

Получение наноразмерного фотокатализатора на основе комплексов никеля и титана с 2,3-дигидроксибензойной кислотой

Голубева Д.А.

Химия

10 класс, лицей «Вторая школа» имени В.Ф. Овчинникова, г. Москва

Научные руководители: Ковальчукова О.В., проф., д.х.н., Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, г. Москва, Куликова Н.А., д.б.н., МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Введение

Вода является важнейшим ресурсом, необходимым человеку для поддержания жизни. Быстрое развитие экономики и безответственные действия людей привели к поступлению в природные воды разнообразных загрязняющих веществ, негативно влияющих на окружающую среду. Актуальность решения проблем, связанных с загрязнением водных ресурсов, подтверждается наличием соответствующих государственных и международных Целей Устойчивого Развития (ЦУР), в число которых входит цель №6 «Чистая вода и санитария», а также наличие сразу 4 целей, касающихся воды, в рамках Национального проекта «Экология» («Чистая вода», «Оздоровление Волги», «Сохранение озера Байкал», «Сохранение рек и озер»).

Одними из распространенных типов загрязняющих веществ являются органические красители [4], представляющие собой соединения с высокой водорастворимостью, что приводит к неэффективности очистки от них воды обычными методами [3]. Органические красители наносят вред водным организмам, уменьшая светопропускаемость воды и снижая тем самым скорость метаболизма и уровень кислорода в воде [12]. Представителем этого класса соединений является краситель метиленовый синий (МС), широко применяемый в различных отраслях промышленности, прежде всего, текстильной [3,8]. Он ядовит, канцерогенен, не поддается биологическому разложению, представляет серьезную опасность для здоровья человека и оказывает негативное воздействие на экосистему. Попадание МС в организм человека может приводить к

серьезным расстройствам, таким как рвота, тошнота, анемия и высокое кровяное давление [9].

Для удаления красителей из загрязненной воды используются различные процессы очистки, такие как окисление, коагуляция, фильтрация, озонирование, процессы обратного осмоса, ионный обмен, электрохимическое разложение, адсорбция и фотодеградация [3]. Среди них в настоящее время одним из наиболее перспективных является фотодеградация, преимущество которой перед другими методами состоит в возможности использования недорогой возобновляемой энергии. Среди различных методов фотокатализа, в свою очередь, наибольшее внимание привлекает применение наноразмерных фотокатализаторов [8].

Благодаря своей химической инертности, высокой стабильности в широком диапазоне pH, совместимости с другими материалами, относительной дешевизне и безвредности для окружающей среды, одним из наиболее привлекательных фотокатализаторов является диоксид титана TiO_2 [10]. Однако он активируется только при облучении ультрафиолетовым светом, на долю которого приходится лишь небольшая доля (~5%) солнечного излучения по сравнению с видимой областью (~45%) [10]. Поэтому разработка фотокатализаторов на основе TiO_2 , работающих в видимом свете, является актуальным направлением исследований, так как позволит эффективно использовать солнечный свет. Для придания фотокаталитической активности TiO_2 в видимом диапазоне используются различные подходы, в частности, включение в его структуру переходных металлов [6]. Например, было показано, что для разложения метиленового синего в видимом свете эффективным фотокатализатором является титанат никеля NiTiO_3 [13]. Однако методика синтеза NiTiO_3 , предложенная авторами [13], была основана на использовании в качестве исходных реагентов неорганических соединений хлорида титана TiCl_4 и нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, что требует продолжительной процедуры синтеза (ок. 10 ч для получения осадка и ок. 6 ч термического разложения) и высоких затрат

энергии (термическое разложение проводится при температуре 650°C). Кроме того, $TiCl_4$ представляет собой ядовитую жидкость, дымящую на воздухе. Таким образом, актуальной является проблема разработки безопасной и менее энергоемкой методики получения наноразмерного фотокатализатора $NiTiO_3$. Возможным решением этой проблемы является использование в качестве исходных веществ комплексов Ti и Ni на основе природных органических соединений.

Цель работы: оценить возможность получения наноразмерных частиц $NiTiO_3$, обладающих фотокаталитической активностью в видимом диапазоне спектра, на основе комплексов Ti и Ni с природным органическим соединением – 2,3-дигидроксibenзойной кислотой (ДГБК). Выбор ДГБК был обусловлен ее широким распространением и различных живых организмах, включая растения и животных [11], а также тем, что ДГБК не классифицируется как обладающее острой токсичностью или опасное для водной среды вещество [14].

В задачи работы входил синтез исходных соединений Ni и Ti с ДГБК, получение наноразмерного титаната никеля $NiTiO_3$ и проверка его фотокаталитической активности по отношению к МС.

Материалы и методы

Общая схема синтеза наночастиц (НЧ) $NiTiO_3$ включала в себя отдельное получение органических комплексов Ti и Ni с их последующим совместным термическим разложением. Для получения НЧ Ti и Ni использовали золь-гель метод: на первом этапе из истинных растворов органических комплексов Ti и Ni получали золь – коллоидный раствор, который далее переводили в гель – коллоидный осадок. Полученные осадки высушивали, смешивали и подвергали термическому разложению. Подтверждение образования $NiTiO_3$ проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА), любезно проведенного Центром коллективного пользования Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы. Для подтверждения фотокаталитической активности оценивали разложение МС в присутствии полученных НЧ.

Получение комплекса ДГБК с Ni. ДГБК характеризуется выраженными хелатирующими свойствами и может выступать как дипротонный лиганд салицилатного (COO^- , орто- O^-) или катехолатного (орто- O^- , мета- O^-) типа [11]. Известно, что ДГБК эффективно хелатирует Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} [7], однако относительно мало известно о комплексообразовании ионов двухвалентных переходных металлов [11]. Поэтому на первом этапе изучали условия получения комплекса ДГБК с Ni, а именно, оптимальное соотношение ДГБК : Ni. Для этого к 5 мл 0.05M раствора ДГБК в 50% растворе этилового спирта вносили 60 мкл 0.05M NaOH для перевода ДГБК в депротонированную форму. Затем снимали электронный спектр полученного раствора ДГБК в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне на спектрофотометре Cary 50 и определяли длину волны, соответствующую максимуму поглощения кислоты, выступающей в качестве лиганда (A_L). Далее к раствору прибавляли аликвоты 0.05M раствора NiCl_2 в 50% растворе этилового спирта с шагом 20 мкл. Об образовании комплекса ДГБК с Ni судили по смещению максимума поглощения спектра в длинноволновую область, а по снижению A_L – о падении концентрации свободной ДГБК.

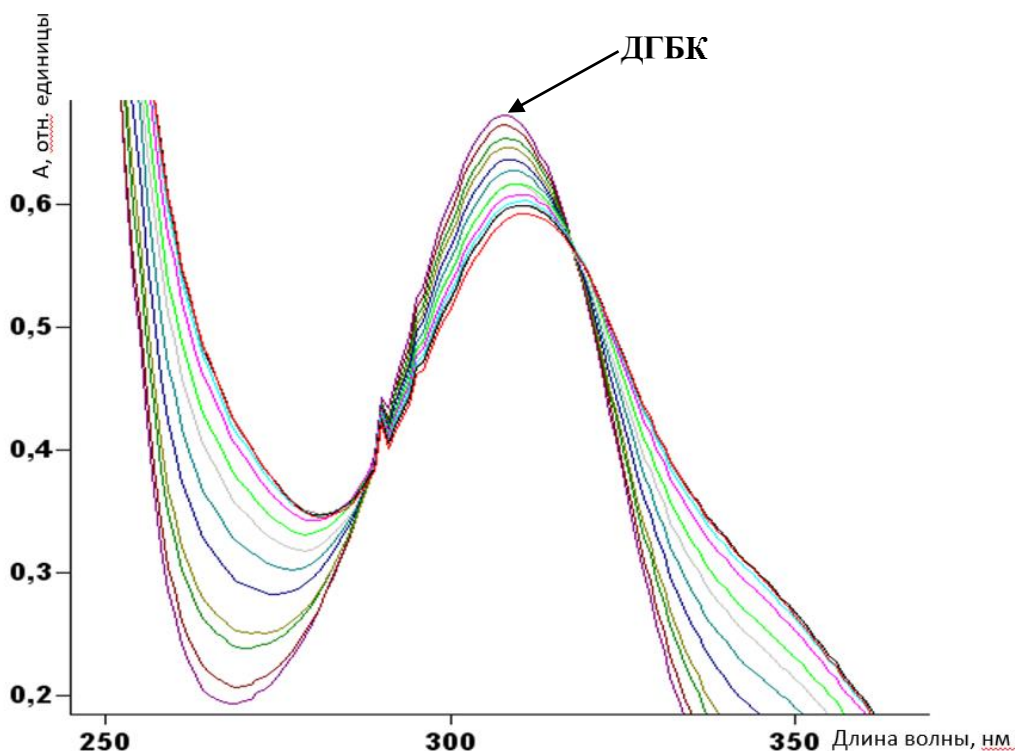


Рисунок 1 – Электронные спектры поглощения ДГБК и его комплексов с Ni

На основании полученных данных строили зависимость A_L от объема добавленного раствора NiCl_2 . На полученной зависимости точка перегиба соответствовала достижению точки эквивалентности, когда дальнейшее

внесение металла не приводило к дополнительному образованию его комплексов с ДГБК. Точку перегиба находили путем построения касательных к двум участкам зависимости.

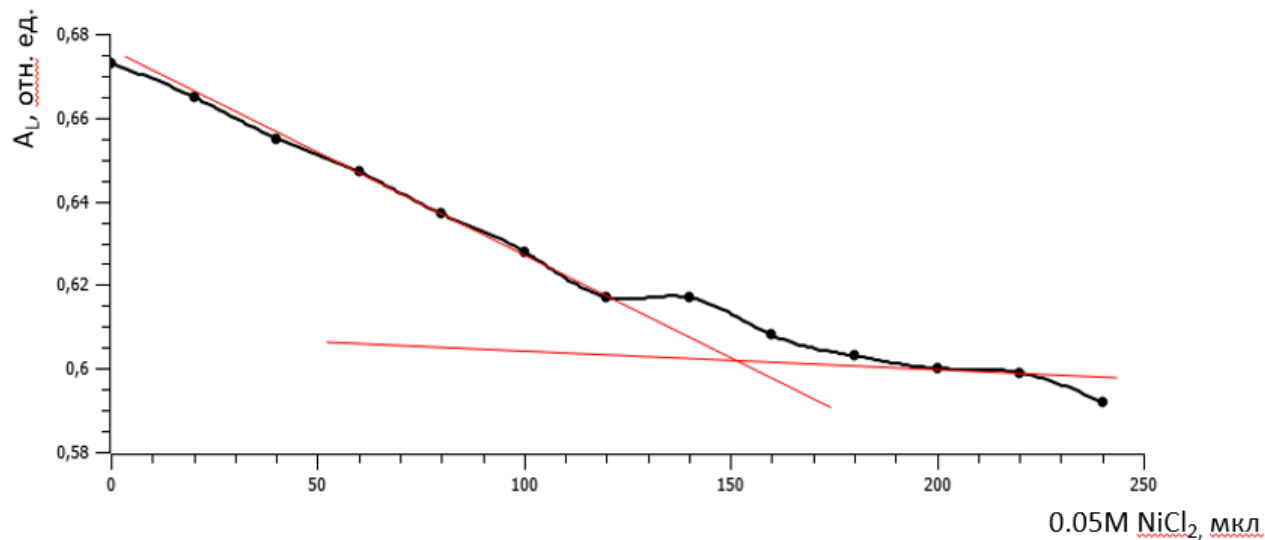


Рисунок 2 – Зависимость поглощения A_L раствора ДГБК с Ni от количества внесенного металла: определение точки эквивалентности

На основании установленного объема раствора $NiCl_2$ и его концентрации рассчитывали соотношение лиганда и соли металла n , необходимое для получения комплекса:

$$n = \frac{C_L \cdot V_L}{C_{Ni} \cdot V_{Ni}} \quad (1)$$

где C_{Ni} и C_L – концентрация раствора никеля и ДГБК соответственно, М; V_{Ni} и V_L – объем раствора никеля и ДГБК соответственно, л.

Далее комплекс Ni с ДГБК получали при соотношении, определенном в описанных выше экспериментах. Полученный комплекс обозначали как $Ni(C_7H_6O_4)$.

Дополнительно определяли условия, при которых возможно получение устойчивого комплекса Ni с ДГБК. Для этого проводили сравнительное потенциометрическое титрование ДГБК и ее комплекса с Ni 0.05M NaOH, предполагая, что взаимодействие металла с дипротонным лигандом должно сопровождаться подкислением раствора вследствие замены протонов в структуре ДГБК на Ni.

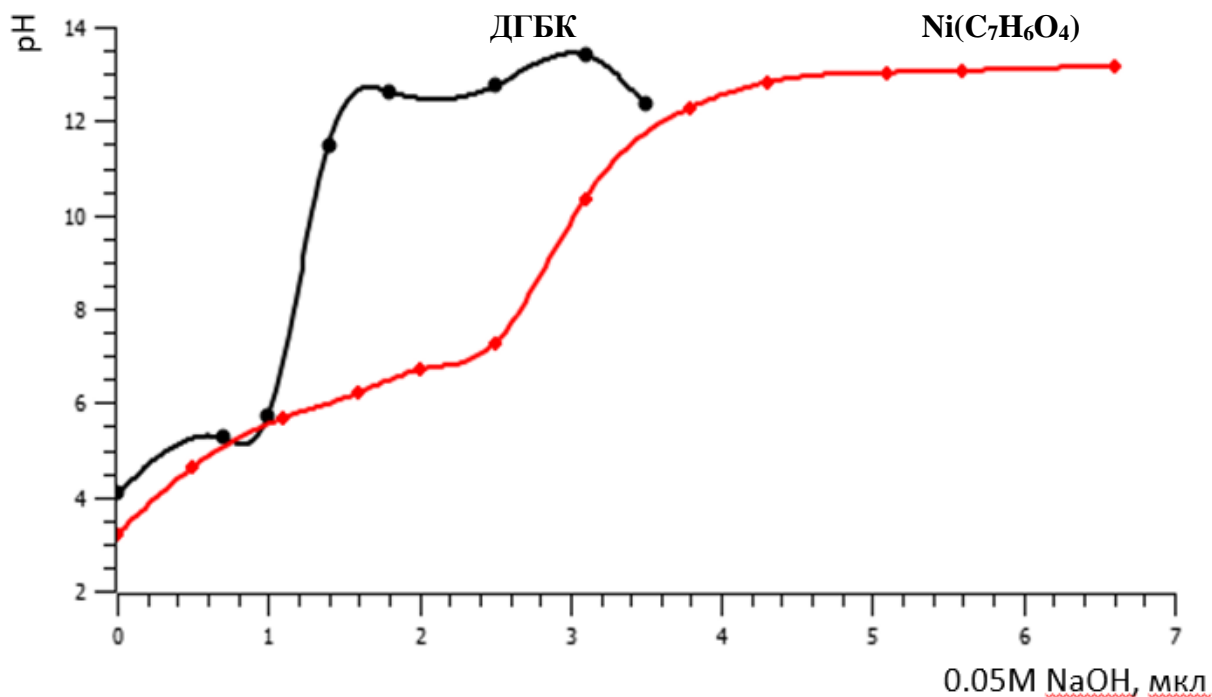
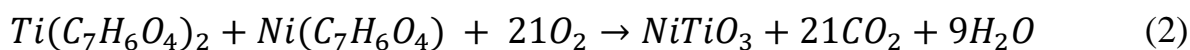


Рисунок 3 – Потенциометрическое титрование растворов Ni(C₇H₆O₄) и ДГБК

Получение комплекса ДГБК с Ti. В качестве исходного соединения Ti был выбран тетрабутоксид титана (ТБТ). В водной среде он легко гидролизуется с образованием оксида титана и бутилового спирта. Гидролиз протекает очень быстро и идет с образованием плотного полидисперсного остатка, что в дальнейшем может мешать получению НЧ термодеструкцией; для замедления этого процесса с реакционную смесь вводят хелатирующие агенты [1]. В нашей работе в качестве лиганда мы использовали ДГБК, предполагая, что для образования комплекса на 1 моль металла необходимо 2 моля ДГБК. Для получения комплекса смешивали ТБТ с раствором ДГБК; полученный комплекс далее обозначали как Ti(C₇H₆O₄)₂.

Получение наночастиц NiTiO₃. Для синтеза НЧ NiTiO₃ на первом этапе получали гели комплексов ДГБК с Ni и Ti путем нагревания растворов комплексов до температуры 100°C. Образовавшиеся осадки отделяли фильтрованием через фильтр «Синяя лента» и высушивали на фильтре при температуре 120°C в сушильном шкафу в течение 2 ч. Далее определяли воздушно-сухую массу полученных комплексов как разницу между массой

фильтров с осадком после высушивания и массой фильтров после отделения осадка. Осадки отделяли от фильтра с помощью стеклянного шпателя и готовили смесь $Ni(C_7H_6O_4): Ti(C_7H_6O_4)_2$ в соотношении 1:2 (масс.), являющемся наиболее эффективным для получения наноразмерного фотокатализатора [2]. Полученную смесь измельчали в керамической ступке с помощью керамического пестика. После этого измельченный осадок помещали в муфельную печь на 1.5 ч при температуре $560\text{ }^\circ\text{C}$, так как эта температура наиболее эффективна для получения наноразмерных частиц, а муфельная печь может обеспечить температуру во всем объеме [2]. Получение наноразмерных частиц при термическом разложении обеспечивалось образованием большого количества газа при разложении ДГБК:



Для подтверждения состава полученного фотокатализатора проводили его анализ методом РФА.

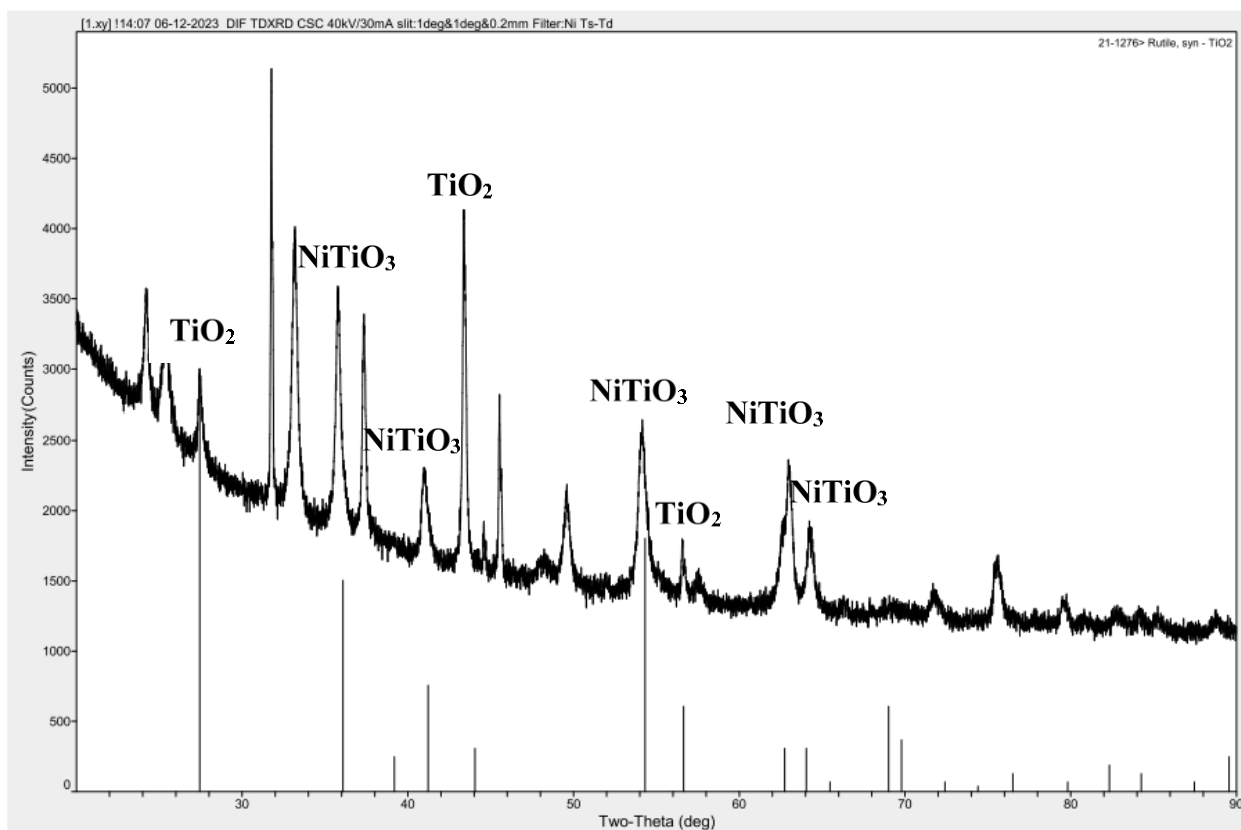


Рисунок 4 – Дифрактограмма полученных НЧ

Оценка фотокаталитической активности наночастиц NiTiO₃. После получения наноразмерного фотокатализатора NiTiO₃ проводили проверку его эффективности для разложения МС. Для этого в 200 мл МС в концентрации 6.83 мМ вносили 0.85 мг полученного фотокатализатора. Суспензию оставляли при комнатной температуре в условиях естественного освещения. Изменение концентрации метиленового синего оценивали спектрофотометрически через 30 мин и через 48 ч при длине волны 668 нм, соответствующей максимуму поглощения МС. Концентрацию МС рассчитывали на основании значений молярного коэффициента поглощения МС 266885 л/(моль×см).

Результаты и обсуждение

Анализ электронного спектра ДГБК показал, что в УФ области максимум поглощения наблюдается при 305 нм (рисунок 1), что соответствует ранее опубликованным данным для этого соединения [5]. При добавлении раствора NiCl₂ происходило постепенное смещение максимума на электронных спектрах поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует об образовании комплексного соединения ДГБК с Ni.

Построение зависимости поглощения при 305 нм (A_L) от количества внесенного Ni (рисунок 2) показало, что постепенное снижение A_L сменяется выходом на плато. Определение точки эквивалентности с использованием формулы (1) позволило установить, что необходимый объем NiCl₂ составляет 151 мкл, а рассчитанное по формуле (1) оптимальное соотношение ДГБК:Ni – 1:1. Поэтому в дальнейшем изучаемый комплекс получали при этом соотношении компонентов.

Оценка устойчивости комплекса Ni(C₇H₆O₄) путем потенциометрического титрования показала, что во всем изученном диапазоне pH его растворов был ниже, чем pH ДГБК (рисунок 3) вследствие замены протонов в ДГБК на ионы металла. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что образующийся комплекс Ni(C₇H₆O₄) устойчив в широком диапазоне pH, по крайней мере, в диапазоне 4–11.

Масса комплексов $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4)$ и $\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4)_2$ была 0.075 г и 0.155 г соответственно; масса NiTiO_3 после термического разложения составила 0.230 г. РФА полученных наночастиц (рисунок 4) показал присутствие пиков, соответствующих NiTiO_3 и TiO_2 . Наличие в полученных НЧ TiO_2 в смеси после прокаливании может объясняться, по-видимому, неполным связыванием Ti в комплексы с ДГБК, что привело к быстрому гидролизу ТБТ с образованием TiO_2 . Однако проверка высказанного предположения требует проведения дополнительных исследований, направленных на оптимизацию получения $\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4)_2$.

Оценка фотокаталитической активности полученных НЧ показала, что снижение интенсивности цвета МС наблюдается уже через 30 мин после их внесения; через 48 ч обесцвечивание становится еще более выраженным. Определение поглощения растворов МС при 668 нм подтвердило визуальные наблюдения. Как показали проведенные расчеты, применение NiTiO_3 позволило снизить концентрацию МС за 48 ч с 6.83 мкМ до 4.82 мкМ, т.е. на 30%. Сходная фотокаталитическая активность ранее была показана для NiTiO_3 по отношению к метиленовому оранжевому [6]. Принимая во внимание отсутствие дополнительных источников освещения при фотодеградациии, полученные результаты позволяют говорить о хорошей фотокаталитической активности синтезированных НЧ NiTiO_3 в видимом диапазоне спектра.

Выводы

1. Образование комплексов ДГБК с Ni эффективно протекает при соотношении ДГБК: Ni 1:1; комплекс $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4)$ устойчив в диапазоне рН от 4 до 11.

2. Совместное термическое разложение комплексов $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4)$ и $\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4)_2$ в соотношении 1:2 в течение 1.5 ч при температуре 560 °С позволяет получить наночастицы NiTiO_3 с примесью TiO_2 .

3. Полученный наноразмерный фотокатализатор обладает хорошей фотокаталитической активностью по отношению в МС при естественном освещении: за 48 ч концентрация МС снижается на 30%.

Список литературы

1. Жеребцов Д.А., Куликовских С.А., Викторов В.В., Белая Е.А., Ковалев И.Н., Рябков Ю.И. Синтез нанодисперсного анатаза гидролизом тетрабутоксититана при различных значениях pH // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64. – № 2. – С. 132–136.
2. Ковальчукова О.В., Абсалан Я. Комплексные соединения металлов с органическими лигандами как прекурсоры наноразмерных оксидных катализаторов. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2022. – 189 с.
3. Abd El Khalk A.A., Betiha M.A., Mansour A.S., Abd El Wahed M.G., Al-Sabagh A.M. High degradation of methylene blue using a new nanocomposite based on zeolitic imidazolate Framework-8 // ACS Omega. – 2021. – V. 6. – № 40. – P. 26210–26220.
4. Ahmadi-Leilakouhi B., Hormozi Jangi S.R., Khorshidi A. Introducing a novel photo-induced nanozymatic method for high throughput reusable biodegradation of organic dyes // Chemical Papers. – 2023. – V. 77. – № 2. – P. 1033–1046.
5. Aydin R., Ozer U. 2004. Potentiometric and spectroscopic studies on yttrium(III) complexes of dihydroxybenzoic acids // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 2004. – V. 52. – P. 33–37.
6. Beenakumari K.S. Synthesis and characterisation of nano-sized nickel titanate photocatalyst // Journal of Experimental Nanoscience. – 2013. – V. 8. – № 2. – P. 203–209.
7. Lajunen L.H.J., Portanova R., Piispanen J., Tolazzi M. 1997. Stability constants for alpha-hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes. Part I: Aromatic ortho-hydroxycarboxylic acids // Pure and Applied Chemistry. – 1997. – V. 69. – P. 329–381.
8. Negash A., Mohammed S., Weldekirstos H.D., Gashu M. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using eco-friendly synthesized rGO@ZnO nanocomposites // Scientific Reports. – 2023. – V. 13. – 22234.

9. Pathania D., Sharma S., Singh P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 10. – S1445–S1451.
10. Prabakara K., Takahashia T., Nezucaa T., Takahashia K., Nakashimab T., Kubotac Y., Fujishima A. 2008 . Visible light-active nitrogen-doped TiO₂ thin films prepared by DC magnetron sputtering used as a photocatalyst // *Renewable Energy*. – 2008. – V. 33. – P. 277–281.
11. Santoso S.P., Angkawijaya A.E., Ismadji S., Ayucitra A., Edi Soetaredjo F., Lan T.N.P., Ju Y.-H. Complex formation study of binary and ternary complexes including 2,3-dihydroxybenzoic acid, n-acetylcysteine and divalent metal ions // *Journal of Solution Chemistry*. – 2016. – V. 45. – P. 518–533.
12. Sharma B., Dangi A.K., Shukla P. Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: A review // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – V. 210. – P. 10–22.
13. Shu X., He J., Chen D. 2008. Visible-light-induced photocatalyst based on nickel titanate nanoparticles // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2008. – V. 47. – P. 4750–4753.
14. Паспорт безопасности: 2,3_Дигидроксibenzoльная кислота. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-6057-RU-RU.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNDAYMzZ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZGMvaDhjLzkwNjkzMDIwNTQ5NDIucGRmfDM3ZjYwNzJlNDg0Y2I0ZGYwNzk3MzFjMTc2MDhmMjdIZTU0NmE3YWwRiM2UzMzhkZWV0MjY5YTczY2EzNGQzNGE> (дата обращения 09.03.2024).