

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ТИОМОЧЕВИНЫ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь*

Денисов Н.М.

Борисенко В.Е. – д.ф.-м.н., профессор

Порошковые материалы синтезированы методом термообработки тиомочевина при 550°C и 600°C в условиях ограниченного доступа воздушной атмосферы. Исследованы фотолюминесцентные и фотокаталитические свойства синтезированных порошков.

Нарастающее загрязнение окружающей среды отходами промышленной, хозяйственной и бытовой деятельности человека приводит к снижению доступности и качества питьевой воды. Особую угрозу представляют органические загрязнители ввиду их высокой токсичности и устойчивости по отношению к традиционным методам очистки воды. Фотокатализ является одним из наиболее перспективных методов устранения органических загрязнений. Он позволяет полностью разлагать органические соединения на углекислый газ и воду в присутствии материала-фотокатализатора, используя при этом лишь энергию солнечного излучения. В настоящее время усиленно исследуются фотокатализаторы на основе нитрида углерода (C_3N_4). Ширина запрещенной зоны данного материала (2,7 эВ для C_3N_4 с графитоподобной кристаллической структурой [1]) позволяет ему поглощать излучение с длиной волны менее 459 нм, захватывая, таким образом, видимую область спектра, составляющую основную часть спектральной мощности излучения Солнца. К его преимуществам также относят высокую химическую стабильность (в концентрированных кислотах, щелочах и органических растворителях), фотостабильность и простоту синтеза методом термической полимеризации органических азотсодержащих прекурсоров (меламин, цианамид, тиомочевина и др.). Соответственно, целью данной работы является синтез порошковых материалов методом термообработки тиомочевина при режимах, соответствующих применяемому при формировании C_3N_4 , а также исследование их фотолюминесцентных и фотокаталитических свойств.

Синтез вышеупомянутых порошков мы производили методом термообработки 2 г тиомочевина в фарфоровых тиглях, накрытых крышками, при 550°C и 600°C в течение 30 мин в воздушной атмосфере. После естественного охлаждения тиглей извлеченные из них порошки перемалывали в агатовой ступке. Спектры фотолюминесценции порошков регистрировали при комнатной температуре с помощью камеры, оснащенной матрицей Hamamatsu S7031-1006S, при возбуждении монохроматическим излучением с длиной волны 345 нм, выделенным из широкого спектра излучения ксеноновой лампы (мощностью 1 кВт) двойным монохроматором Solar TII DM 160. Фотокаталитическую активность синтезированных порошков оценивали по обесцвечиванию водных растворов органического красителя Родамина В (концентрация 10 мг/л, объем 3 мл) в присутствии 10 мг порошков при облучении светом ртутной лампы (8 Вт, длина волны излучения 365 нм), светодиодной лампой белого света (20 Вт) или лампой накаливания (60 Вт).

В результате термообработки тиомочевина при 550°C получен равномерно-желтый порошок, а при 600°C – смесь из порошков желтого, бледно-желтого и оранжевого цветов. Согласно более ранним исследованиям [2], при данных режимах термообработки из продуктов термического разложения тиомочевина синтезируется меламин, последующая термическая полимеризация которого приводит к образованию C_3N_4 , имеющего желтый цвет.

Спектры фотолюминесценции синтезированных порошков показаны на рисунке 1. Порошок, синтезированный при 550°C, имеет максимум интенсивности фотолюминесценции на длине волны 479 нм. С повышением температуры синтеза до 600°C наблюдается смещение положения максимума к длине волны 496 нм, при этом общая интенсивность фотолюминесценции снижается. Аналогичные результаты были ранее получены в [3] для порошков C_3N_4 , сформированных методом термической полимеризации меламин, при этом красное смещение пика фотолюминесценции с повышением температуры авторы связывали с повышением степени полимеризации C_3N_4 и, как следствие, уменьшением ширины его запрещенной зоны в результате перекрытия молекулярных орбиталей, делокализации возбужденных электронов через сопряженные π-связи и их релаксации на энергетические уровни с более низкой энергией.

Заметное обесцвечивание растворов красителя в присутствии порошков, полученных при 550°C и 600°C, не наблюдалось как при выдержке растворов в темноте, так и при облучении ультрафиолетовым излучением ртутной лампы. В то же время, при облучении светом светодиодной лампы порошки продемонстрировали наиболее высокую фотокаталитическую активность, выраженную в полном обесцвечивании растворов красителя за 25 мин (рисунок 2). Наличие фотокаталитической активности у синтезированных порошков при облучении видимым светом может указывать на присутствие C_3N_4 в их составе. Полное обесцвечивание раствора красителя достигнуто и при облучении лампой накаливания, но для этого потребовалось больше времени (около 60 мин). По всей видимости, это связано с меньшей долей синего света, необходимого для воз-

буждения электронов из валентной зоны в зону проводимости C_3N_4 , в спектре ее излучения.

В заключение, метод термической полимеризации тиомочевины при 550–600°C позволяет синтезировать порошковые материалы, перспективные для применения в области фотокаталитической очистки воды. Синтезированные порошки демонстрируют ряд свойств, характерных для C_3N_4 : желтый цвет, фотолюминесценция с максимумами в диапазоне длин волн 450–500 нм и высокая фотокаталитическая

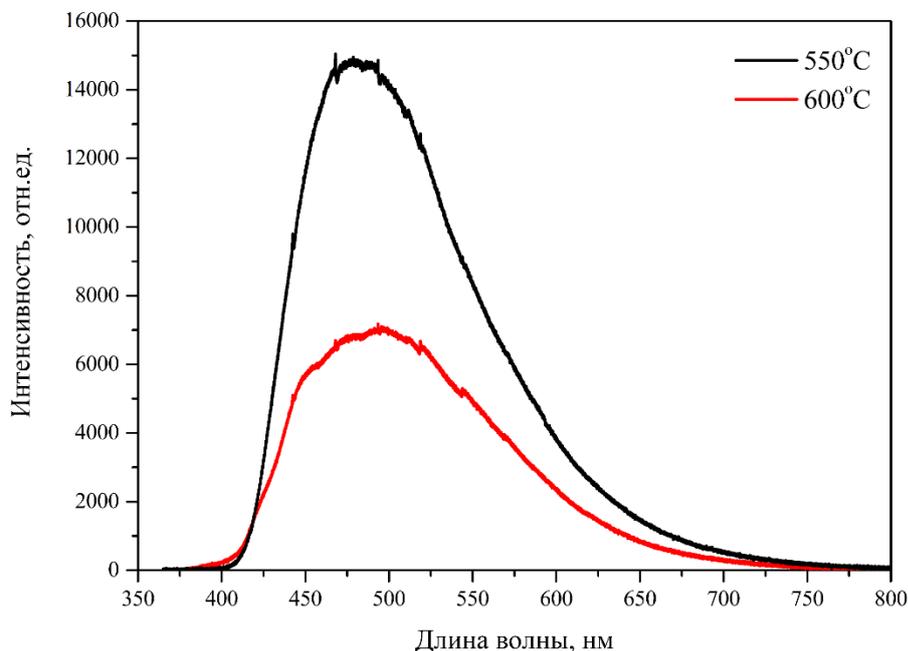


Рис. 1 – Спектры фотолюминесценции порошков, полученных в результате термообработки тиомочевины при 550°C и 600°C

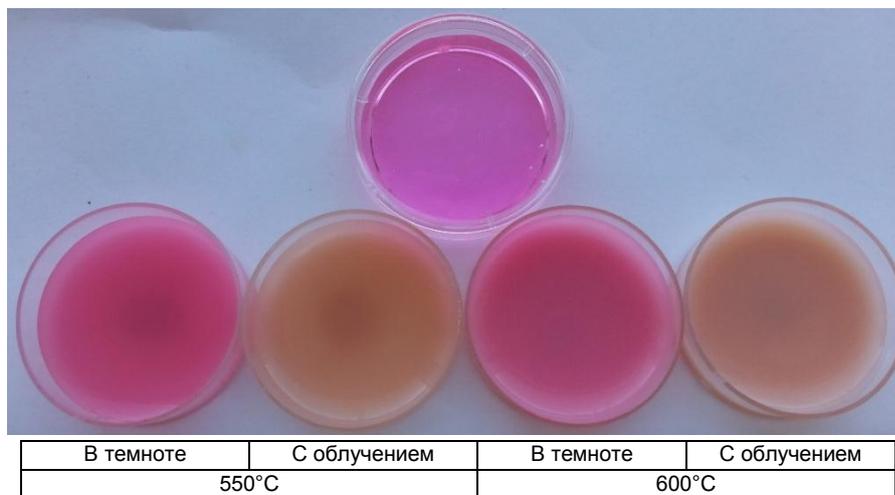


Рис. 2 – Фотографии растворов Родамина В, выдержанных в темноте или подвергнутых облучению видимым светом светодиодной лампы в присутствии порошков, синтезированных при 550°C и 600°C, в течение 25 мин. В верхней части фотографии показан исходный раствор Родамина В без добавления порошков

активность при облучении видимым светом. Тем не менее, с целью установить точный состав и структуру синтезированных порошков планируется проведение дальнейших исследований.

Список использованных источников:

1. Ong, W. J. Graphitic Carbon Nitride ($g-C_3N_4$)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? / W. J. Ong [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – P. 7159–7329.
2. Zhang, G. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts / G. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 8083–8091.
3. Zhang, Y. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting $g-C_3N_4$ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine / Y. Zhang [et al.] // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1–8.