

УДК 544.526.5+549.514.6

Фотокаталитическая деструкция сафранина Т и родамина на наночастицах рутила, модифицированного C_3N_4

Т. А. Халявка, С. В. Камишан, А. А. Лысенко, В. А. Трихлеб

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев 03164, Украина. E-mail: takhalyavka@ukr.net

Получены мезопористые образцы рутила с размером частиц от 14 до 21 нм, модифицированного C_3N_4 , которые характеризуются наличием полосы поглощения в видимой области и повышенной фотокаталитической активностью в реакциях деструкции сафранина Т и родамина под действием видимого и УФ-света. Исследовано влияние рН среды, содержания C_3N_4 в фотокатализаторе и концентрации последнего на скорость реакций деструкции красителей.

Ключевые слова: рутил, нитрид углерода, меламин, фотокатализ.

На сегодняшний день актуальной проблемой является поиск фотокаталитических систем, активных под действием как видимого, так и УФ-облучения, с возможностью широкого их практического применения. Самый известный фотокатализатор диоксид титана имеет ряд недостатков, которые лимитируют его применение. Перспективным подходом к сенсбилизации TiO_2 к видимому диапазону поглощения является модифицирование. В последнее время графитоподобный нитрид углерода (g- C_3N_4 или C_3N_4) привлекает к себе внимание как модификатор, эффективно повышающий фотокаталитическую активность TiO_2 в различных реакциях и способствующий появлению активности под воздействием видимого света [1—6].

Кроме того, зона проводимости C_3N_4 имеет более сильную восстановительную способность, чем у TiO_2 , и может эффективно активировать молекулярный кислород и производить больше супероксидных радикалов, способствующих фотокаталитической деградации загрязнителей [7]. Анализ литературных данных показал, что в основном изучены системы анатаз — C_3N_4 и их фотокаталитическая активность под воздействием видимого света [3, 4]. Интерес представляет изучение фотокаталитической активности рутильной фазы диоксида титана, модифицированной нитридом карбона, под воздействием как видимого, так и УФ-света.

Таким образом, целью настоящей работы является получение и исследование характеристик рутила, модифицированного разным количеством C_3N_4 , с повышенной фотокаталитической активностью по

отношению к органическим красителям при облучении видимым и УФ-светом.

Экспериментальная часть

В работе использован рутил, полученный путем термического гидролиза тетрахлорида титана в растворе HCl в присутствии зародышей — частиц TiO_2 соответствующей кристаллической модификации [8], который представлял собой поликристаллический порошок высокой степени химической чистоты с содержанием примесей катионов не более 10^{-5} м. д., %. Образцы модифицированного диоксида титана получены при прокаливании рутила с разным количеством меламин (0,1; 0,5; 1; 2 и 5 %). Обработку материалов проводили в трубчатой печи в инертной атмосфере, выдерживая порошки по 30 мин при 200, 300, 400 и 500 °С. Охлаждение также проводили в инертной атмосфере. В результате получены фотокатализаторы, цвет которых в зависимости от количества меламин изменяется от желтого до коричневого. Образцы обозначены как $0,1C_3N_4/TiO_2$, $0,5C_3N_4/TiO_2$, $1C_3N_4/TiO_2$, $2C_3N_4/TiO_2$, $5C_3N_4/TiO_2$. Исходный рутил и отдельно меламин также подвергали такой же обработке.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-4-07 (Россия). Средний размер кристаллитов D_{hkl} определяли по уширению наиболее интенсивной полосы, используя уравнение Дебая — Шеррера. Межплоскостное расстояние (d , нм) рассчитано с использованием уравнения Вульфа — Брега. Величины удельной поверхности образцов ($S_{уд}$), а также распределение пор по объему

определены с помощью прибора «NovaWin2» («Quantachrom»). Для вычисления $S_{уд}$ использовали метод Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ). Радиус пор (R), а также средний объем пор (V) определяли с помощью метода Баррета — Джойнера — Халенды.

СЭМ-снимки порошков получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV («JEOL», Япония). ИК-спектры порошков регистрировали на однолучевом ИК фурье-спектрометре «Thermo Nicolet Nexus FT-IR» (Германия) в области от 500 до 4000 см^{-1} . Оптические спектры порошков снимали с помощью спектрофотометра «LambdaBio 35» («Perkin-Elmer») в диапазоне 200—1000 нм.

Фотокаталитическую активность порошков ($c = 2$ г/л) изучали на примере модельных реакций деструкции красителей сафранина Т (СФ) ($c = 0,03$ г/л) и родамина (РД) ($c = 0,03$ г/л) в водных растворах при pH 5,8. Облучение суспензий проводили в реакторе в присутствии кислорода воздуха при перемешивании магнитной мешалкой. Как источники света использовали УФ-лампу БУВ-30 мощностью 30 Вт с максимумом излучения при 254 нм и высокоинтенсивную натриевую разрядную лампу GE Lucalox (Венгрия) мощностью 70 Вт, которая излучает только в видимой области спектра с максимумами излучения при 568, 590 и 600 нм.

Концентрацию исследованных субстратов во время эксперимента определяли спектрофотометрически («Lambda 35», «Perkin Elmer Instruments») при $\lambda = 520$ нм для СФ и $\lambda = 555$ нм для РД. Константы скорости реакций определяли по кинетическому уравнению первого порядка. Для изучения влияния pH раствора на скорость фоторазложения красителей реакции проводили при pH $\approx 2, 4, 6, 8, 10$. Величину pH суспензий регулировали добавлением небольшого количества раствора H_2SO_4 или раствора КОН. Перед облучением суспензии выдерживали в темноте до установления сорбционного равновесия и рассчитывали процент сорбированного субстрата (a , %) на поверхности образцов. Для изучения влияния количества фотокатализатора на скорость фотодеструкции красителей использовали концентрации фотокатализатора 0,5; 1; 2; 4 и 8 г/л.

Результаты и обсуждение

На дифрактограммах модифицированных порошков диоксида титана присутствуют интенсивные пики при $2\theta = 27,4^\circ$ (110), $36,2^\circ$ (101), $41,36^\circ$ (111), $54,46^\circ$ (211), $56,77^\circ$ (220), $62,93^\circ$ (002), $69,18^\circ$ (301), характерные для фазы рутила (рис. 1, *a*). При выдерживании чистого меламина в таких же условиях, что и его смесей с рутилом, появляются пики,

характерные для C_3N_4 ($2\theta = 27,4^\circ; 12,9^\circ$) (рис. 1, *a*, вставка А). Из-за низкой концентрации нитрида углерода в модифицированных образцах мы не наблюдаем соответствующих пиков, только на дифрактограммах образцов $2\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ и $5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ присутствует слабый рефлекс при $2\theta = 12,7^\circ$ (*), а пик при $2\theta = 27,4^\circ$ может совпадать с пиком рутильной фазы при $2\theta = 27,4^\circ$.

Полученные порошки состоят из агломератов округлой формы размером около 20—50 мкм (рис. 1, *a*, вставка Б). В ряду от TiO_2 до $0,5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ размер кристаллитов в агломератах возрастает от 14 до 21 нм, при этом увеличивается средний радиус пор (от 10,8 до 14,3 нм), а удельная поверхность уменьшается (от 9,7 до 6,4 $\text{м}^2/\text{г}$) (табл. 1). В ряду от $0,5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ до $5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ уменьшаются размер кристаллитов (от 21 до 11 нм), средний радиус (от 14,3 до 8,5 нм) и объем пор (от 0,05 до 0,02 $\text{м}^2/\text{г}$). Межплоскостное расстояние в модифицированных порошках составляет 0,324—0,325 нм (табл. 1). Исследование полученных при 20 °С изотерм сорбции-десорбции азота для образцов $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ показало наличие петли гистерезиса во всех случаях, что свидетельствует о мезопористой структуре порошков [9]. Изотермы соответствуют типу IV классификации ИЮПАК для мезопористых материалов с H1-типом петли гистерезиса. В спектрах поглощения модифицированных образцов появляется полоса поглощения в видимой области спектра (рис. 1, *b*). Край поглощения в ряду от $0,1\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ до $2\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ смещается от 423 до 450 нм.

В колебательных спектрах образцов чистого и модифицированного рутила наблюдается широкая полоса поглощения в области 3200—3500 см^{-1} , которая приписывается валентным колебаниям N—N и O—H (адсорбированная вода) [10] (рис. 1, *b*). Полоса при 3300 см^{-1} приписывается валентным колебаниям связей в кристаллизационной воде. Кроме того, имеется полоса поглощения при 1628 см^{-1} , которая относится к деформационным связям в сорбированной воде, интенсивность которой уменьшается с увеличением количества модификатора до полного исчезновения в образце $5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. Это может быть связано с заменой сорбированной воды на поверхности TiO_2 на C_3N_4 . Также наблюдаются полосы поглощения свободных OH-групп при 3690 см^{-1} и связанных OH-групп при 3409 см^{-1} , которые также исчезают с увеличением количества модификатора в образцах. В случае модифицированных образцов наблюдается полоса поглощения при 2340 см^{-1} , что соответствует углекислому газу, физически сорбированному на поверхности [11]. В спектрах модифицированных образцов появляются

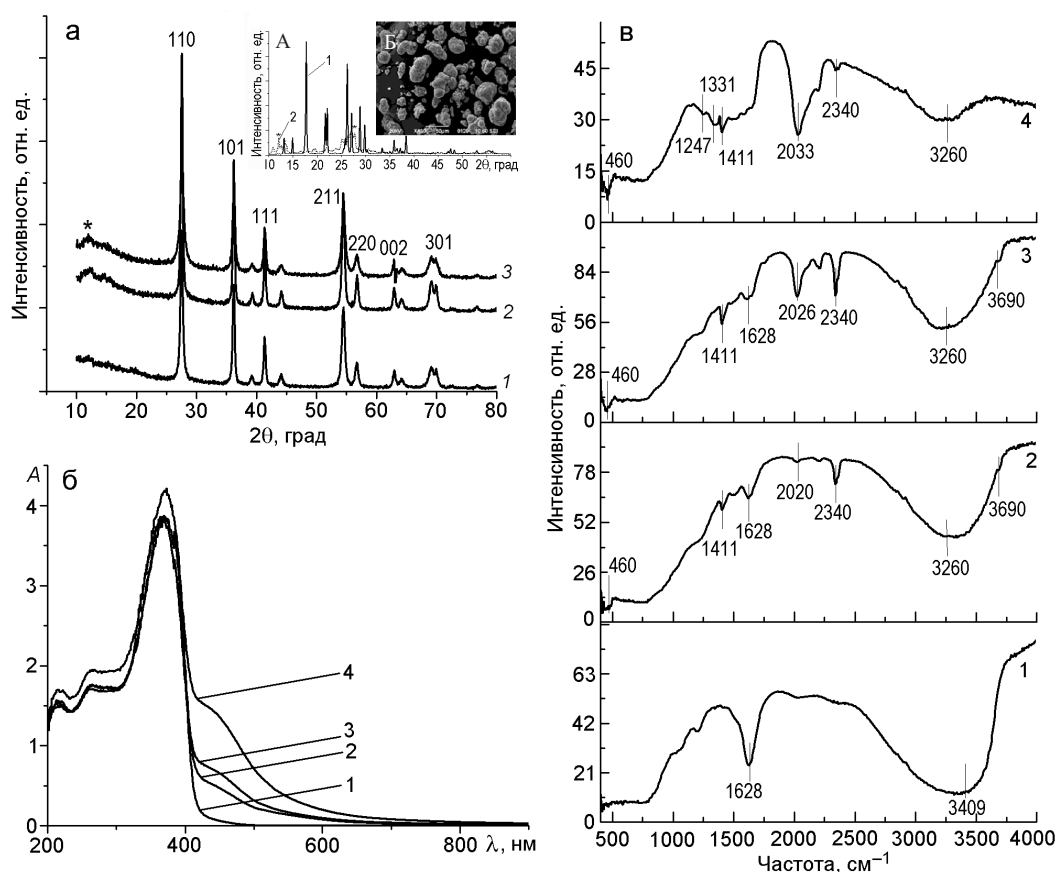


Рис. 1. *a* — Дифрактограммы образцов $0,1\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (1), $2\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (2) и $5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (3) (вставка А: 1 — дифрактограмма меламина; 2 — дифрактограмма меламина после обработки; вставка Б: СЭМ-снимок образца $5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$); *б* — спектры поглощения порошков $0,1\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (1), $0,5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (2), $1\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (3) и $2\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (4); *в* — ИК-спектры образцов TiO_2 (1), $0,5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (2), $2\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (3) и $5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (4).

полосы с максимумом при 1411 см^{-1} , а для образца с наибольшим количеством модификатора — 1247 и 1331 см^{-1} , которые характерны для С—N-связей [12]. Также появляются и становятся более интенсивными с увеличением количества C_3N_4 пики при 460 см^{-1} (соответствуют связям Ti—N [13]) и новый пик в области $2020\text{—}2033\text{ см}^{-1}$, который может указывать на связь диоксида титана с С и N. Подобный слабый пик при 2050 см^{-1} в случае анатаза, модифицированного C_3N_4 , наблюдали авторы работы [14].

Во всех исследованных реакциях в отличие от чистого рутила и C_3N_4 модифицированный рутил проявил более высокую фотокаталитическую активность как при видимом, так и УФ-облучении. Так, чистый C_3N_4 может генерировать пару электрон — дырка при видимом и УФ-облучении, а в модифицированных образцах фотогенерированные электроны зоны проводимости C_3N_4 могут непосредственно передаваться в зону проводимости рутила или непосредственно на сорбированные молекулы субстрата, таким образом уменьшая рекомбинацию

пары электрон — дырка и повышая фотокаталитическую активность модифицированных образцов [3, 4]. Это подтверждается тем, что для всех исследованных систем наблюдается связь между количеством сорбированного вещества на поверхности фотокатализатора и его фотокаталитической активностью (табл. 2), т. е. фотокаталитическому превращению в первую очередь подвергаются сорбированные молекулы субстратов. Повышение фотокаталитической активности модифицированного рутила также может быть связано с тем, что дырки с валентной зоны C_3N_4 могут мигрировать на поверхность фотокатализатора, увеличивая его окислительную способность по отношению к молекулам органических красителей [5].

Фотокаталитическая активность исследованных порошков зависит от количества C_3N_4 в образце. Так, наибольшей активностью во всех случаях обладал образец, содержащий $0,5\%$ C_3N_4 . Дальнейшее повышение количества модификатора в рутите приводило к уменьшению активности, что может быть

Таблица 1

Характеристики образцов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V , см ³ /г	R , нм	d , нм (индекс Миллера, hkl)	D_{hkl} , нм (индекс Миллера, hkl)
TiO ₂	9,7	0,05	10,8	0,324 (110)	14 (110)
0,1C ₃ N ₄ /TiO ₂	8,4	0,03	8,2	0,324 (110)	15 (110)
0,5C ₃ N ₄ /TiO ₂	6,4	0,05	14,3	0,324 (110)	21 (110)
1C ₃ N ₄ /TiO ₂	7,3	0,04	12,0	0,325 (110)	17 (110)
2C ₃ N ₄ /TiO ₂	7,4	0,04	10,9	0,325 (110)	16 (110)
5C ₃ N ₄ /TiO ₂	4,3	0,02	8,5	0,324 (110)	11 (110)

Таблица 2

Фотокаталитическая активность полученных материалов в реакциях деструкции красителей при видимом и УФ-облучении ($k_d \cdot 10^{-5}$, с⁻¹) и количество адсорбированного субстрата в системе (a , %)

Образец	СФ			РД		
	a , %	УФ	ВС	a , %	УФ	ВС
Без фотокатализатора	—	0,21	—	—	0,17	—
C ₃ N ₄	27,7	1,52	1,68	8,4	3,0	3,46
TiO ₂	11,4	1,35	—	—	1,53	—
0,1C ₃ N ₄ /TiO ₂	9,5	1,62	0,69	5,4	4,94	1,39
0,5C ₃ N ₄ /TiO ₂	12,8	6,95	2,19	6,7	11,40	8,92
1C ₃ N ₄ /TiO ₂	12,8	6,16	1,94	3,7	5,01	5,45
2C ₃ N ₄ /TiO ₂	9,2	5,50	1,64	4,3	4,40	4,52
5C ₃ N ₄ /TiO ₂	3,6	3,95	1,47	4,6	3,24	1,02

связано с блокировкой активных центров поверхности фотокатализатора и повышением скорости рекомбинации пары электрон — дырка, а также с уменьшением количества ОН-групп на поверхности образцов (рис. 1, в), принимающих участие в процессе фотокатализа.

При увеличении количества фотокатализатора от 0,5 до 4 г/л наблюдается повышение скорости деструкции СФ и РД при УФ-облучении в 5,5 и 5,7 раз соответственно (рис. 2, а, в). Дальнейшее увеличение концентрации фотокатализатора до 8 г/л приводит к уменьшению скорости исследуемых реакций в 3,6 (СФ) и 1,2 раза (РД) (рис. 2, а, в), что может быть связано с рассеиванием света и сужением реакционного пространства за счет увеличения оптической плотности раствора [15]. Аналогичные

данные получены при облучении видимым светом. Таким образом, оптимальное количество фотокатализатора для исследуемых систем составляет 4 г/л.

Повышение pH суспензий от 2 до 6 сопровождается увеличением скорости деструкции красителей в 2,2 раза для РД и в 6 раз для СФ (рис. 2, б, г). При дальнейшем изменении pH от 6 до 10 наблюдается уменьшение активности фотокатализаторов в обеих реакциях в 2,8 (РД) и 1,8 раза (СФ). Известно, что величина pH определяет поверхностный заряд частиц катализатора, т. е. при изменении pH меняется сорбция красителя и, соответственно, скорость реакции. Изоэлектрическая точка диоксида титана находится в пределах pH от 4 до 6, где положительный заряд поверхности ниже pH 4, а отрицательный — выше pH 6. Таким образом, катион-

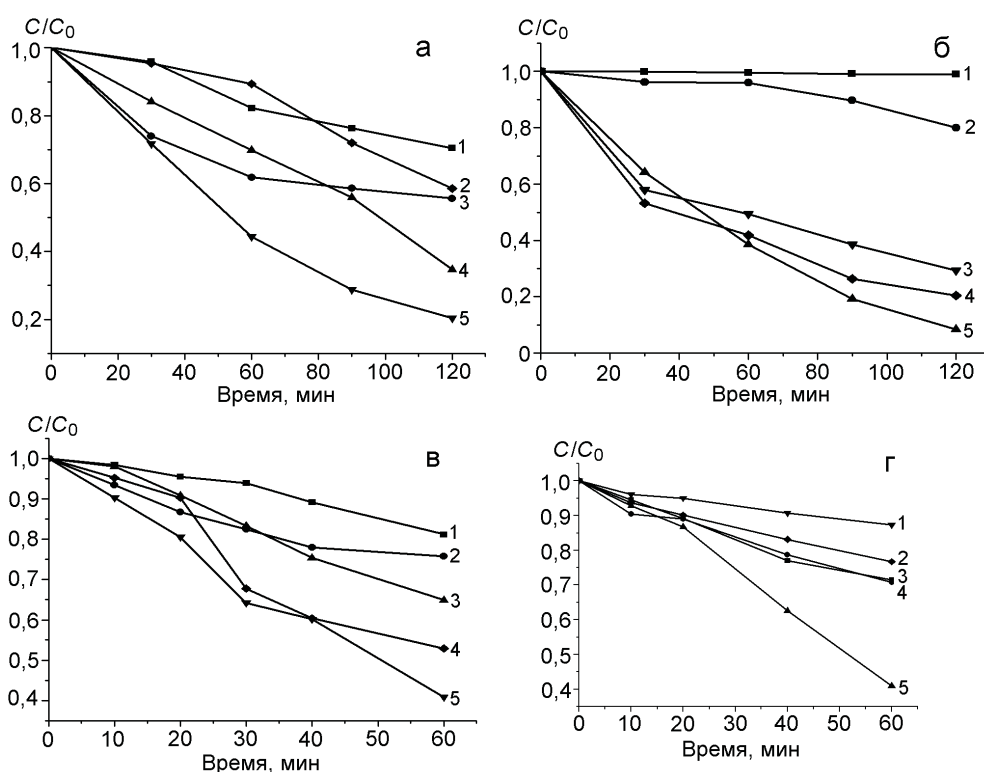


Рис. 2. Кинетика деструкции СФ при концентрациях $0,5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 0,5 г/л (1), 8 г/л (2), 1 г/л (3), 2 г/л (4) и 4 г/л (5) (а) и рН суспензии ~2 (1), ~4 (2), ~8 (3), ~10 (4) и ~6 (5) (б) и РД при концентрациях $0,5\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 0,5 г/л (1), 1 г/л (2), 2 г/л (3), 8 г/л (4) и 4 г/л (5) (в) и рН суспензии ~8 (1), ~10 (2), ~2 (3), ~4 (4) и ~6 (5) (г).

ные красители лучше аккумулируются на отрицательных центрах фотокатализатора. Оптимальное значение рН для изученных систем находится в пределах 5,6—6,2. После пяти циклов использования 0,5 % C_3N_4 его активность уменьшилась на 10 %, это может быть также связано с потерями фотокатализатора во время эксперимента.

Таким образом, полученные модифицированные материалы проявили повышенную фотокаталитическую активность по сравнению с чистым рутилом и нитридом углерода при видимом и УФ-облучении по отношению к красителям и могут быть использованы в экологическом фотокатализе для очистки промышленных стоков от различных загрязнителей.

Литература

1. Vo V., Nguyen V. K., Nguyen T. V. N. et al. // J. Electron. Mater. — 2016. — **45**. — P. 2334—2340.
2. Fagan R., McCormack D., Hinder S. J., Pillai S. C. // Materials. — 2016. — **9**, N 4. — P. 286.
3. Boonprakob N., Wetchakun N., Phanichphant S. et al. // J. Colloid and Interface Sci. — 2014. — **417**. — P. 402—409.
4. Wang J., Huang J., Xie H., Qu A. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2014. — **39**. — P. 6354—6363.
5. Wang H., Li J., Ma C. et al. // Appl. Surface Sci. — 2015. — **329**. — P. 17—22.
6. Hao R., Wang G., Tang H. et al. // Appl. Catal. B. — 2016. — **187**. — P. 47—58.
7. Wang X. C., Blechert S., Antonietti M. // ACS Catal. — 2012. — **2**, N 8. — P. 1596—1606.
8. Шимановская В. В., Стрелко В. В., Торчун Н. М. // Укр. хим. журн. — 1990. — **56**, № 12. — С. 1255—1257.
9. Lowell S., Shields J. E. Powder surface area and porosity. — London : Chapman & Hall, 1998.
10. Liu L., Ma D., Zheng H. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2008. — **110**. — P. 216—222.
11. Bender E. T., Katta P., Lotus A. et al. // Chem. Phys. Lett. — 2006. — **423**. — P. 302—305.
12. Yan S. C., Li Z. S., Zou Z. G. // Langmuir. — 2009. — **25**. — P. 10397—10401.
13. Lee M. K., Kang H. S., Kim W. W. et al. // J. Mater. Res. — 1997. — **12**, N 9. — P. 2393—2400.
14. Yao P., Zhong S., Shen Z. // Int. J. Photoenergy. — 2015. — **2015**. — 605690. doi:10.1155/2015/605690.
15. Капинус Е. И., Викторова Т. И., Халявка Т. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 2009. — **45**, № 2. — С. 104—107. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 2. — P. 114—117 (Engl. Transl.)].

Поступила в редакцию 23 июня 2016 г.
В окончательном варианте 25 июля 2016 г.

Фотокаталітична деструкція сафраніну Т і родаміну на наночастинках рутилу, модифікованого C_3N_4

Т. О. Халявка, С. В. Камишан, А. О. Лисенко, В. А. Трихлеб

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна. E-mail: takhalyavka@ukr.net

Одержано мезопоруваті зразки рутилу з розміром частинок від 14 до 21 нм, модифікованого C_3N_4 , які характеризуються наявністю смуги поглинання у видимій області та підвищеною фотокаталітичною активністю в реакціях деструкції сафраніну Т і родаміну при дії видимого та УФ-світла. Досліджено вплив рН середовища, вмісту C_3N_4 у фотокаталізаторі та концентрації останнього на швидкість реакцій деструкції барвників.

Ключові слова: рутил, нітрид вуглецю, меламін, фотокаталіз.

Photocatalytic Degradation of Safranin T and Rhodamin on Rutile Nanoparticles Modified by C_3N_4

T. A. Khalyavka, S. V. Camyshan, A. A. Lysenko, V. A. Trikhleb

Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Generala Naumova, 13, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: takhalyavka@ukr.net

Mesoporous samples of rutile with particle size from 14 to 21 nm modified by C_3N_4 which are characterized by the presence of absorption band in visible region and improved photocatalytic activity to degradation reactions of Safranin T and Rhodamin in the visible and UV irradiation were obtained. The influence of pH, C_3N_4 content in the photocatalyst, and concentration of the latter on the reaction rate of dyes degradation were investigated.

Key words: rutile, carbon nitride, melamine, photocatalysis.