابهة لبنية أوكسيد الجرافيت، تعديل جذري في المورفولوجيا، زيادة التشابك بين جزيئات $g-C_3N_4$ ببنائية بنيوية أفضل.

هذه الخصائص انفردت بها العينة G3، لتكون أفضل بنيوياً من العينة G1، يعطي إمكانية اقتراح لاستخدام المادة في تفاعلات حفزية للتفاعلات العضوية، تطبيقات بيئية في حذف الملوثات، تطبيقات ميكانيكية.

٦. المراجع:

1. ANASTAS, P; EGHBALI, N. 2010, *Green chemistry: principles and practice. Chemical Society Reviews*, 39(1), 301-312.
2. SHAMILOV, R, R.; MUZIPOV, Z, M.; SAGDEEV, D, O.; KHOLIN, K, V.; SAIFINA, A, F.; GUBAIDULLIN, A, T.; GALYAMETDINOV, Y, G. 2023, *Photocatalytic Materials Based on g-C₃N₄ Obtained by the One-Pot Calcination Method. C*, 9(3), 85.
3. LI, Y.; ZHANG, J.; WANG, Q.; JIN, Y.; HUANG, D.; CUI, Q.; ZOU, G. 2010, *Nitrogen-rich carbon nitride hollow vessels: synthesis, characterization, and their properties. The Journal of Physical Chemistry B*, 114(29), 9429-9434.
4. WANG, J.; WANG, S. 2022, *A critical review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based materials: Preparation, modification and environmental application. Coordination Chemistry Reviews*, 453, 214338.
5. RONO, N.; KIBET, J, K.; MARTINCIGH, B, S.; NYAMORI, V, O. 2021, *A review of the current status of graphitic carbon nitride. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 46(3), 189-217.
6. LUO, J.; DU, X.; YE, Q.; FU, D. 2022, *Graphite phase carbon nitride photo-fenton catalyst and its photocatalytic degradation performance for organic wastewater. Catalysis Surveys from Asia*, 26(4), 294-310.
7. XING, J.; WANG, N.; LI, X.; WANG, J.; TAIWAIKULI, M.; HUANG, X.; HAO, H. 2022, *Synthesis and modifications of g-C₃N₄-based materials and their applications in wastewater pollutants removal. Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108782
8. DONG, J.; ZHANG, Y.; HUSSAIN, M, I.; ZHOU, W.; CHEN, Y.; WANG, L. N. 2021, *g-C₃N₄: properties, pore modifications, and photocatalytic applications. Nanomaterials*, 12(1), 121.
9. ISMAEL, M.; WU, Y. 2019, *A mini-review on the synthesis and structural modification of gC₃N₄-based materials, and their applications in solar energy conversion and environmental remediation. Sustainable Energy & Fuels*, 3(11), 2907-2925.
10. SEWNET, A.; ALEMAYEHU, E., ABEBE, M.; MANI, D.; THOMAS, S.; KALARIKKAL, N.; LENNARTZ, B. 2023, *Single-step synthesis of graphitic carbon nitride nanomaterials by directly calcining the mixture of urea and thiourea: application for rhodamine B (RhB) dye degradation. Nanomaterials*, 13(4), 762.
11. YANG, W.; JIA, L.; WU, P.; ZHAI, H.; HE, J.; LIU, C.; JIANG, W. 2021, *Effect of thermal program on structure–activity relationship of g-C₃N₄ prepared by urea pyrolysis and its application for controllable production of g-C₃N₄. Journal of Solid State Chemistry*, 304, 122545.
12. KARA, G, K.; MOSHARI, M.; RABBANI, M.; RAHIMI, R. 2021, *A novel and green heterogeneous photocatalytic system (Ca_{0.01}Fe_{2.99}O₄/CaTiO₃ nanocomposite): Protocol synthesis, characterization, and study of photo-decoloration activity. Materials Chemistry and Physics*, 259, 124062.

13. ZOU, H.; YAN, X.; REN, J.; WU, X.; DAI, Y.; SHA, D.; LIU, J. 2015, *Photocatalytic activity enhancement of modified g-C₃N₄ by ionothermal copolymerization. Journal of Materiomics*, 1(4), 340-347.
14. LIN, X.; DU, S.; LI, C.; LI, G.; LI, Y.; CHEN, F.; FANG, P. 2020, *Consciously constructing the robust NiS/g-C₃N₄ hybrids for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. Catalysis Letters*, 150, 1898-1908.
15. QIU, P.; CHEN, H.; XU, C.; ZHOU, N.; JIANG, F.; WANG, X.; FU, Y. 2015, *Fabrication of an exfoliated graphitic carbon nitride as a highly active visible light photocatalyst. Journal of Materials Chemistry A*, 3(48), 24237-24244.
16. SEYEDI, N.; NEJAD, M, S.; SAIDI, K.; SHEIBANI, H. 2020, *Evaluation of functionalized reduced graphene oxide upgraded with gold nanoparticles as a hybrid nanocatalyst for the solvent-free oxidation of cyclohexene by molecular oxygen. Comptes Rendus. Chimie*, 23(1), 63-75.
17. YU, W.; SISI, L.; HAIYAN, Y.; JIE, L. 2020, *Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. RSC advances*, 10(26), 15328-15345.
18. ABDELAAL, S.; ELMAGHRABY, E, K.; ABDELHADY, A, M.; YOUSSEF, M.; RASHAD, A, M.; BASHTER, I, I.; HELAL, A, I. 2020, *The physical structure and surface reactivity of graphene oxide. Diamond and Related Materials*, 101, 107613.
19. SIBURIAN, R.; SIHOTANG, H.; RAJA, S, L.; SUPENO, M.; SIMANJUNTAK, C. 2018, *New route to synthesise of graphene nano sheets. Oriental Journal of Chemistry*, 34(1), 182.
20. BHARDWAJ, A, K.; SRIVASTAV, A, L.; DWIVEDI, K.; SILLANPÄÄ, M. 2024, *Green and Sustainable Approaches Using Wastes for the Production of Multifunctional Nanomaterials. Elsevier*.