

# **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 светопрозрачность 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  $\text{TiO}_2$  [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  $\text{TiO}_2$ , работающих в видимом свете, является актуальным направлением исследований, так как позволит эффективно использовать солнечный свет. Для придания фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$  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  $\text{NiTiO}_3$  [13]. Однако методика синтеза  $\text{NiTiO}_3$ , предложенная авторами [13], была основана на использовании в качестве исходных реагентов неорганических соединений хлорида титана  $\text{TiCl}_4$  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 ( $\text{COO}^-$ , орто- $\text{O}^-$ ) или катехолатного (орто- $\text{O}^-$ , мета- $\text{O}^-$ ) типа [11]. Известно, что ДГБК эффективно хелатирует  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  [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  $\text{NiCl}_2$  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.

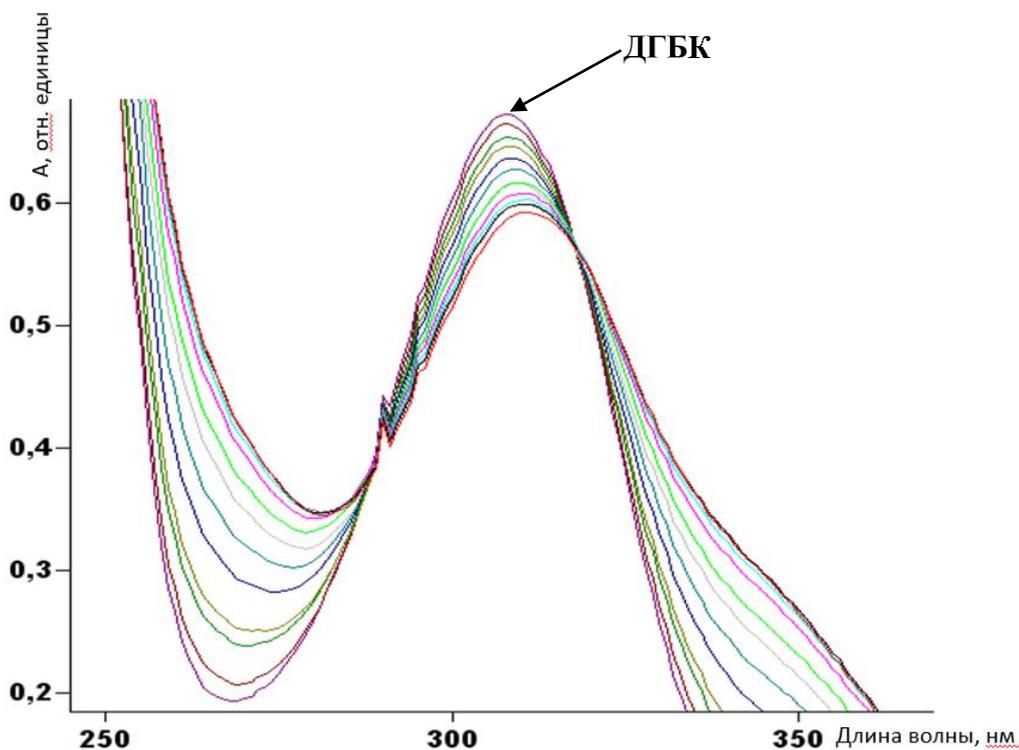


Рисунок 1 – Электронные спектры поглощения ДГБК и его комплексов с Ni

На основании полученных данных строили зависимость  $A_L$  от объема добавленного раствора  $\text{NiCl}_2$ . 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.

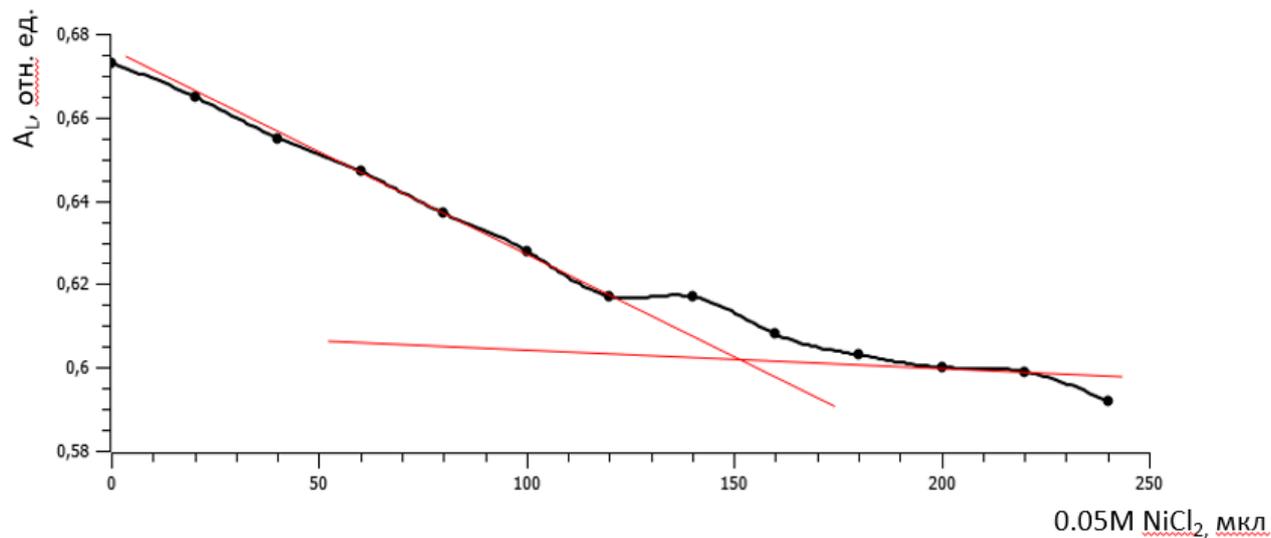


Рисунок 2 – Зависимость поглощения  $A_L$  раствора ДГБК с Ni от количества внесенного металла: определение точки эквивалентности

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.

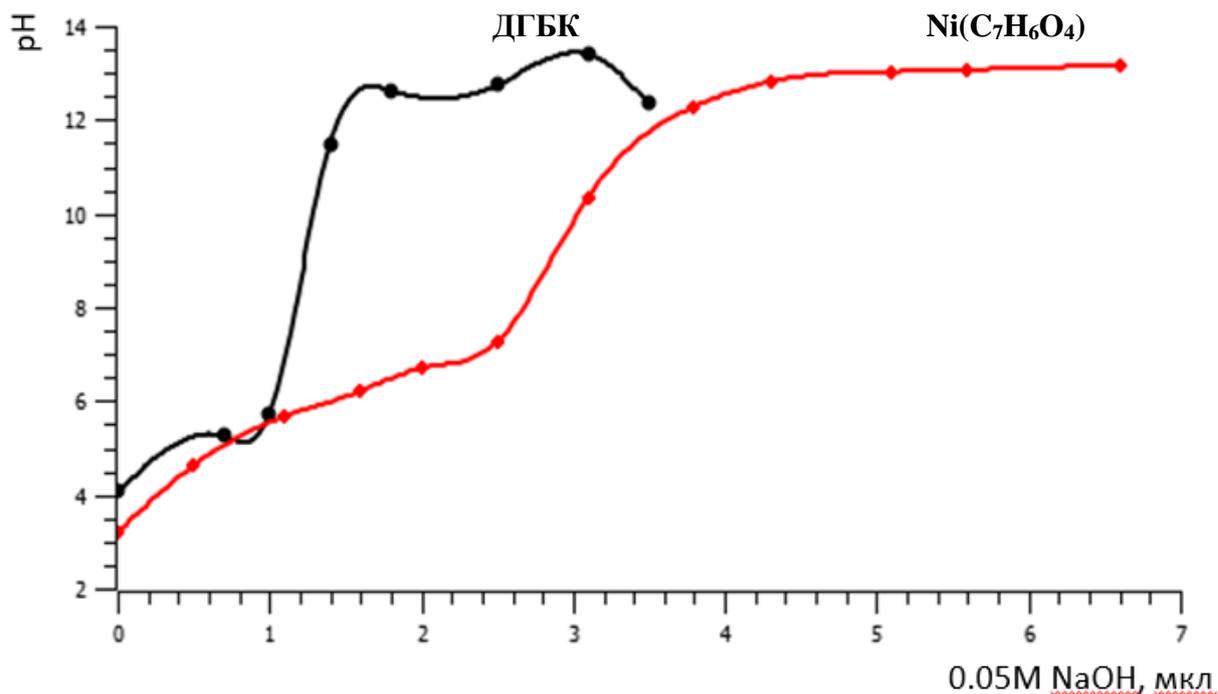
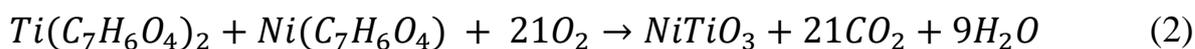


Рисунок 3 – Потенциометрическое титрование растворов Ni(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) и ДГБК

*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(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

*Получение наночастиц NiTiO<sub>3</sub>.* Для синтеза НЧ NiTiO<sub>3</sub> 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.

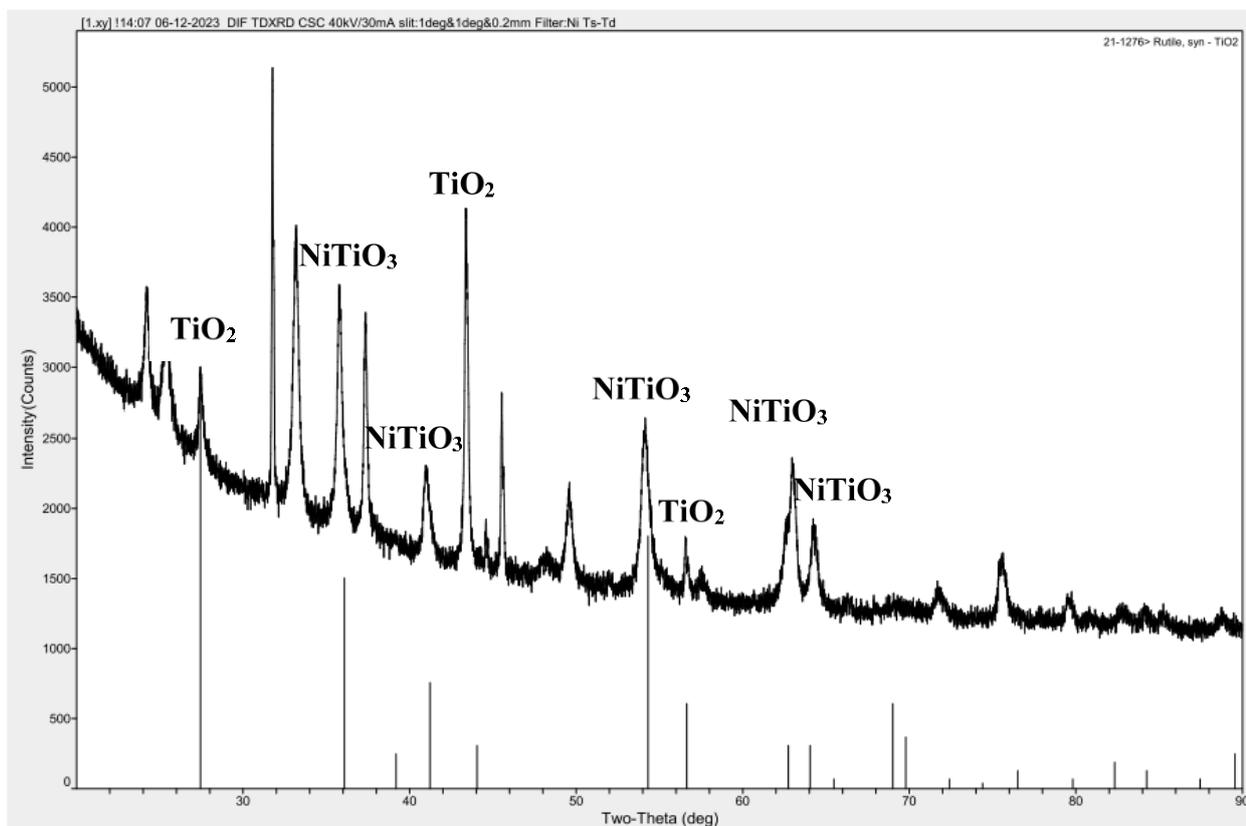


Рисунок 4 – Дифрактограмма полученных НЧ

*Оценка фотокаталитической активности наночастиц NiTiO<sub>3</sub>.* После получения наноразмерного фотокатализатора NiTiO<sub>3</sub> 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 NiCl<sub>2</sub> 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 NiCl<sub>2</sub> 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(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) 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(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) 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  $\text{NiTiO}_3$  после термического разложения составила 0.230 г. РФА полученных наночастиц (рисунок 4) показал присутствие пиков, соответствующих  $\text{NiTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Наличие в полученных НЧ  $\text{TiO}_2$  в смеси после прокаливании может объясняться, по-видимому, неполным связыванием Ti в комплексы с ДГБК, что привело к быстрому гидролизу ТБТ с образованием  $\text{TiO}_2$ . 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  $\text{NiTiO}_3$  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  $\text{NiTiO}_3$  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  $\text{NiTiO}_3$  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 pH 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 °C позволяет получить наночастицы  $\text{NiTiO}_3$  с примесью  $\text{TiO}_2$ .

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 TiO<sub>2</sub> 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\_Дигидроксibenзольная кислота. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-6057-RU-RU.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNDAYMzZ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZGMvaDhjLzkwNjkzMDIwNTQ5NDIucGRmfDM3ZjYwNzJlNDg0Y2I0ZGYwNzk3MzFjMTc2MDhmMjdIZTU0NmE3YWUiM2UzMzhkZWV0MjY5YTczY2EzNGQzNGE> (дата обращения 09.03.2024).