

**Liang Cui^{1,2}, Wangxi Zhang^{1,2,*}, Baoyan Liang^{1,2},
Linlin Wang¹, Mingli Jiao¹**

¹Materials and Chemical Engineering School,
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China

²Henan Joint International Research Laboratory
of Diamond Engineering Technology, Zhengzhou, P.R. China

*zwxlby@126.com

НР-НТ обробка гексагонального нітриду бору для підвищення фотокаталітичного розкладання органічних забруднювачів

Тверді відходи гексагонального нітриду бору (h-BN), отримані в результаті синтезу кубічного нітриду бору за високого тиску і високої температури (НР-НТ), використовували як фотокаталізатор для вивчення його ефективності розкладання в органічних забруднюючих речовинах. Результати показали, що основною фазою твердих відходів був h-BN, який містив невелику кількість фаз домішок. Зерна були неправильної форми, а розмір зерен становив приблизно кілька мікрон. У порівнянні з комерційним порошком h-BN, отримані відходи h-BN мали більшу здатність поглинання в усьому діапазоні видимого світла. Під час опромінення видимим світлом h-BN здатність до видалення органічних забруднювачів була дуже слабкою, але додавання H₂O₂ покращало фотокаталітичні характеристики відходів h-BN і посприяло майже повному розкладанню барвників метилоранж, родамін Б і метиленовий синій за 30, 60 і 80 хв відповідно.

Ключові слова: h-BN, відходи, фотокаталіз, H₂O₂, розкладання.

ВСТУП

Зі швидким розвитком індустріалізації утворюється багато стічних вод, що містять органічні забруднювачі та важкі метали, які становлять серйозну загрозу для навколишнього середовища та питної води. Тому дослідження ефективного видалення забруднюючих речовин, які знаходяться у воді, є дуже важливим. За останні десять років технологія каталізу за допомогою видимого світла [1, 2] привернула велику увагу, оскільки вона використовує сонячне випромінювання як джерело світла. Технологія має такі переваги, як чистоту, малу вартість, відновлюваність та простоту експлуатації. Розробка ефективних каталізаторів, що реагують на видиме світло, є важливою проблемою в галузі фотокаталізу.

Гексагональний нітрид бору (h-BN) є пластинчастим матеріалом із графітоподібною структурою [3, 4]. Шари h-BN мають сильні ковалентні зв'язки та слабкі фізичні зв'язки (сили Ван-дер-Ваальса). Така унікальна структура надає h-BN чудову хімічну/термічну стабільність, механічну міцність, теплопровідність та електричні властивості, тому його застосовують в багатьох галузях [4]. На даний час у багатьох дослідженнях повідомляють про застосування матеріалів h-BN у галузі фотокаталізу [5, 6], також його можна вико-

ристовувати як промотор переносу дірок у напівпровідниках. Коли напівпровідники контактують з h-BN, дірки з напівпровідників можуть бути перенесені на поверхню h-BN через його негативний заряд [6]. Крім того, пористий h-BN має велику площу поверхні та хорошу термічну стабільність. Його можна використовувати як матеріал-носіє для напівпровідників для покращення фотокаталітичної активності [7–10]. Наприклад, для пористих композитів BN/TiO₂ [7] висока питома поверхня BN сприяє високій адсорбційній здатності TiO₂ для забруднюючих речовин і значно покращує його фотокаталітичну здатність. Однак поверхнева модифікація BN і створення фотокаталітичних матеріалів напівпровідник/BN залишаються дуже складними, в основному через високу хімічну інертність h-BN.

h-BN є сировиною для синтезу кубічного BN. В умовах високих температури та тиску h-BN перетворюється на кубічний BN (cBN) під дією кількох каталізаторів, таких як металевий літій. Після реакції велика (30–50 % (за масою)) кількість неперетвореного h-BN залишається як відходи, що є марною витратою ресурсів. У процесі синтезу cBN висока температура та високий тиск сприяють тому, що металевий каталізатор, вбудований у поверхню h-BN, утворює велику кількість дефектів решітки на цій поверхні. Ця модифікаційна обробка може надати відходам h-BN фотокаталітичні властивості. Однак досі фотокаталітичні характеристики відходів h-BN у видимому світлі не досліджували.

У цьому дослідженні відходи h-BN з додаванням H₂O₂ використовували як фотокаталізатор у видимому світлі для прискорення хімічного процесу деградації органічних забруднювачів, що містять важкі метали, такі як метилоранж (MO), метиленовий синій (МС), родамін Б (RhB).

ЕКСПЕРИМЕНТ

Як вихідний матеріал використовували порошок гексагонального нітриду бору високої (> 99,9 %) чистоти (середній розмір частинок – 10 мкм). Невелику кількість нітриду літію (чистота > 99,9 %, середній розмір частинок – 53 мкм) додавали як каталізатор. Процес синтезу кубічного нітриду бору відбувався за таких параметрів: температура – 1400 °С, час витримки – 10 хв, тиск – 4,5 ГПа. Шлам синтезу кубічного нітриду бору послідовно зневоднювали, зневуглецьовали та травили з отриманням відходів гексагонального нітриду бору. Фазовий склад зразків аналізували за допомогою рентгенівського полікристалічного дифрактометра з обертовою мішенню RIGAKU Ultima IV (CuK α випромінювання). Мікроструктуру зразків аналізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) у поєднанні з енергетичною спектроскопією. Спектри дифузного відбиття (DRSs) і фотолюмінесценції були отримані за допомогою спектрофотометра UV-3600 PLUS з інтегруючою сферою та спектрофотометра F-4700 FL відповідно.

У фотохімічному реакційному пристрої CEL-LAB500-3 проводили експеримент фотокаталітичної деградації у видимому світлі з ксеноновою лампою потужністю 500 Вт і фільтром 420 нм. Фотокаталітичну активність зразка (1 г/л) досліджували шляхом розкладання 10 мг/л різних органічних барвників під дією видимого світла.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано XRD і SEM зображення відходів h-BN. Основною фазою відходів був h-BN, але можна помітити ще деякі фази домішок (див. рис. 1, а). Ці домішки були в основному каталізаторами або пірофілітом, фазу

якого було важко визначити. Розмір частинок відходів h-BN був дуже нерівномірним і малим, в діапазоні 1–10 мкм (див. рис. 1, б).

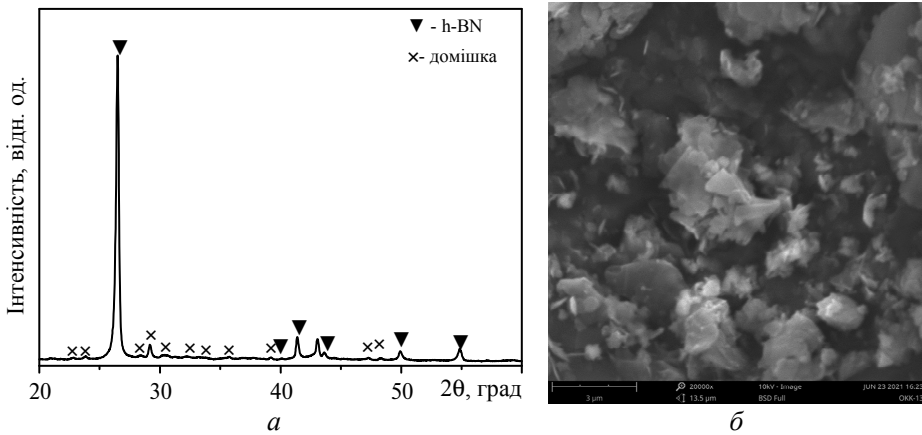


Рис. 1. XRD (а) і FE-SEM (б) зображення твердих відходів h-BN: h-BN (▼), інші домішки (×).

На рис. 2 показано DRS сировини h-BN, використаної для синтезу cBN, і відходів h-BN. Сировина h-BN явно мала погане поглинання в ультрафіолетовому світлі, а у видимому та інфрачервоному світлі воно було зовсім слабким. Поглинання відходів h-BN було значно кращим у всьому спектральному діапазоні, особливо його поглинання збільшується зі збільшенням довжини хвилі видимого світла. Відходи h-BN мали хорошу здатність поглинати видиме світло, що допомогло покращити їхні фотокаталітичні характеристики.

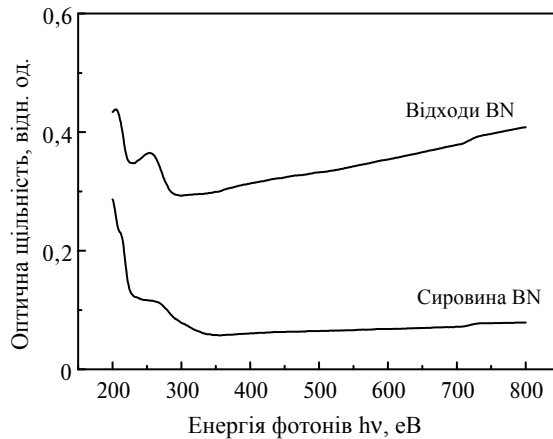


Рис. 2. DRS сировини і відходів h-BN.

Відходи h-BN було досліджено за допомогою XPS для подальшого визначення складу та стану валентності елемента каталізатора (рис. 3). Спектри B 1S і N 1S сировини h-BN (190,19 і 398,3 eV відповідно) співпадали з положенням піків типового h-BN [11].

Однак спектри B 1S і N 1S відходів h-BN помітно змінилися. За винятком положень піків B 1S і N 1S (190,20 і 398,09 eV) типового h-BN, можна виявити малокутові піки. Ці результати показали, що атоми в h-BN отримують електрони і енергія зв'язку збуджених фотоелектронів зсувається в бік низь-

ких значень в результаті взаємодії між h-BN і каталізатором за високої температури та високого тиску. Висока температура та високий тиск змінюють електронну структуру B та N, через це значно підвищується поглинання видимого світла, що може змінити їхні фотокаталітичні характеристики.

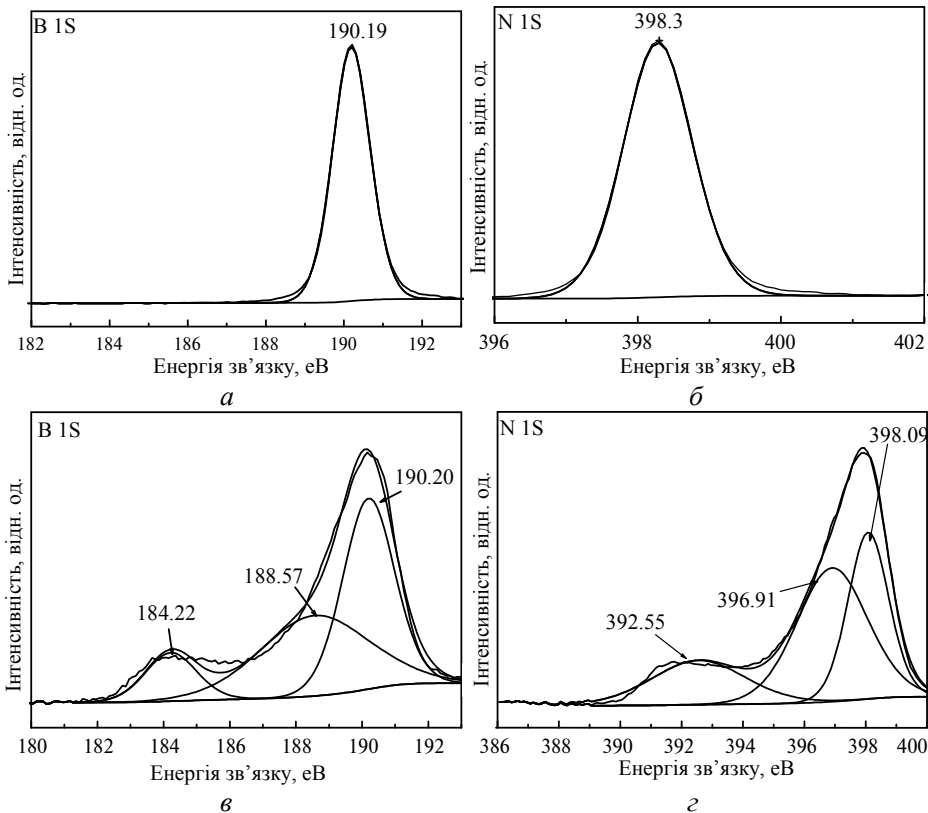


Рис. 3. XPS-спектри високої роздільної здатності сировини (а, б) і відходів (в, з) h-BN.

Результати фотокаталітичного розкладання у видимому світлі трьох барвників відходами h-BN показано на рис. 4. Відходи h-BN мали дуже слабку здатність до розкладання цих органічних забруднювачів. За допомогою H_2O_2 його фотокаталітичні характеристики можуть бути значно покращені. Відходи h-BN разом з H_2O_2 мали дуже хорошу синергетичну ефективність розкладання органічних забруднювачів. Під синергетичною дією H_2O_2 відходи h-BN можуть розкласти 99 % MO, MC і RhB за 30, 60 і 80 хв відповідно.

Дослідження виявило новий фотокаталізатор завдяки повному використанню відходів h-BN. Це допомогло “перетворити відходи на скарб” для вторинної утилізації. Додаючи H_2O_2 , відходи h-BN майже повністю розкладають різні барвники за 30–80 хв. Його також можна використовувати як носій і змішувати з іншими напівпровідниками для отримання матеріалів із покращеними фотокаталітичними характеристиками для подальшого його застосування.

Різні процеси спікання за високого тиску і температури або типи каталізаторів високого тиску безумовно мають великий вплив на структуру відходів нітриду бору та відповідні фотокаталітичні властивості.

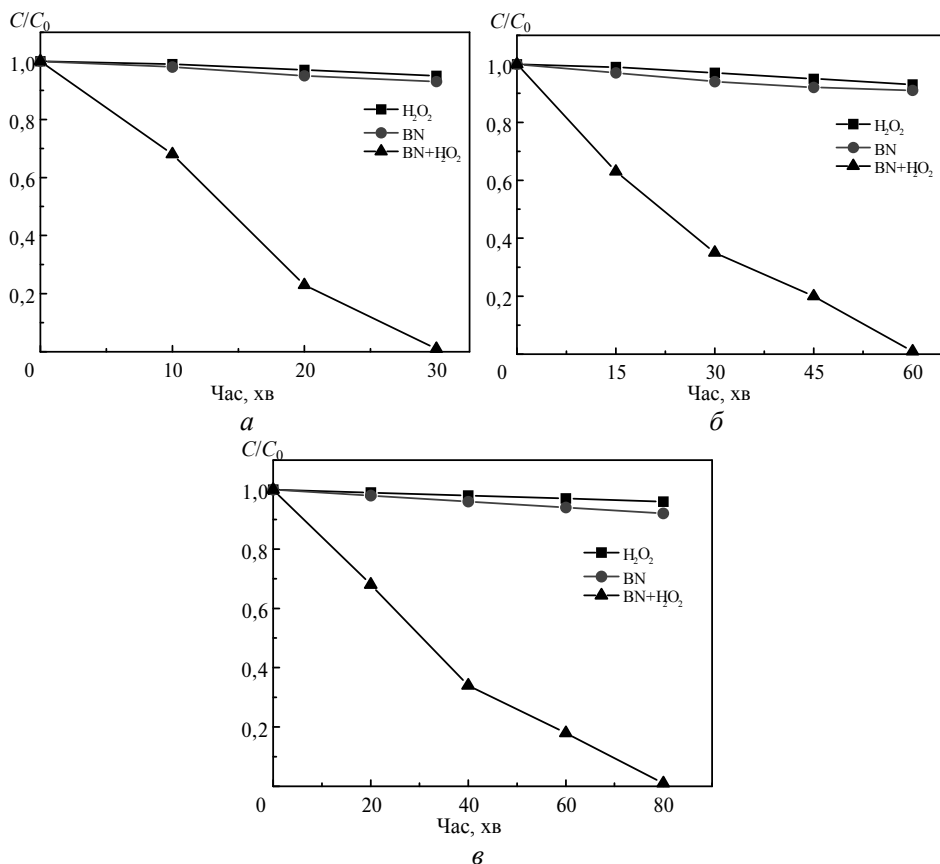


Рис. 4. Фотокаталітичне розкладання барвників МО (а), МС (б) і RhБ (в) відходами h-BN за допомогою H_2O_2 .

ВИСНОВКИ

Відходи h-BN, отримані під час синтезу кубічного BN за високих тиску і температури (HP-HT), були вперше використані для фотокаталітичного розкладання органічних забруднювачів у видимому світлі. У разі опромінення видимим світлом відходи h-BN мали дуже слабку здатність до розкладання до органічних забруднювачів. За допомогою додавання H_2O_2 було значно покращено їхню фотокаталітичну ефективність – барвники МО, МС та RhБ деградували за 30, 60 та 80 хв відповідно. Загалом відходи h-BN мають високий потенціал у фотокаталітичній обробці органічних забруднювачів.

ДЕКЛАРАЦІЯ КОНКУРУЮЧИХ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що у них немає відомих конкуруючих фінансових інтересів або особистих стосунків, які могли б вплинути на роботу, про яку йдеться в цій статті.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку ключовим науково-технологічним проектам у провінції Хенань (212102210465), плану ключових науково-дослідницьких проектів коледжів та університетів провінції Хенань (22A430041), науково-технологічному проекту провінції Хенань (211110231200); проекту розвитку

досягнень ключової програми/основної програми Технологічного університету Чжунюань (K2020ZDPY05).

Liang Cui^{1,2}, Wangxi Zhang^{1,2}, Baoyan Liang^{1,2}, Linlin Wang¹,
Mingli Jiao¹

¹Materials and Chemical Engineering School,
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China

²Henan Joint International Research Laboratory
of Diamond Engineering Technology, Zhengzhou, P.R. China
HP-HT treatment of hexagonal boron nitride for higher
photocatalytic degradation of organic pollutants

Hexagonal boron nitride (h-BN) solid waste recovered from the high pressure and High temperature (HP-HT) synthesis of cubic boron nitride was used as photocatalyst to study its degradation performance in organic pollutants. Results showed that the main phase of the solid waste was h-BN and it contained a small amount of impurity phase. The grains were irregular, and the grain size was approximately several microns. Compared with commercial h-BN powder, h-BN waste had strong light absorption ability in the whole light range. Under visible-light irradiation, the degradation ability of h-BN waste to organic pollutants was very weak. Adding H₂O₂ could significantly improve the photocatalytic performance of h-BN waste and basically degrade methyl orange (MO), rhodamine B (RhB), methylene blue (MB) in 30, 60, and 80 minutes, respectively.

Keywords: h-BN, waste, photocatalysis, H₂O₂, degradation.

1. Rontani J.F. Visible light-dependent degradation of lipidic phytoplanktonic components during senescence: a review. *Phytochemistry*. 2001. Vol. 58, no. 2. P. 187–202.
2. Likodimos V. Photonic crystal-assisted visible light activated TiO₂ photocatalysis. *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. Vol. 230. P. 269–303.
3. Zhang K.L., Feng Y.L., Wang F., Yang Z.C., Wang J. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*. 2017. Vol. 5. P. 11992–12022.
4. Wang H.L., Zhao Y.J., Xie, Y., Ma X.H., Zhang X.W. Recent progress in synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride. *J. Semicond.* 2017. Vol. 38, no. 3. art. 031003.
5. Li X., Zhang J., Zhang S.J., Xu S.S., Wu X.G., Chang J.C., He Z.L. Hexagonal boron nitride composite photocatalysts for hydrogen production. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 864. art. 158153.
6. Zhou C.Y., Lai C., Zhang C., Zeng G.M., Huang D.L., Cheng M., Hu L., Xiong W.P., Chen M., Wang J.J., Yang Y., Jiang L.B. Semiconductor/boron nitride composites: Synthesis, properties, and photocatalysis applications. *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. Vol. 238. P. 6–18.
7. Fu X.L., Hu Y.F., Yang Y.G., Liu W., Chen S.F. Ball milled h-BN: An efficient holes transfer promoter to enhance the photocatalytic performance of TiO₂. *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 244–245. P. 102–110.
8. Wang J.X., Shen J.Y., Fan D.L., Cui Z.S., Lü X.M., Xie J.M., Chen M. BN nanosheet: An efficient carriers transfer promoter and stabilizer to enhance the photocatalytic performance of Ag₂CO₃. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 147. P. 8–11.
9. Singh B., Singh K., Kumar M., Thakur S., Kumar A. Insights of preferred growth, elemental and morphological properties of BN/SnO₂ composite for photocatalytic applications towards organic pollutants. *Chem. Phys.* 2020. Vol. 531, art. 110659.
10. Xu H., Wu Z., Ding M.M., Gao X.H. Microwave-assisted synthesis of flower-like BN/BiOCl composites for photocatalytic Cr(VI) reduction upon visible-light irradiation. *Mater. Des.* 2018. Vol. 114. P. 129–138.

Надійшла до редакції 08.08.22

Після доопрацювання 19.09.22

Прийнята до опублікування 26.09.22