

06.1

Гетероструктурные AgCl/h-BN-наноматериалы с высокой сорбционной способностью и фотокаталитической активностью

© А.С. Конопацкий, Д.В. Попова, В.В. Калинина, Д.В. Лейбо, А.Т. Матвеев, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: konopatskiy@isis.ru

Поступило в Редакцию 7 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 3 июня 2021 г.

Принято к публикации 2 июля 2021 г.

Изучены фотокаталитическая активность и сорбционная способность микронных порошков *h*-BN и гетерогенных структур AgCl/*h*-BN, полученных полиольным методом. Химический и фазовый состав, а также микроструктура поверхности изучены методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Продемонстрированы высокая фотокаталитическая активность и сорбционная способность гетерогенных структур AgCl/h-BN в реакции разложения органического красителя метиленового синего под ультрафиолетовым облучением.

Ключевые слова: гетерогенные материалы, фотокатализ, гексагональный нитрид бора, хлорид серебра.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.19.51515.18813

Загрязнение природных вод тяжелыми металлами, промышленными красителями и различными органическими соединениями является одной из наиболее острых экологических проблем современности [1]. В свою очередь это ведет к пагубным последствиям для здоровья человека: развитию неврологических, сердечно-сосудистых и кишечных заболеваний [2]. В связи с этим актуальной научной задачей является поиск новых эффективных фотокаталитических систем для очистки сточных вод. При разработке новых фотокатализаторов удобно использовать сравнительно простой, но в то же время имеющий большую практическую значимость процесс разложения органических красителей в водных растворах. Гетерогенные структуры, состоящие из соединений переходных металлов и новых типов двумерных подложек, таких как графен, дисульфид молибдена, максены (MXenes) и гексагональный нитрид бора, привлекают в последние годы все большее внимание [3,4]. Нанокompозит, состоящий из TiO₂ и графена/оксида графена, показывает выраженные фотокаталитические свойства за счет высокой пористости и соответственно возросшей сорбционной способности материала [5]. Показано, что система MoS₂/ZnO является перспективным фотокатализатором для очистки водных растворов от органических красителей и тяжелых металлов за счет более эффективного разделения зарядов на границах раздела оксид цинка–дисульфид молибдена [6]. Большой интерес в качестве перспективной подложки для каталитически активных частиц вызывает гексагональный нитрид бора (*h*-BN) [7]. Показано, что гетерогенный композит *h*-BN/TiO₂, в котором TiO₂ является носителем частиц *h*-BN, проявляет выраженные фотокаталитические свойства [8]. Установлено, что небольшие добавки *h*-BN повышают стабильность и фотокаталитическую активность AgBr и AgI в реакции разложения органических

красителей [9]. Это позволяет предположить, что другие соединения серебра, в частности AgCl, могут являться перспективными компонентами в фотокаталитической системе на основе *h*-BN. Таким образом, целью настоящей работы является установление влияния наночастиц AgCl на поверхности *h*-BN на фотокаталитические свойства материала. В рамках работы были синтезированы гетерогенные материалы AgCl/h-BN, изучены их структура и фотокаталитическая активность разложения красителя метиленового синего (МВ) в водном растворе под воздействием ультрафиолетового (УФ) облучения.

Для получения гетерогенных структур AgCl/h-BN был использован модифицированный полиольный синтез [10]. Для этого 100 mg микронного порошка *h*-BN диспергировали в 50 ml полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) путем ультразвуковой обработки с погружным соноотродом в течение 3 min. В суспензии растворяли 75 mg AgNO₃ и полученную смесь обрабатывали УФ-излучением ($\lambda = 185$ nm). По окончании синтеза в среду добавляли 7 ml 0.01 M раствора HCl. Итоговый порошок получали после промывки в дистиллированной воде с использованием центрифугирования и просушивания осадка в потоке воздуха.

Изучение структуры и состава полученных материалов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (JEOL 7600F). Фазовый состав исследовался методом рентгеновского фазового анализа (РФА) (D2-Phaser, „Bruker“). Химическое состояние поверхности изучалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) (PHI5500VersaProbeII). Калибровка спектров проводилась по линии C 1s (285.0 eV).

Фотокаталитическая активность изучалась как для AgCl/h-BN, так и для чистого *h*-BN и AgCl. Для этого 50 mg фотокатализатора добавляли в 100 ml раствора

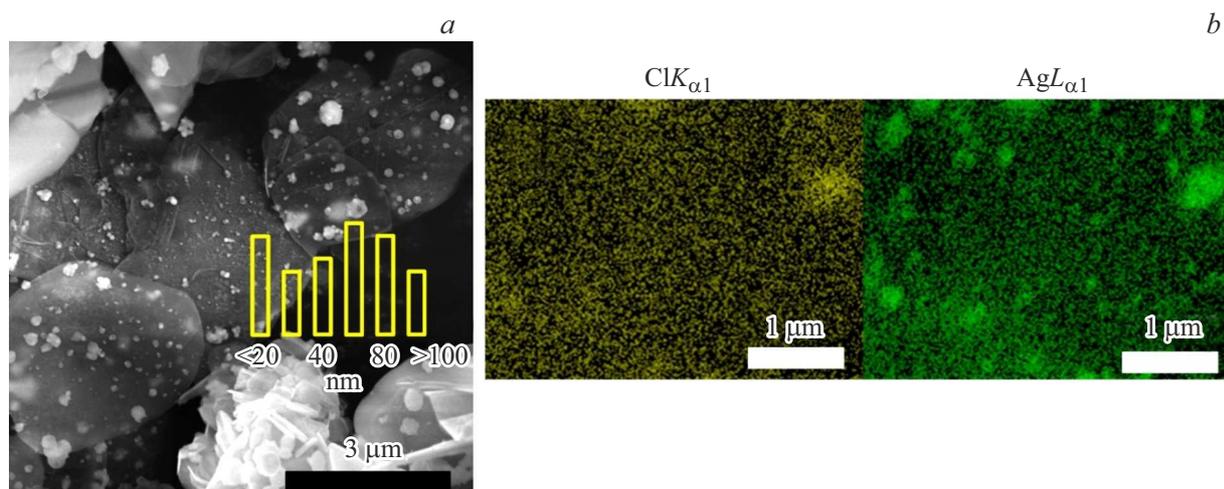


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (а) и карты распределения элементов (b) гетерогенных структур AgCl/BN.

МВ с концентрацией 4 mg/l и проводили диспергирование с помощью ультразвуковой обработки. Полученную систему в условиях постоянного перемешивания оставляли на магнитной мешалке в темноте на 120 min для установления сорбционно-десорбционного равновесия. Затем изучаемую систему обрабатывали УФ-облучением в течение 90 min. В качестве источника УФ-излучения использовали U-образную лампу длиной 190 mm и диаметром 19 mm. Мощность лампы составляла 145 W, мощность УФ-излучения — 50 W; кварцевый стакан с изучаемым раствором располагался на расстоянии 10 cm от лампы. После УФ-обработки суспензию осаждали, используя центрифугу, и раствор (без осадка) использовали в качестве образца для спектрофотометрических исследований на оптическом спектрометре (UV-VIS-NIR „ Cary-5000“, Variant). Для изучения сорбционной способности полученных материалов использовалась та же методика, но без применения УФ-облучения. По величине интенсивности поглощения (оптической плотности) судили об изменении концентрации красителя в растворе.

На рис. 1 представлены результаты СЭМ- и ЭДС-анализа полученных гетерогенных структур AgCl/BN.

Значительная доля частиц AgCl (около 90%) имеет размер менее 100 nm, однако отдельные частицы достигают размера 300 nm (рис. 1, a). Карты распределения элементов Ag и Cl (рис. 1, b) подтверждают формирование хлорида серебра. По результатам анализа методом ЭДС был установлен химический состав AgCl/BN: В — 51.1 at.%, N — 45.1 at.%, O — 2.4 at.%, Ag — 2.4 at.%, Cl — 0.4 at.%. Массовая доля AgCl в гетерогенном материале составляет порядка 8.5%. Частицы исходного порошка h-BN имеют форму пластин, толщина которых варьируется от 200 до 600 nm. Следует отметить, что в ЭДС-спектре материала присутствует небольшое количество кислорода, что указывает на формирование оксинитрида BNO на поверхности исходных пластин h-BN, при этом как до, так и после синтеза бор и азот

находятся в эквимолярном соотношении: В — 50.5 at.%, N — 45.4 at.%, O — 4.1 at.%.

Результаты РФА, а также данные о химическом состоянии поверхности приведены на рис. 2.

Согласно полученным дифрактограммам, порошок h-BN в исходном состоянии представлен только фазой гексагонального нитрида бора, отличающейся высокой степенью кристалличности, без примесей оксида В₂O₃. В результате синтеза на поверхности h-BN сформировались наночастицы AgCl; соответствующие дифракционные рефлексы обозначены на рентгенограмме образца AgCl/BN. Слабый сигнал, наблюдаемый при $2\theta = 38.1^\circ$, соответствует линии (111) металлического серебра. Можно предположить, что металлическое серебро образуется на поверхности частиц AgCl в результате их частичной деградации на свету или в результате неполной реакции серебра с соляной кислотой.

На РФС-спектрах высокого разрешения (рис. 2, b) наблюдаются сигналы при значениях энергии связи 367.9 и 374 eV, что соответствует пикам Ag 3d_{5/2} и Ag 3d_{3/2}. При аппроксимации этих пиков можно выделить следующие компоненты: Ag⁺ (367.8 и 373.8 eV), что подтверждает формирование хлорида серебра [11], а также Ag⁰ (368.4 и 374.6 eV) с гораздо меньшей интенсивностью, что хорошо согласуется с результатами РФА. Наличие третьего пика в спектрах при больших величинах энергии связи (396.5 и 375.7 eV) вызвано зарядкой образца в ходе эксперимента. В спектре хлора также можно выделить два пика: Cl 2p_{3/2} (197.0 eV) и Cl 2p_{1/2} (198.7 eV). Также по результатам РФС был определен элементный анализ поверхности материала: С — 23.5 at.%, N — 34.4 at.%, В — 32.2 at.%, O — 7.9 at.%, Ag — 1.0 at.%, Cl — 1.0 at.%, что хорошо согласуется с результатами ЭДС.

На рис. 3 показано изменение интенсивности поглощения МВ в ходе фотокаталитических испытаний.

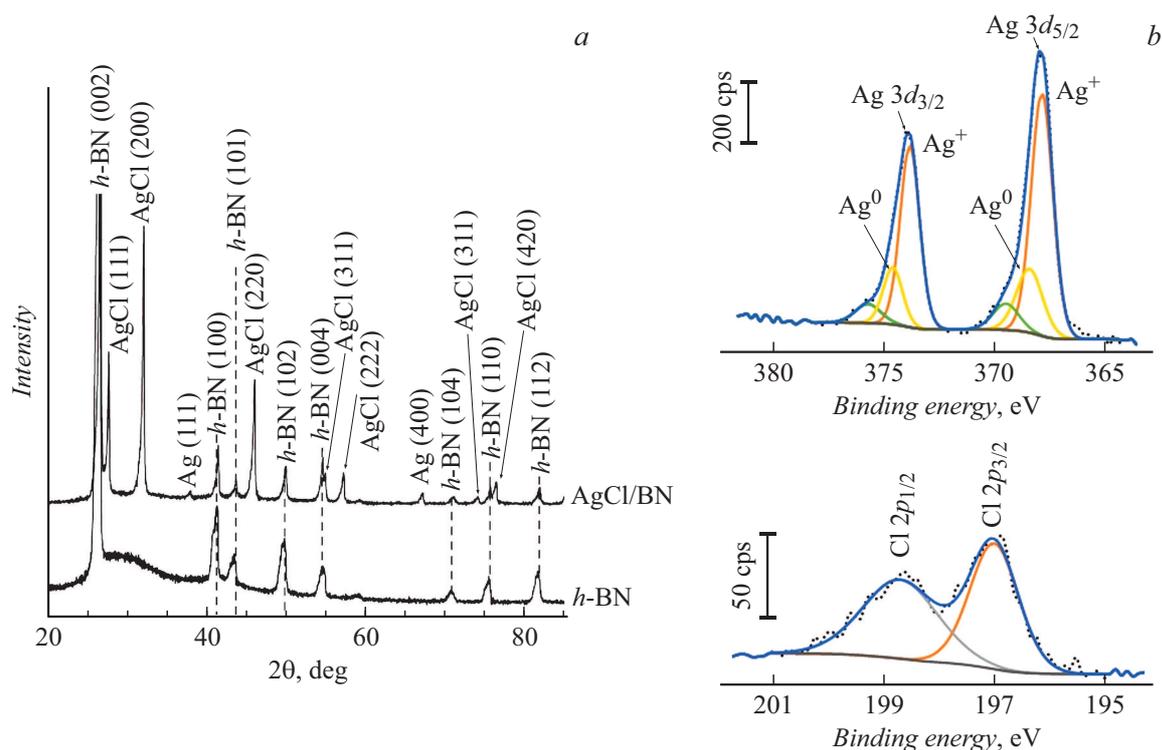


Рис. 2. Рентгеновские (а) и РФС-спектры (b) гетерогенных структур AgCl/BN и исходного порошка *h*-BN.

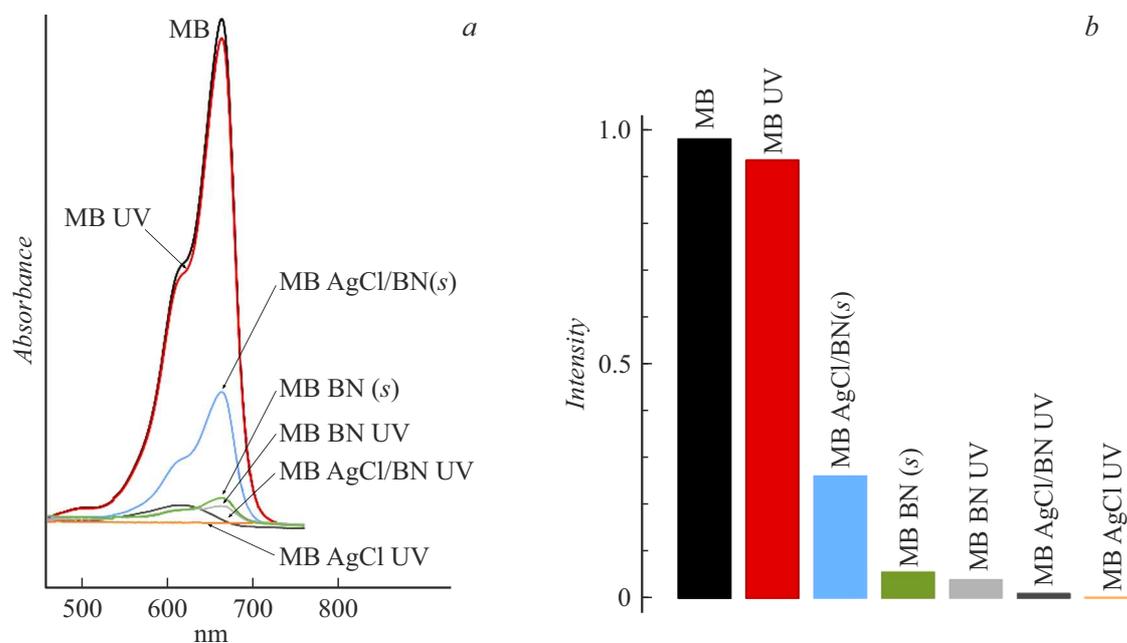


Рис. 3. Спектры поглощения MB (а) и сравнение интенсивностей поглощения образцов (b). MB — исходный раствор MB; MB UV — раствор MB после УФ-облучения; MB BN(*s*) — после выдержки в MB исходного порошка *h*-BN; MB AgCl/BN(*s*) — после выдержки в MB гетерогенных структур AgCl/BN; MB BN UV — после фотокаталитических испытаний с *h*-BN; MB AgCl/BN UV — после фотокаталитических испытаний с AgCl/BN; MB AgCl UV — после фотокаталитических испытаний с AgCl.

Исходная интенсивность красителя (МВ) была принята за единицу.

Максимум интенсивности поглощения МВ можно наблюдать на длине волны 668 nm (рис. 3, а). Под воздействием УФ-облучения оптическая плотность исходного раствора красителя незначительно падает (не более чем на 5%), что связано с частичным его разложением. Значительное снижение концентрации красителя в растворе наблюдается после выдержки в нем как чистого нитрида бора (образец МВ BN(s)), так и гетерогенных структур (МВ AgCl/BN(s)). Величина оптической плотности снижается до 27% для МВ AgCl/BN(s) и составляет менее 10% для МВ BN(s) (рис. 3, б). Наблюдаемая разница в снижении оптической плотности образцов объясняется тем, что AgCl обладает меньшей сорбционной способностью в отношении МВ по сравнению с порошком *h*-BN. Наночастицы AgCl расположены на поверхности носителя и занимают значительную ее долю, тем самым ограничивая сорбционную способность *h*-BN. Значительная сорбционная способность в отношении МВ, являющегося катионным красителем, может быть объяснена наличием на поверхности *h*-BN отрицательного заряда [12]. Высокая адсорбция может быть также объяснена циклической ароматической структурой МВ, усиливающей π -стэкинг-взаимодействие с *h*-BN. Тем не менее в результате фотокаталитических испытаний исходного *h*-BN не наблюдалось заметного дополнительного снижения оптической плотности раствора (образец МВ BN UV). Это указывает на слабую фотокаталитическую активность материала, объясняемую его широкой запрещенной зоной E_g , величина которой, по данным оптической спектроскопии, составила 5.7 eV. Для AgCl/BN E_g уменьшилась и составила 5.4 eV, что указывает на химическое взаимодействие AgCl с BN. Величина оптической плотности МВ для этого образца близка к нулю, что свидетельствует о его высокой фотокаталитической активности. Образец, состоящий только из частиц AgCl, показал полное разложение красителя, однако следует отметить, что содержание AgCl в этом образце примерно в 10 раз выше, чем в образце AgCl/BN. Это подчеркивает эффективность *h*-BN в качестве активной подложки, повышающей фотокаталитическую активность AgCl. В настоящее время механизм влияния *h*-BN на фотокаталитическую активность изучен недостаточно, однако можно предположить, что в результате химического взаимодействия AgCl и BN снижается скорость рекомбинации носителей заряда, генерируемых в ходе фотокатализа. Таким образом, можно сделать вывод, что гетерогенные материалы на основе *h*-BN являются новыми перспективными фотокатализаторами.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 20-79-10286).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Ahmad, H.R. Ghatak, S.M. Ahuja, Technol. Innov., **19**, 100893 (2020). DOI: 10.1016/j.eti.2020.100893
- [2] P.J. Landrigan, J.J. Stegeman, L.E. Fleming, D. Allemand, D.M. Anderson, L.C. Backer, F. Brucker-Davis, N. Chevalier, L. Corra, D. Czerucka, M.Y.D. Bottein, B. Demeneix, M. Depledge, D.D. Deheyn, C.J. Dorman, P. Fénichel, S. Fisher, F. Gaill, F. Galgani, W.H. Gaze, L. Giuliano, P. Grandjean, M.E. Hahn, A. Hamdoun, P. Hess, B. Judson, A. Laborde, J. McGlade, J. Mu, A. Mustapha, M. Neira, R.T. Noble, M.L. Pedrotti, C. Reddy, J. Rocklöv, U.M. Scharler, H. Shanmugam, G. Taghian, J.A.J.M. Van De Water, L. Vezzulli, P. Weihe, A. Zeka, H. Raps, P. Rampal, Ann. Glob. Heal., **86**, 151 (2020). DOI: 10.5334/aogh.2831
- [3] X. Feng, Z. Yu, Y. Sun, R. Long, M. Shan, X. Li, Y. Liu, J. Liu, Ceram. Int., **47**, 7321 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.11.151
- [4] S. Hao, X. Zhao, Q. Cheng, Y. Xing, W. Ma, X. Wang, G. Zhao, X. Xu, Front. Chem., **8**, 582146 (2020). DOI: 10.3389/fchem.2020.582146
- [5] X. Zhou, X. Zhang, Y. Wang, Z. Wu, Front. Energy Res., **8**, 1 (2021). DOI: 10.3389/fenrg.2020.612512
- [6] R. Gang, L. Xu, Y. Xia, J. Cai, L. Zhang, S. Wang, R. Li, J. Colloid Interface Sci., **579**, 853 (2020). DOI: 10.1016/j.jcis.2020.06.116
- [7] A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, Z.I. Popov, I.N. Volkov, E.V. Sukhanova, A.A. Lytkina, A.B. Yaroslavtsev, A.S. Konopatsky, D.V. Leybo, A.V. Bondarev, I.V. Shchetinin, K.L. Firestein, D.V. Shtansky, D.V. Golberg, Chem. Eng. J., **395**, 125109 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2020.125109
- [8] Q. Li, X. Hou, Z. Fang, T. Yang, J. Chen, X. Cui, T. Liang, J. Shi, Sci. China Mater., **63**, 276 (2020). DOI: 10.1007/s40843-019-1180-8
- [9] W. Wu, X. Lv, J. Wang, J. Xie, J. Colloid Interface Sci., **496**, 434 (2017). DOI: 10.1016/j.jcis.2017.02.046
- [10] A.S. Konopatsky, D.V. Leybo, K.L. Firestein, Z.I. Popov, A.V. Bondarev, A.M. Manakhov, E.S. Permyakova, D.V. Shtansky, D.V. Golberg, J. Catal., **368**, 217 (2018). DOI: 10.1016/j.jcat.2018.10.016
- [11] Y. Fan, Y. Bao, Z. Song, Z. Sun, D. Wang, D. Han, L. Niu, RSC Adv., **8**, 24812 (2018). DOI: 10.1039/c8ra04180f
- [12] T. Tarhan, Turkish J. Chem., **44**, 1471 (2020). DOI: 10.3906/kim-2004-23