

Фотокаталитическое разложение растворов метилового оранжевого на поверхности нанопористых слоев меди, серебра и их йодидов

© П.А. Безруков¹, А.В. Нащекин², А.И. Сидоров¹, Н.В. Никоноров¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: pawqa1@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

В окончательной редакции 29.12.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

Исследована эффективность фотокаталитического разложения растворов метилового оранжевого (МО) на поверхности нанопористых слоев меди, серебра и их йодидов. Показано, что нанопористые слои на металлических подложках поглощают излучение в УФ и видимой областях спектра. Установлено, что на поверхности наноструктур металл-полупроводник Ag–AgI и Cu–CuI под действием УФ и видимого излучения разлагается молекула МО, а прозрачность раствора МО увеличивается.

Ключевые слова: нанопористый слой, наноструктура металл–полупроводник, метиловый оранжевый, разложение, фотокатализ.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55011.16-23

Введение

Фотокаталитическое разложение воды является перспективным способом использования солнечной энергии. При разложении воды под действием солнечного света образуются газообразные формы водорода и кислорода. Кислород активно используется в промышленности: химической, стекольной, пищевой, а водород — в качестве водородного топлива для снижения „транспортного углеродного следа“ [1–3]. Водородные топливные элементы обладают более высоким значением КПД в сравнении с элементами альтернативных источников энергии: солнечных и ветряных [4–6]. При производстве водорода важным экологическим преимуществом фотокаталитического разложения воды является исключение образования сопутствующих, кроме кислорода, газов. Таким образом, получаемый водород считается „зеленым“ [7]. Фармацевтическая, текстильная, бумажная промышленности сбрасывают крашенные сточные воды, что приводит к значительным экологическим загрязнениям. Вредные для организма и окружающей среды примеси разрушаются высокоактивными гидроксогруппами, которые могут быть получены на одном из этапов фотокаталитического разложения воды. [8].

Ключевым элементом конструкции устройств разложения воды под действием солнечного света является фотокатод, который поглощает энергию фотонов и обеспечивает транспорт электронов в электролит. Традиционно фотокатоды изготавливают из серебра, золота и меди — материалов с высокой электропроводностью. Полупроводниковые фотокатализаторы широко используются для генерации водорода и кислорода: ZrO₂, ZnO,

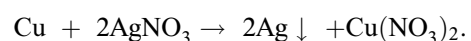
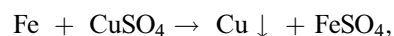
WO₃, TiO₂, AgHal, CuHal₂ [9–12]. Эффективность их работы зависит не только от материала фотокатода, но и от морфологии его поверхности. Нанопористые материалы обладают высоким соотношением площади рабочей поверхности к объему, а следовательно, их использование в качестве фотокатодов увеличивает эффективность разложения воды, что определяет их большой потенциал для проведения фотокаталитических процессов. С другой стороны, механизм работы нанопористых проводниковых материалов изучен не до конца, в литературе можно найти лишь малое число исследований эффективности нанопористых пленок [13].

Целью настоящей работы было изучение способности фотокатализаторов - тонких нанопористых слоев меди, серебра и их йодидов — обесцвечивать водные растворы красителей метилового оранжевого (МО) и метиленового голубого под действием излучения в УФ и видимой областях спектра.

Методология и материалы

Синтез нанопористых пленок меди, серебра и их йодидов

Тонкие нанопористые серебряные и медные пленки синтезировали по реакции замещения из водных растворов азотнокислого серебра (37.5 г/л) и сернокислой меди (50 г/л) на обезжиренных в спирте и высушенных подложках из меди и железа соответственно [14]:



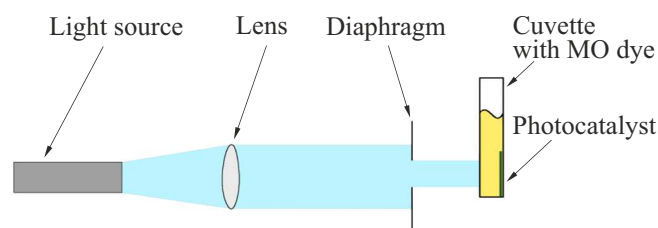


Рис. 1. Принципиальная схема элементов системы облучения.

Такой способ получения тонких нанопористых медных и серебряных пленок отличается высокой скоростью синтеза, доступностью необходимых материалов и возможностью масштабирования размеров синтезируемых фотокатализаторов. Йодирование нанопористых слоев меди и серебра проводилось в течение 10 min в парах йода при комнатной температуре.

Приготовление растворов красителей

МО растворяли с концентрацией 10 mg/l в дистиллированной воде.

Исследования нанопористых пленок

Анализ морфологии поверхности образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM 7001F (Jeol, Япония). Спектры диффузного отражения тонких пленок серебра и меди измерялись с помощью спектрофотометра Lambda 900 (PerkinElmer, США). Спектры оптической плотности растворов красителей измерялись на спектрофотометре Lambda 650 (PerkinElmer, США). Фотокаталитическую активность образцов оценивали по деградации красителей при облучении ртутным волоконным источником Exfo Novacure 2100 (Artisan, США) в спектральном диапазоне 320–500 nm. Плотность мощности излучения источника, дошедшего до образцов, составила 30 mW/cm².

Исследование эффективности обесцвечивания растворов красителей

Образцы синтезированных нанопористых медных и серебряных пленок выдерживали в темноте в течение 30 min в растворе красителя для установления равновесия процессов адсорбции-десорбции на поверхности образцов.

Облучение раствора красителя видимым и УФ излучением в присутствии/отсутствии фотокатализаторов проводилось с периодическими измерениями (каждые 10 min) температуры, объема раствора красителя, оптических характеристик в спектральном диапазоне 300–600 nm.

На рис. 1 представлена принципиальная схема элементов системы облучения. Собирающая линза расположена на фокусном расстоянии от источника излучения для коллимирования пучка. Диафрагма имеет диаметр 2 mm. Плотность мощности, попадающая на образец, может регулироваться расстоянием между кюветой и источником излучения. При уменьшении этого расстояния раствор нагревается. Следовательно, испаряется вода, что увеличивает концентрацию красителя и вносит погрешности в результаты [12]. Взаимное расположение элементов (рис. 1) предотвратило испарение воды. Образец облучался при комнатной температуре 21°C плотностью мощности 30 mW/cm². Изменение температуры раствора не превышало 2°C. Фокусное расстояние линзы составляет 80 mm. Расстояние между диафрагмой и образцом в кювете 28 mm.

Величина деградации красителя C/C_0 рассчитана как отношение значений оптической плотности красителя с концентрацией C в конкретный момент времени к плотности красителя с начальной концентрацией C_0 на длине волны 465 nm.

Фотокаталитическая эффективность D рассчитывается по формуле

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\%.$$

Кинетика реакции нулевого, первого и второго порядков использовалась для изучения деградации МО на поверхности фотокатализаторов. Индивидуальные уравнения представлены следующими формулами [15]:

кинетика реакции нулевого порядка k_0 :

$$\frac{dC}{dt} = -k_0, \quad (1)$$

кинетика реакции первого порядка k_1 :

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C, \quad (2)$$

кинетика реакции второго порядка k_2 :

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2, \quad (3)$$

где C — концентрация МО в момент времени t ; k_0 , k_1 , k_2 — кажущиеся константы скорости кинетики реакций нулевого, первого и второго порядков соответственно.

После интегрирования и регрессионного анализа, основанного на кинетике реакции нулевого, первого и второго порядков разложения МО на поверхности фотокатализаторов, определены коэффициенты регрессии R^2 . R^2 — величина достоверности аппроксимации линейной трендовой линии изменения концентрации МО от времени облучения [15].

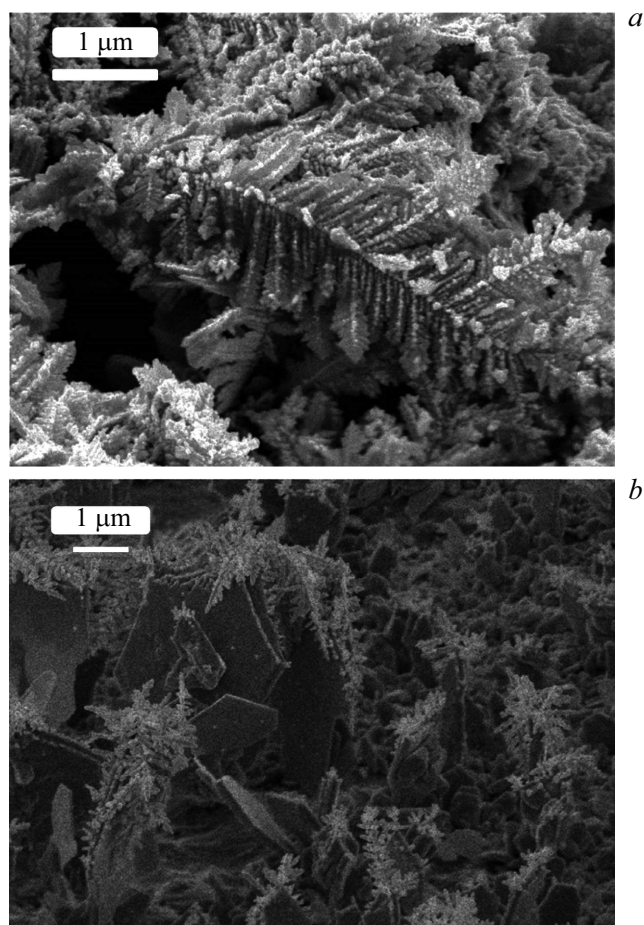


Рис. 2. СЭМ-изображения нанопористых слоев: (а) меди, продолжительность реакции 4 s, (b) серебра, продолжительность реакции 4 s.

Результаты и обсуждение

Исследование образцов тонких серебряных и медных нанопористых пленок

Синтезированный нанопористый слой меди (рис. 2, а) состоит из микродендритов размерами до $5\ \mu\text{m}$, на которых образовались дендритоподобные наросты размерами до $400\ \text{nm}$. Нанопористый слой серебра (рис. 2, б) состоит из пластинок гексагональной формы размерами до $2\ \mu\text{m}$. Также присутствуют микро- и нанодендриты размерами $3\ \mu\text{m}$ и $100\ \text{nm}$ соответственно.

В парах йода при комнатной температуре в течение 10 min нанопористый слой металла частично переходит в йодид металла. Цвет образца изменялся от серовато-белого (серебряный нанопористый слой) до желтовато-белого и от темно-коричневого (медный нанопористый слой) до желтовато-коричневого. Частичное йодирование приводит к синтезу наноструктурированного композита типа металл-полупроводник: Ag–AgI и Cu–CuI. Сформированные на поверхности полупроводника электронно-дырочные пары участвуют в реакции разложения красителя.

Диффузное отражение (рис. 3) серебряного нанопористого слоя ниже, чем отражение нанопористого слоя меди. На поверхности серебряного нанопористого слоя поглощается большее количество фотонов, чем на поверхности нанопористого слоя меди.

Исследование эффективности обесцвечивания растворов красителей

На рис. 4 показаны спектры оптической плотности раствора МО при облучении в присутствии композита Cu–CuI. Присутствие в растворе молекул красителя МО характеризуется наличием азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$) в структуре молекулы с максимумом поглощения в диапазоне длин волн $460\text{--}465\ \text{nm}$. Под действием излучения пик поглощения при $464\ \text{nm}$ постепенно уменьшается по мере увеличения времени облучения, что свидетельствует

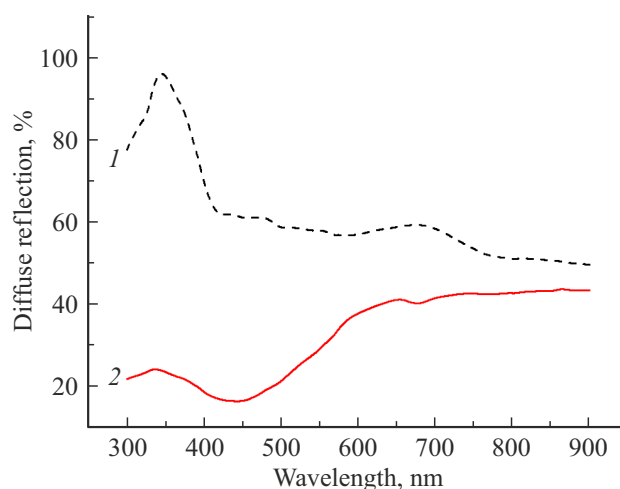


Рис. 3. Диффузное отражение нанопористых слоев меди (1) и серебра (2).

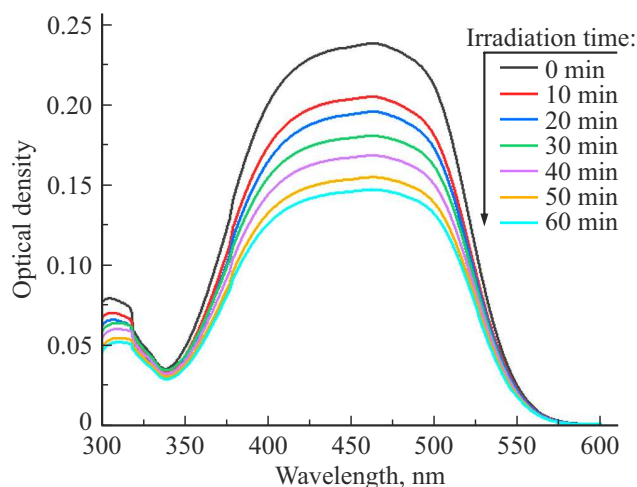


Рис. 4. Спектры поглощения раствора МО после облучения УФ и видимым спектром излучения в присутствии композита Cu–CuI.

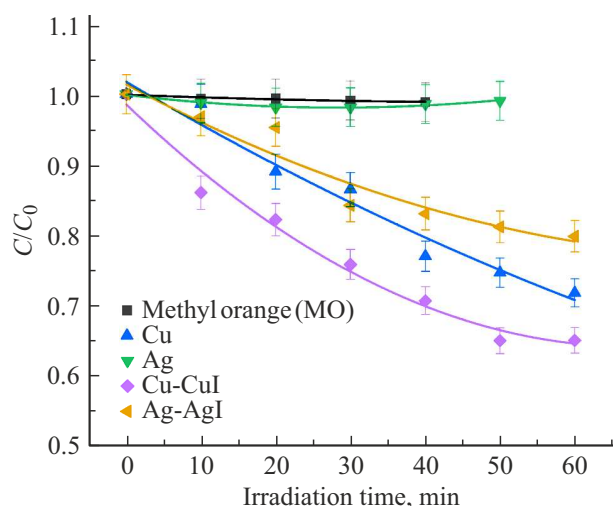


Рис. 5. Зависимость концентрации МО в водном растворе от времени облучения.

Таблица 1. Фотокаталитическая эффективность D разложения МО на поверхности нанопористых пленок катализаторов за 60 min

Фотокатализатор	D , %
Ag	1
Cu	28
Ag–AgI	20
Cu–CuI	35

о разложении молекулы МО и образовании простых соединений с аминогруппами.

Заметной фотодеградации МО без фотокатализаторов и на поверхности нанопористых слоев серебра не происходит под действием облучения с плотностью мощности 30 mW/cm^2 (рис. 5). Нанопористые слои композитов металл-полупроводник проявляют более высокую фотокаталитическую активность, чем нанопористые слои серебра и меди, и обесцвечивают $20 \pm 0.6\%$ (AgI) и $35 \pm 0.9\%$ (CuI) красителя МО за 60 min соответственно. Доверительная погрешность составила 2.8% (табл. 1). На поверхности фотокатализатора образуются электронно-дырочные пары. Сформированные электроны удаляются от границы раздела Ag–AgI и Cu–CuI и захватываются O_2 в растворе с образованием супероксидных анион-радикалов O_2^- . А дырки на поверхности AgI и CuI участвуют в реакции разложения молекулы МО на простые соединения с аминогруппами (схема).

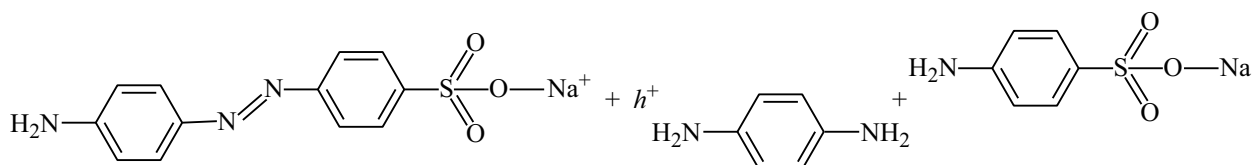


Схема. Взаимодействие молекулы МО с дыркой с образованием простых аминокислотных соединений.

Таблица 2. Регрессионные коэффициенты кинетики реакции фотокаталитического разложения МО от времени облучения

Порядок кинетики реакции	Интегрированное уравнение кинетики	R^2 (Cu–CuI)	R^2 (Ag–AgI)
Нулевой	$C(t), \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.9592	0.9113
Первый	$\text{Ln}(C/C_0)(t)$	0.9812	0.9159
Второй	$1/C(t), \text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.9914	0.9202

Возникающие анион-радикалы O_2^- также участвуют в реакции разрушения молекулы красителя и обесцвечивания раствора МО [16–18]. Поверхность композита Cu–CuI состоит из частично йодированных микро- и нанодендритов (рис. 2, a). Поверхность нанопористого слоя Ag–AgI состоит из нанодендритов и многогранников серебра (рис. 2, b). Острые края многогранников йодируются в первую очередь, поэтому основной массив — серебряные пластины. На поверхности нанопористого слоя композита Cu–CuI находится большее количество реакционных центров ввиду более развитой поверхности композита металл-полупроводник, поэтому фотокаталитическая эффективность разложения красителей в присутствии йодида меди выше в сравнении с йодидом серебра.

Регрессионный коэффициент R^2 (табл. 2) кинетики реакции второго порядка составляет 0.9914 (для композита Cu–CuI) и 0.9202 (для композита Ag–AgI), что превышает соответствующие регрессионные коэффициенты R_2 кинетики реакций нулевого и первого порядков. Реакция разложения МО на поверхности фотокатализаторов протекает по уравнению второго порядка, которое описывает протекание процессов адсорбции в системах газ/твердое тело и раствор/твердое тело [19].

Выводы

Показано, что наноструктурированные пленки серебра не эффективны для разложения молекул красителей, а значит, и для разложения загрязнений сточных вод. Нанопористые пленки меди и композитов Cu–CuI и Ag–AgI более пригодны для обеззараживания сточных вод даже при малой мощности источника облучения. Наноструктурированные композиты Cu–CuI и Ag–AgI разлагают МО и обесцвечивают растворы на $35 \pm 0.9\%$ и $20 \pm 0.6\%$ за 60 min соответственно.

Установлено, что трансформация нанопористого слоя металла до композита типа металл-полупроводник (Ag–AgI и Cu–CuI) увеличивает фотокаталитическую активность разложения МО. Для композита Ag–AgI увеличение фотокаталитической эффективности составляет более 20 раз. Для композита Cu–CuI увеличение составило 1.25 раз.

Результаты показали, что кинетика деградации МО на поверхности композитов Cu–CuI и Ag–AgI соответствует кинетике второго порядка.

Благодарности

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00559.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Markgraf, M. Horenz, T. Schmiel, W. Jehle, J. Lucas, N. Henn. *J. Power Sources*, **201**, 236 (2012). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.118
- [2] K. Maeda. *J. Photochem. Photobiol. C.*, **12**, 237 (2011). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001
- [3] Y. Wang, D. He, D. Wang. *J. Photochem. Photobiol. C.*, **40**, 117 (2019). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001
- [4] M. Mitra. *Electr. Eng. Op. Acs. Open J.*, **1** (1), 1 (2019). DOI: 10.5281/zenodo.2616442
- [5] P.P. Kundu, K. Dutta. *Compendium of Hydrogen Energy* (Woodhead Publishing, Oxford, 2016), 4. DOI: 10.1016/B978-1-78242-364-5.00006-3
- [6] Z. Zhang, F. Li, H. Feng, C. Ma, X. Hou. In: *E3S Web Conf* **118**, 01058 (2019). DOI: 10.1051/e3sconf/201911801058
- [7] М.Х. Сосна, М.В. Крючков., М.В. Масленникова, М.В. Пустовалов. *НефтеГазоХимия*, **3** (4), 21 (2020). DOI: 10.24412/2310-8266-2020-3-4-21-23
- [8] Y. Ahmed, Z. Yaakob, P. Akhtar. *Catal. Sci. Technol.*, **6** (4), 1222 (2016). DOI: 10.1039/c5cy01494h
- [9] X. Fu, H. Chang, Z. Shang, P. Liu, J. Liu, H. Luo. *Chem. Eng. J.*, **381**, 122001 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2019.122001
- [10] L. Wang, W. Si, X. Hou, M. Wang, X. Liu, Y. Ye, F. Hou, J. Liang. *Sust. Mater. Technol.*, **25**, e00209 (2020). DOI: 10.1016/j.susmat.2020.e00209
- [11] Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, S.B. Cronin. *Nano Lett.*, **11** (3), 1111 (2011). DOI: 10.1021/nl104005n
- [12] Q. Hu, L. Baoshun, Z. Zhang, M. Song, X. Zhao. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, **25** (2), 210 (2010). DOI: 10.1007/s11595-010-2210-5
- [13] M. Graf, D. J alas, J. Weissmuller, A.Y. Petrov, M. Eich. *ACS Catal.*, **9** (4), 3366 (2019). DOI: 10.1021/acscatal.9b00384
- [14] П.А. Безруков, А.В. Нащекин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров. *Науч.-Техн. Вестник Информ. Техн., Мех. и Опт.*, **21** (4), 457 (2021). DOI: 10.17586/2226-1494-2021-21-4-457-462
- [15] N. Youssef, S. Shaban, F. Ibrahim, A. Mahmoud. *Egypt. J. Petroleum*, **25** (3), 317 (2016). DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.07.017
- [16] J. Xiong, Z. Li, S. Zhang, L. Wang, S. Dou. *ACS Appl. Mater Interfaces*, **6** (18), 15716 (2014). DOI: 10.1021/am502516s
- [17] P. Wang, B. Huang, Q. Zhang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, J. Zhan, J. Yu, H. Liu, Z. Lou. *Chem. Eur. J.*, **16**, 10042 (2010). DOI: 10.1002/chem.200903361
- [18] J. Jiang, L. Zhang. *Chem. Eur. J.*, **17**, 3710 (2011). DOI: 10.1002/chem.201002951
- [19] Y-S. Ho, J. Hazard. Mat., **136** (3), 681 (2006). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043