УДК 541.145:546.831'185-384.2:546.8112

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТЕКСТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ, ПРОМОТИРОВАННОГО ОЛОВОМ, НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2021 г. М. Kassem^{*a*, *}, Н. Harmalani^{*a*}

^aAtomic Energy Commission of Syria, Chemistry Department P.O. Box 6091, Damascus, Syria

**e-mail: cscientific@aec.org.sy* Поступила в редакцию 25.06.2020 г. После доработки 21.09.2020 г. Принята к публикации 10.11.2020 г.

Приготовлен гидрофосфат циркония, α -Zr(HPO₄)₂ · H₂O (α -ZrP), и на его основе получены образцы, промотированные оловом. Изучены текстурные и структурные свойства этих образцов и их влияние на каталитическую очистку водных растворов от красителей типа метиловый красный и метиленовый голубой. Кристаллизацию гидрофосфата циркония проводили путем взаимодействия тетрахлорида циркония с фосфорной кислотой в присутствии фтористоводородной кислоты. Олово в образцы α-ZrP вводили методом пропитки. Структурные и текстурные свойства α-ZrP, модифицированного добавками различных количеств олова, исследованы методами рентгеновской дифракометрии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, Фурье-ИК-спектроскопии, спектроскопии краевого рассеяния и низкотемпературной адсорбция азота. Полученные результаты выявили значительное влияние добавок олова на свойства полученных катализаторов. В частности, было установлено, что добавка олова приводит к уменьшению содержания кристаллического материала и преимущественное формирование плоскостей [002]. Одновременно с этими изменениями наблюдается увеличение удельной поверхности, рост объема пор и уменьшение диаметра пор. Анализ фотокаталитической активности приготовленных образцов в разложении метилового красного и метиленового голубого показал, что с увеличением количества введенного олова степень разрушения красителей заметно возрастает.

Ключевые слова: гидрофосфат циркония, олово, фотокаталитическая активность, красители **DOI:** 10.31857/S0453881121020040

С ростом численности населения и промышленного производства повышается содержание органических загрязнителей в водоемах и, тем самым, подвергается риску существование живых организмов. Угроза нависает и над качеством питьевой воды и водой, используемой для орошения [1, 2]. К числу опасных загрязнителей относятся красители, которые с давних времен используются в текстильной и пищевой промышленности, а также для отделки интерьера в жилых помещениях. Природные красители были повсеместно распространены вплоть до первой половины XIX в., но затем их вытеснили синтетические красители, обладающие более широким спектром применения [3-7]. Для очистки воды от синтетических красителей необходимо отходить от привычных и далеко не эффективных методов, таких как осаждение органических загрязнителей или адсорбция на активных углях и других адсорбентах, поскольку их использование влечет за собой новые проблемы (в первую очередь необходимость вывоза образующихся отходов) [8–14].

Фотокатализ представляет собой один из наиболее хорошо разработанных процессов окисления, который привлек большое внимание в качестве способа борьбы с такими органическими загрязнителями, как пестициды и ароматические соединения. В основе процесса лежит образование гидроксильных радикалов, способных быстро окислять различные органические загрязнители. В этом малозатратном процессе в качестве фотокатализаторов используются различные материалы. В частности, оксиды металлов зарекомендовали себя в качестве эффективных фотокатализаторов удаления органических загрязнителей [15-17]. В настоящее время исследователи активно занимаются поиском материалов, которые по своим химическим и физическим свойствам были бы совместимы с химической природой водных растворов, содержащих загрязнители [18-23].

Обозначения: $\alpha\text{-}ZrP$ – гидрофосфат циркония $\alpha\text{-}Zr(HPO_4)_2\cdot H_2O.$

В данной работе сделана попытка исследовать возможность применения фосфата циркония, допированного добавками олова в различных концентрациях, в качестве фотокатализаторов для удаления метилового красного и метиленового голубого из водных растворов. Фосфат циркония относится к группе труднорастворимых солей трехвалентных гидрофосфатов металлов $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, которые с технологической точки зрения подходят для использования в этом процессе, поскольку обладают ничтожной растворимостью, высокой термостабильностью и химической инертностью в кислой и щелочной средах и способностью образовывать связи с органическими молекулами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Гидрофосфат циркония α -Zr(HPO₄)₂ · H₂O (α -ZrP) готовили по опубликованным методикам [24, 25]. Навеску 5.5 г ZrOCl₂ · 8H₂O растворяли в 80 мл дистиллированной воды и к раствору при перемешивании добавляли вначале 4 мл HF (40%), а затем при медленном перемешивании 46 мл H₃PO₄ (85%). Полученную смесь нагревали при 80°C в течение 4 ч. Осадок охлаждали, отфильтровывали и промывали деионизованной водой до pH 7. Твердый осадок высушивали 2–3 дня при 60°C.

Для допирования фосфата циркония α -ZrP оловом использовали метод пропитки, в ходе которой навеску с определенной массой суспендировали в растворе хлорида олова(IV) для получения образцов с мольными соотношениями Sn/Zr = 0, 0.25, 0.5, 0.75 и 1. Приготовленную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, фильтровали и промывали несколько раз дистиллированной водой. Твердый осадок высушивали при 50°C в течение 24 ч.

Методы характеризации

На различных этапах исследования для изучения свойств полученных образцов использовали ряд современных физических приборов: рентгеновский дифрактометр (STADI P, "STOE & Cie GmbH", Германия), Фурье-ИК-спектрометр (Thermo Nicolet 6700, США), анализатор поверхности (NOVA 2200, "Quantachrome Corp.", США). УФ-спектрометр (AvaSpec-2028, "Avantes B.V.", Нидерланды) и микроспектрометр комбинационного рассеяния (Jobin Yvon, model Labram-800, "Jobin Yvon Ltd.", Великобритания). Элементный анализ выполняли с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (EDAX TEAMTM).

Для проведения фотокаталитических экспериментов были приготовлены по отдельности водные растворы метиленового голубого и метилово-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 2 2021

го красного с концентрацией 20 мг/л. Навеску фотокатализатора (200 мг) суспендировали в этих растворах (200 мл) и при непрерывном перемешивании облучали стандартной ультрафиолетовой лампой UV-C (20 Вт/м² с длиной волны 253.7 нм) при комнатной температуре в течение 120 мин.

Для определения степени диссоциации поглощение раствора измеряли с одним и тем же интервалом длиной 20 мин.

Чтобы исключить влияние УФ-излучения на диссоциацию красителя, перед фотокаталитическим процессом проводили холостой опыт, когда раствор, содержащий используемый краситель, облучали УФ-светом в течение 120 мин в отсутствие фотокатализатора. Оказалось, что степень разложения обоих красителей в этих условиях невелика.

Кроме того, чтобы на поверхности катализаторов красители не адсорбировались в ходе фотокаталитической реакции, фотокатализаторы перед УФ-облучением смешивали с красителями при непрерывном перемешивании в темноте в течение 24 ч. Тем самым устанавливалось равновесие между процессами адсорбции и десорбции молекул красителя на поверхности катализаторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ

На рис. 1 можно сравнить дифрактограммы образцов, использованных в настоящей работе. Исходный, недопированный образец α-ZrP представляет собой хорошо кристаллизованный поликристаллический материал. Все пики на дифрактограмме (рис. 1, кривая *I*) полностью совпадают с максимумами, указанными в атласе JCPDS (№ 70-561).

Рентгенограммы образцов α-ZrP, допированных Sn, показывают, что положение основных пиков, характерных для исходного немодифицированного образца, после введения олова не изменяется. Однако заметно, что интенсивность отдельных пиков возрастает по мере увеличения концентрации олова. Прежде всего обращает на себя внимание рост интенсивности пика от отражения плоскости [002] при 20 = 11.7°, что указывает на усиление роли плоскостей с такой пространственной ориентацией [26]. Такое усиление можно объяснить изменением заселенности элементарной ячейки, вызванным введением атомов олова и соответствующим изменением плотности атомов на грани [002]. Более того, определенный вклад может вносить ориентировка структуры в кристаллографическом направлении с. Во-вторых, на рентгенограммах α-ZrP-образцов, допированных Sn, видно снижение интенсивности остальных пиков, что, возможно, указывает на



Рис. 1. Рентгенограммы исходного образца α -ZrP (*1*) и образцов α -ZrP, допированных оловом с мольными отношениями Sn/Zr: 0.25 (*2*), 0.5 (*3*), 0.75 (*4*) и 1 (*5*).

некоторую потерю кристалличности, вызванную добавкой олова в α-ZrP.

Можно также отметить, что на дифрактограммах допированных образцов не наблюдается появление каких-либо дополнительных максимумов, по котором можно было бы судить об образовании новых фаз, отличных от фазы α-ZrP.

Спектроскопия краевого отражения

Для исследования влияния добавок олова на свойства фосфата циркония была использована спектроскопия краевого рассеяния, которая считается одним из лучших спектральных методов изучения химических связей и структуры твердых тел. Его преимущество состоит в том, что данный метод чувствителен к степени кристалличности материала, к присутствию допантов, примесей и дефектов в сетке атомов. На рис. 2 сопоставлены спектры комбинационного рассеяния исходного образца фосфата циркония со спектрами образцов α-ZrP, допированных оловом. Можно заметить, что спектр недопированного образца (рис. 2, кривая 1) соответствует спектральным характеристикам фосфата циркония, известным из литературы [27]. В спектре присутствуют интенсивные четкие пики при 116, 155, 214, 292, 400, 416, 430, 536, 590, 960 и 983 см⁻¹, которые указывают на хорошую кристалличность этого материала. При осмотре спектров образцов, допированных оловом (рис. 2, кривые 2-5), видно, что, хотя положения всех спектральных максимумов не изменяется, но их интенсивность постепенно снижается по мере увеличения содержания модифицирующей добавки. Это может быть связано со снижениИнтенсивность



Рис. 2. Спектры краевого рассеяния исходного образца α -ZrP (*1*) и образцов α -ZrP, допированных оловом с мольными отношениями Sn/Zr: 0.25 (*2*), 0.5 (*3*), 0.75 (*4*) и 1 (*5*).

ем кристалличности, а может быть, и с разрывом отдельных связей. Таким образом, наблюдается хорошее согласие данных рентгенографического анализа и спектров комбинационного рассеяния.

Фурье-ИК-спектроскопия

Чтобы лучше оценить влияние олова на молекулярную структуру и химические свойства кристаллического фосфата, были сняты Фурье-ИКспектры в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы были сформованы в виде таблеток с КВг, которые содержали по 0.001 г каждого образца. Все спектры были сняты с разрешением 2 см⁻¹ при комнатной температуре.

Результаты анализа методом Фурье-ИК-спектроскопии подтвердили, что синтез образцов α-ZrP проведен успешно [28–30]. Все пики в спектрах относятся к максимумам, известным для индивидуальной фазы α-ZrP, и пики посторонних соединений в спектрах не отмечены. Как показано на рис. 3, добавка олова в образец α-ZrP не привела к изменению спектральной картины. Наблюдался лишь небольшой рост интенсивности пиков при 534 и 599 см⁻¹, которые вызваны колебания-ми связи Zr–O–P. Возможно, это связано с увеличением числа связей металл-О-Р в образцах в результате появления связей Sn–O–P, близких по частотам колебаний со связями Zr-O-P. Нельзя исключить также, что усиление интенсивности пиков можно связать с преимущественным формированием граней [002], что оказывает влияние Поглощение



Рис. 3. Фурье-ИК-спектры исходного образца α-ZrP (*1*) и образцов α-ZrP, допированных оловом с мольными отношениями Sn/Zr: 0.25 (*2*), 0.5 (*3*), 0.75 (*4*) и 1 (*5*).

на глубину поглощения излучения и на коэффициент пропускания в выбранных условиях. В целом, спектральные данные соответствуют результатам рентгенографического анализа, рассмотренным выше.

Измерение адсорбции-десорбции азота

Для более полного понимания влияния добавок олова к фосфату циркония было необходимо определить текстурные свойства, такие как размер удельной поверхности, объема и диаметра пор. С этой целью были проведены измерения низкотемпературной адсорбции азота и расчет площади поверхности по методу БЭТ. Соответствующие данные, приведенные в табл. 1, указывают на то, что введение олова значительно влияет на текстуру. Видно, что с увеличением мольного отношения Sn/Zr растут удельная поверхность и общий объем пор, тогда как диаметр пор сужается. Увеличение удельной поверхности с ростом мольного отношения Sn/Zr можно объяснить снижением кристалличности образцов α -ZrP, которое в соответствии с рентгенографическими данными сопрвождает внедрение атомов Sn в кристаллическую структуру α -ZrP.

Фотокаталитическая активность

Эффективность фотокаталитического действия оценивали по степени разложения метилового красного и метиленового голубого в водных растворах под действием ультрафиолетового облучения в присутствии немодифицированного образца α -ZrP и образцов, допированных оловом. Степени разложения красителей (*X*%) определяли по формуле:

$$X = ((C_0 - C)/C_0) \times 100\%,$$

где C_0 и C – концентрации красителя в исходном растворе и после завершения фотокаталитического эксперимента. На рис. 4 и 5 показаны зависимости степени разложения красителей от продолжительности облучения раствора с метиловым красным и метиленовым голубым. Ошибку определения можно оценить в 5–10%. Видно, что фотокаталитическая активность чистого фосфата циркония очень мала (рис. 4, кривая *1* и рис. 5, кривая *1*) и после завершения облучения через 120 мин не превышает 10%.

В присутствии α -ZrP, допированных оловом (Sn/Zr = 0.25–1), степень фоторазложения метилового красного резко возрастает (рис. 4, кривые 2–5). Так, например, после облучения в течение 20 мин активность катализатора достигает уровня 75–90%. В то же время разрушение метиленового голубого не превышало 40%, даже если облучение продолжалось в течение 1 ч. При повышении концентрации модификатора в образце α -ZrP до значений Sn/Zr = 0.5–1 степень разложения красителя увеличивается после 2-ч облучения до 80–90%.

Sn/Zr (моль/моль)	EDX-анализ				Площадь	Общий	Диаметр пор
	0	Р	Zr	Sn	поверхности (м ² /г)	ооъем пор (мл/г)	(нм)
	(%)				(11/1)		
0	46.05	25.1	28.55	—	3.7	0.0041	4.44
0.25	40.12	24.99	26.47	8.43	18.3	0.014	3.04
0.50	31.45	22.09	24.8	21.66	30.6	0.021	2.70
0.75	30.39	20.97	25.52	22.12	40.6	0.026	2.53
1	25.12	16.48	26.03	32.37	47.8	0.028	2.25

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов α -ZrP, допированных оловом $0 \le Sn/Zr \le 1$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 2 2021



Рис. 4. Фотокаталитическое разложение красителя метилового красного в присутствии исходного образца α -ZrP (*1*) и образцов α -ZrP, допированных оловом с мольными отношениями Sn/Zr: 0.25 (*2*), 0.5 (*3*), 0.75 (*4*) и 1 (*5*).

Объяснить рост скорости разрушения красителя можно рядом причин, в частности, увеличением размера удельной поверхности, которое способствует усилению взаимодействия между красителем и фотокатализатором. Кроме того, в результате допирования может сузиться ширина запрещенной зоны и за счет этого может возрасти поглощение света, которое благоприятствует формированию кислородных вакансий — ловушек электронов. Это, в свою очередь, снизит скорость рекомбинации электронов и дырок и приведет к росту фотокаталитической активности.

Что касается различной устойчивости метилового красного и метиленового голубого, проявленной в одинаковых условиях облучения, то ее можно отнести к разной природе химических связей и атомов в структуре этих красителей, что отражается на особенностях контакта красителей с поверхностью фотокатализаторов.

выводы

Проведен синтез α-модификации фосфата циркония, и методом пропитки приготовлены образы фосфата циркония с различным мольным отношением Sn/Zr. Установлено, что количество олова, добавленного к фосфату циркония влияет на кристалличность полученных образцов и способствует преимущественному формированию плоскостей, ориентированных в направлении [002], что подтверждается рентгенографическими данными и согласуется с результатами, полученными с помощью Фурье-ИК-спектроскопии и Раманспектроскопии краевого рассеяния.



Рис. 5. Фотокаталитическое разложение красителя метиленового голубого в присутствии исходного образца α -ZrP (1) и образцов α -ZrP, допированных оловом с мольными отношениями Sn/Zr: 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4) и 1 (5).

Добавки олова отражаются и на текстурных свойствах α-фосфата циркония. Такие текстурные характеристики, как размер удельной поверхности, объем пор и диаметр пор вносят определенный вклад в повышение фотокаталитической активности в разложении метилового красного и метиленового голубого.

При увеличении количества модифицирующей добавки олова скорость разложения метилового красного возрастает быстрее, чем у метиленового голубого. Эта разница особенно заметна при облучении в течение первого часа, но уже через 2 ч в присутствии фотокатализаторов с одним и тем же отношением Sn/Zr степень разложения обоих красителей выравнивается.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за помощь в работе профессора И. Отмана — руководителя Комиссии по атомной энергии и д-ра А.В. Аллафа — директора химического отдела. Авторы признательны также сотрудникам отдела А. Телло, А. Альзеиру и М. Нидаль Алькафри за участие в спектроскопических измерениях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Lu W.Q., Xie S.H., Zhou W.S., Zhang S.H., Liu A.L. // Open Environmental Sciences. 2008. V. 2. P. 1.
- Jacob J. // Int. J. Biosci. Biochem. Bioinform. 2013. V. 3. P. 657.
- Yadav A.K., Jain C.K., Malik D.S. // J. Sustain. Environ. Res. 2014. V. 3. P. 95.
- 4. Saini R.D. // Int. J. Chem. Eng. Res. 2017. V. 9. P. 121.
- Reddy S.S., Kotaiah B., Reddy N.S.P. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. V. 22. P. 369.
- Devyani R., Padhi B.S. // Int. J. Environ. Sci. 2012. V. 3. P. 940.
- Lodhi R.S., Lal N. // Int. Res. J. Eng. Technol. 2017. V. 4. P. 121.
- 8. Karpinska J., Kotowska U. // Water. 2019. V. 11. P. 1.
- Lakshmi S.S., Rajesh E.S., Kumar R.P. // Int. J. Civil. Eng. Technol. 2018. V. 9. P. 452.
- Kaleta J., Kida M., Koszelnik P., Papciak D., Puszkarewicz A., Tchórzewska-Cieślak B. // Arch. Environ. Prot. 2017. V. 43. P. 32.
- Goyal B., Sharma R., Mehta P. // Curr. Res. Pharm. Sci. 2015. V. 5. P. 1.
- Ali I., Asim M., Khan T.A. // J. Environ. Manage. 2012. V. 113. P. 170.
- Исаев А.Б., Магомедова Г.А., Закаргаева Н.А., Адамадзиева Н.К. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 204.
- 14. *Никазар М., Голиванд К., Маханпур К. //* Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 230.
- 15. Kassem M. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 29.
- Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирниотис П.Г., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 203.
- Воронцов А.В., Козлова Е.А., Бесов А.С., Козлов Д.В., Киселев С.А., Сафатов А.С. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. С. 829.

- Stanković H., Krstić A., Rubežić M., Vasić M., Ranđelović M., Zarubica A. // Advanced Technologies. 2019. V. 8. P. 82.
- 19. Shivaraju H.P., Chandrashekar C.K. // Int. J. Res. Chem. Environ. 2012. V. 2. P. 26.
- Khalilova H.K., Hasanova S.A., Aliyev F.G. // J. Environ. Prot. 2018. V. 9. P. 691.
- 21. *Manohari J., Bindu G.H., Jyothi K.D., Kumar Y.V. //* J. Chem. Chem. Sci. 2018. V. 8. P. 642.
- 22. Benhebal H., Wolfs C., Kadi S., Tilkin R.G., Allouche B., Belabid R., Collard V., Felten A., Louette P., Lambert S.D., Mahy J.G. // Inorganics. 2019. V. 7. P. 77.
- 23. Barhon Z., Belhaj M., Albizane A., Azzi M., Saffaj N., Bennazha J., Younssi S.A. // Fresenius Environ. Bull. 2009. V. 18. P. 2323.
- 24. Rapôsoa C.M.O., Eonb J.G. // Mater. Res. 2002. V. 5. P. 421.
- Bruque S., Aranda M.A.G., Losilla E.R., Olivera-Pastor P., Maireles-Torres P. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 893.
- Wong M., Ishige R., White K.L., Li P., Kim D., Krishnamoorti R., Gunther R., Higuchi T., Jinnai H., Takahara A., Nishimura R., Hung-Jue Sue // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 1.
- 27. Slade R.C.T., Knowles J.A., Jones D.J., Roziere J. // Solid State Ionics. 1997. V. 96. P. 9.
- Zhou Y., Noshadi I., Ding H., Liu J., Parnas R.S., Clearfield A., Xiao M., Meng Y., Sun L. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 17.
- 29. Shakshooki S.K., Arafa E.A., Etwire E., Bejey A.M. // Acad. J. Chem. 2017. V. 2. P. 16.
- Jiang Q., Liu M., Ma H., Wang T., Kuai Y. // Optic. Mater. 2016. V. 62. P. 447.

Effects of Structural And Textural Aspects on the Photocatalytic Performance of Zirconium Hydrogen Phosphate Doped with Tin Metal

M. Kassem^{1,} * and H. Harmalani¹

¹Atomic Energy Commission of Syria, Chemistry Department, P.O. Box 6091, Damascus, Syria *e-mail: cscientific@aec.org.sy

The preparation of zirconium hydrogen phosphate, α -Zr(HPO₄)₂ · H₂O (α -ZrP), and its tin dopped derivatives were described. The structural and textural properties of the prepared materials were examined and their effect on catalytic performance in the removal of dyes such as methyl red and methylene blue from the aqueous solutions was revealed. The crystalline zirconium hydrogen phosphate was prepared by the interaction between zirconium tetrachloride and phosphoric acid in the presence of fluoric acid. The α -ZrP samples doped with tin were obtained by the impregnation method. X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and nitrogen adsorption analysis were applied to explore the structural and textural properties of α -ZrP modified by the addition of various amounts of tin. The obtained results indicated a significant effect of the tin amount on these properties. As a result of tin addition, a gradual decrease in the crystallinity of the samples was observed with the appearance of preferred orientation for the [002] planes. These changes coincided with an increase in the surface area and the total pore volume as well as a decrease in pore diameter. Investigation of the photocatalytic activity of the studied materials in the degradation methyl red and methylene blue indicated a significant increase in the degradation extent of the dyes with increasing amount of tin.

Keywords: zirconium hydrogen phosphate, tin, photocatalytic performance, dyes

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 62 № 2 2021