

УДК 544.526.5

Белоусов А.С., Пархачева А.А., Сулейманов Е.В., Корягин А.В.
(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия)

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА МАРГАНЦА В РАЗЛОЖЕНИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

Синтетические красители, ассортимент которых на мировом рынке составляет более 100 тыс. наименований, играют важную роль в лакокрасочной, текстильной, химической промышленности и строительстве. Ежегодное производство синтетических красителей, получаемых из каменноугольной смолы и продуктов переработки нефти, составляет около 3 млн тонн, основная часть которых потребляется текстильной промышленностью [1]. При этом общие потери красителей на этапах текстильного процесса оцениваются в 10–15%. Значительная часть синтетических красителей в результате потерь попадает в сточные воды и сбрасывается в водоемы, нарушая их экологическую целостность. Синтетические красители с трудом подвергаются очистке с использованием современных методов обеззараживания сточных вод, таких как биологическая очистка. Таким образом, в последние годы большое внимание уделяется разработке альтернативных способов удаления синтетических красителей из сточных вод. Одними из наиболее привлекательных способов удаления синтетических красителей являются процессы усовершенствованного окисления (озонолиз, реакция Фентона, ультразвуковое, электрохимическое и фотокаталитическое окисление, др.), где реализуется генерация различных свободных радикалов в реакционной массе. Среди перечисленных методов особого внимания заслуживает фотокаталитический процесс, основным преимуществом которого является возможность использования неисчерпаемого источника энергии – солнечного света.

За столетнюю историю развития фотокатализа было предложено огромное количество разнообразных материалов, характеризующихся различной активностью и чувствительностью к ультрафиолетовому и видимому свету. При этом в последние годы наблюдается тенденция, основной особенностью которой является разработка фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету [2]. Одним из наиболее привлекательных фотокатализаторов в последнее время считается диоксид марганца (MnO_2), характеризующийся значением ширины запрещенной зоны $E_g = 1-2$ эВ в зависимости от его

модификации и способа получения [3]. Необходимо отметить, что различные полиморфные модификации MnO_2 (α -, β -, γ - и δ -) активно исследуются в фотокатализе, однако до настоящего момента не проведена сравнительная оценка активности диоксида марганца с различным типом кристаллической решетки в одних условиях.

В данной работе α -, β -, γ - и δ - MnO_2 были синтезированы гидротермальным методом. Условия синтеза фотокатализаторов приведены в таблице 1. Полученные порошки отмывали несколько раз водой и этанолом и сушили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч.

Таблица 1 – Условия гидротермального синтеза MnO_2

Фаза	Мольное соотношение исходных веществ	Температура и время выдержки	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
α	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 : 1 : 2,5$	$140\text{ }^\circ\text{C}$, 12 ч	108.3
β	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 1$	$140\text{ }^\circ\text{C}$, 12 ч	24.3
γ	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 1$	$90\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч	99.8
δ	$\text{KMnO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 6 : 1$	$90\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч	19.6

Полученные фотокатализаторы были охарактеризованы методом рентгеновской порошковой дифрактометрии, с помощью которой было подтверждено образование целевых фаз диоксида марганца (рис. 1а). Растровая электронная микроскопия показала, что синтезированные образцы α -, β - и γ - MnO_2 представляют собой наноразмерные стержни длиной 300–1000 нм и толщиной 20–50 нм. Частицы δ - MnO_2 имеют форму «цветка» диаметром 500–1000 нм, состоящего из наноллистов толщиной 20–50 нм.

Фотокаталитические эксперименты проводили на лабораторной установке периодического действия с использованием светодиодной лампы мощностью 30 Вт в качестве источника видимого излучения ($\lambda = 420\text{--}600\text{ нм}$). Для определения фотокаталитической активности полиморфных модификаций диоксида марганца использовали водный раствор метиленового синего (МС) концентрацией $20\text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$).

На рис. 1б представлена фотокаталитическая активность различных полиморфных модификаций диоксида марганца в разложении МС. Наибольшей фотокаталитической активностью обладает δ - MnO_2 . В присутствии данного материала степень разложения катионного красителя достигает 95% после 3 ч фотокатализа. При этом несмотря на минимальное значение $S_{\text{уд}}$ для δ -полиморфа (таблица 1), он также характеризуется максимальной адсорбционной способностью.

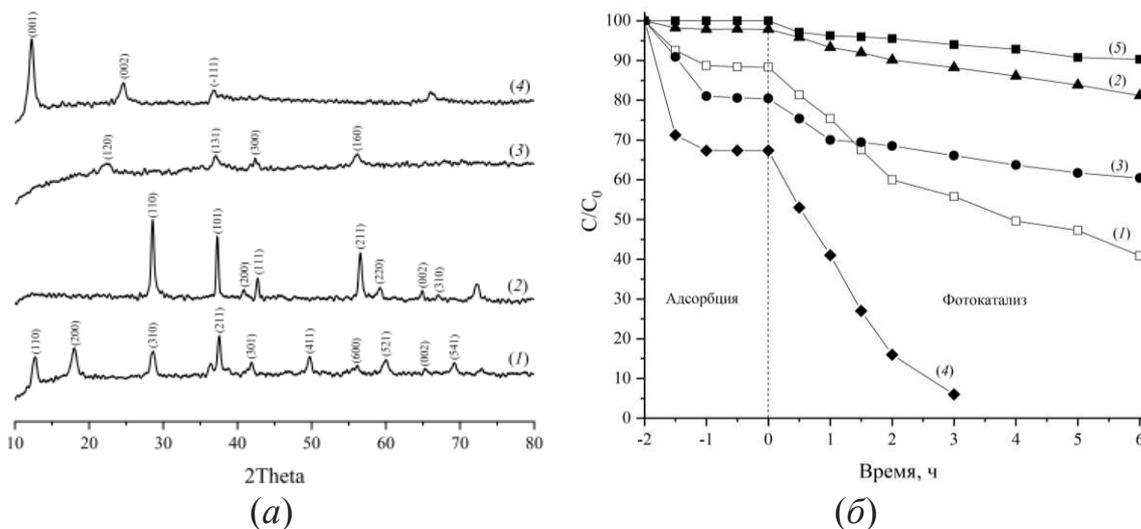
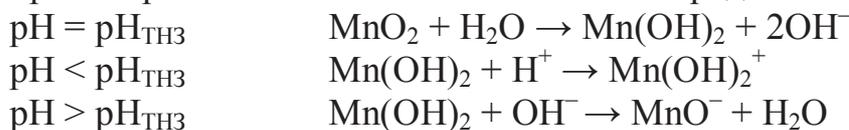


Рис. 1. (а) Рентгенограммы диоксида марганца: (1) α-MnO₂; (2) β-MnO₂; (3) γ-MnO₂; (4) δ-MnO₂ (2θ = 10–80°, 2°·мин⁻¹).

(б) Фотокаталитическая активность MnO₂ в разложении метиленового синего: (1) α-MnO₂; (2) β-MnO₂; (3) γ-MnO₂; (4) δ-MnO₂; (5) фотолиз (концентрация фотокатализатора для α-, β- и γ-MnO₂ – 2.0 г·л⁻¹, для δ-MnO₂ – 0.6 г·л⁻¹).

Проведение эксперимента при концентрации δ-MnO₂ 2.0 г·л⁻¹ привело к полной адсорбции красителя на поверхности оксида после 1 ч, что вызвало необходимость подбора оптимального содержания фотокатализатора в реакционной массе. Поэтому фотокаталитическая активность δ-модификации была изучена при более низком содержании (0.6 г·л⁻¹) по сравнению с α-, β- и γ-MnO₂ (2.0 г·л⁻¹) с целью максимально нивелировать влияние адсорбции. Высокая адсорбционная способность δ-MnO₂ может быть объяснена природой его поверхности, а именно ее зарядом в условиях реакции. Известно, что pH реакционной массы определяет заряд поверхности фотокатализатора и, соответственно, величину адсорбции красителя. Эффект от варьирования pH среды связан со свойствами поверхностного заряда полупроводника и может быть объяснен на основе представлений о точке нулевого заряда (pH_{ТНЗ}) – значения pH, при котором общий чистый заряд поверхности и плотность заряда в диффузионном слое равны 0. Установлено, что среди полиморфных модификаций δ-MnO₂ характеризуется наименьшим значением pH_{ТНЗ} = 1.5 [1, 3], т. е. при значениях pH < 1.5 поверхность фотокатализатора протонирована и имеет положительный заряд и наоборот:



Таким образом, при $\text{pH} = 7$ поверхность $\delta\text{-MnO}_2$ будет иметь большой по сравнению с другими модификациями отрицательной заряд и, соответственно, лучшей адсорбционной способностью по отношению к катионному красителю (МС).

Высокая фотокаталитическая активность $\delta\text{-MnO}_2$, по-видимому, обусловлена более высоким соотношением катионов $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ на поверхности материала, что приводит к повышенной окислительной способности оксида. Похожие результаты были получены в работе [4], где было показано, что $\delta\text{-MnO}_2$ характеризуется более высокой каталитической активностью в газофазном окислении толуола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 0729–2020–0053). Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

ЛИТЕРАТУРА

1. Nazri, M.K.H.M. A short review on photocatalytic toward dye degradation / M.K.H.M. Nazri, N. Sapawe // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 31, Part 1. – P. A42–A47.
2. Belousov, A.S. Application of metal–organic frameworks as an alternative to metal oxide-based photocatalysts for the production of industrially important organic chemicals / A.S. Belousov, E.V. Suleimanov // *Green Chemistry*. – 2021. – Vol. 23, No. 17. – P. 6172–6204.
3. Chiam, S.-L. Recent developments in MnO_2 -based photocatalysts for organic dye removal: a review / S.-L. Chiam, S.-Y. Pung, F.-Y. Yeoh // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Vol. 27. – P. 5759–5778.
4. Li, K. Effects of phase structure of MnO_2 and morphology of $\delta\text{-MnO}_2$ on toluene catalytic oxidation / K. Li, C. Chen, H. Zhang, X. Hu, T. Sun, J. Jia // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 496. – Article number: 143662.