

Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11813>

УДК 546.64:546.725+546.05

Простой синтез плавающих фотокатализаторов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ по типу Фентона для деградации метилоранжа при значении pH, близком к нейтральному

Куинь Нху Ле Тхи^{1,2}, Тхи Куинь Чанг Ли^{1,2}, Ань Тьен Нгуен³, Куок Тхиет Нгуен⁴, Де-Хао Цай⁵, Тьен Кхоа Ле^{1,2}✉

¹Химический факультет, Научный университет, Хошимин, Вьетнам

²Химический факультет, Научный университет, Вьетнамский национальный университет, Хошимин, Вьетнам

³Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

⁴Институт прикладного материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий, 1В TL29, район 12, Хошимин, Вьетнам

⁵Химико-технологическое отделение, Национальный университет Цинхуа, Синьчжу, Тайвань, Китайская республика

Аннотация

Хотя метилоранж широко применяется в текстильной промышленности, он считается одним из наиболее токсичных красителей, оказывая негативное воздействие на водную среду и создавая необходимость по его удалению из водоемов. Таким образом, в настоящей статье представлен синтез новых плавающих фотокатализаторов Фентона на основе иммобилизации наночастиц Fe_2O_3 на поверхности губок из люфы для деградации метилоранжа под воздействием оксалата. Плавающие каталитические губки были подготовлены простым методом осаждения с последующим нагревом с обратным холодильником, а затем описаны с помощью эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, атомно-абсорбционной спектрометрии и опытов по адсорбции/десорбции азота. Согласно экспериментальным результатам, метилоранж успешно разлагался на плавающих губках-катализаторах под воздействием света при pH, близком к нейтральному. Также было установлено, что каталитическая активность усиливается с ростом кристалличности наночастиц Fe_2O_3 , чего можно добиться при нагреве с обратным холодильником. Кроме того, благодаря плавучести данные губки легко отделяются от раствора и тем самым не образуют вторичный источник загрязнения воды.

Ключевые слова: фотокатализатор Фентона, плавучий материал, Fe_2O_3 , люфа, кристалличность

Источник финансирования: Исследование осуществляется с использованием средств гранта № U2022-11 Научного университета, Вьетнамский национальный университет, Хошимин.

Для цитирования: Ле Т. К. Н., Ли Т. К. Ч., Нгуен А. Т., Нгуен К. Т., Цай Д.-Х., Ле Т. К. Простой синтез плавающих фотокатализаторов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ по типу Фентона для деградации метилоранжа при значении pH, близком к нейтральному. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 68–77. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11813>

For citation: Le T. Q. N., Ly T. Q. T., Nguyen A. T., Nguyen Q. Th., Tsai D.-H., Le T. Kh. Simple synthesis of floating $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ catalysts for the photo-Fenton degradation of methyl orange at near neutral pH. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 68–77. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11813>

✉ Тьен Кхоа Ле, e-mail: ltkhoa@hcmus.edu.vn

© Ле Т. К. Н., Ли Т. К. Ч., Нгуен А. Т., Нгуен К. Т., Цай Д.-Х., Ле Т. К., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Благодаря эффективному окрашиванию без протравного красителя и доступной цене азокрасители получили широкое распространение и стали важнейшей категорией синтетических красителей в текстильной промышленности [1]. Метилоранж, один из видов азокрасителей, представляет собой анионный водорастворимый сульфированный краситель, который способен придавать яркий оранжевый цвет разнообразным материалам, таким как хлопок, бумага, нейлон и кожа [2]. Тем не менее, подобно другим азокрасителям, метилоранж считается токсичным, потенциально канцерогенным и, следовательно, вредным для окружающей среды веществом [3, 4]. К тому же, поскольку метилоранж содержит азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$), а также ароматические группы, данный органический краситель обладает высокой устойчивостью и с трудом поддается выведению традиционными физическими или биологическими методами [5]. В результате для удаления метилоранжа из сточных вод требуется усовершенствованный процесс окисления с использованием фотокатализаторов [6] или фотокатализаторов Фентона [7] для разложения молекул метилоранжа до более мелких фракций, которые удастся устранить путем дальнейшей биологической обработки [2]. Более того, сообщалось, что данный азокраситель разлагается под воздействием видимого света с помощью гетерогенной каталитической системы на основе наночастиц $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, которые реагируют как на фотокаталитический механизм, так и на фотокаталитический механизм Фентона [8]. Схожим образом, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с различной морфологией (структуры с формой круассана или ежа, а также фактурные микросферы) были успешно получены гидротермальным методом и применены в качестве фотокатализатора Фентона для разложения метилоранжа под воздействием УФ-излучения при наличии H_2O_2 [9]. Однако в основном эти катализаторы использовались в виде мелкодисперсных порошков, которые при диспергировании в сточных водах трудно отделить от водной массы, поэтому они легко превращаются в источник вторичного загрязнения.

С точки зрения практического применения, крайне полезной может стать иммобилизация каталитического Fe_2O_3 на восстанавливаемой подложке. Сообщалось, что частицы Fe_2O_3 могут осаждаться на различных волокнистых подложках, таких как целлюлоза [10], стекловолоконно [11], ткань из углеродного волокна [12] и т. д.

В последнее время губки люфы, полученные из плодов Люффы цилиндрической, привлекли немало внимания в качестве недорогой и экологически чистой подложки/носителя для неорганических катализаторов [13, 14]. Этот природный сетчатый материал обеспечивает волокнистую структуру высокопористых нитей с высокой адсорбционной емкостью [15]. Кроме того, губки из люфы имеют низкую плотность, благодаря чему могут держаться на поверхности воды. В результате ожидается, что сочетание фотокатализаторов Фентона и губок из люфы способствует поглощению света катализаторами, а также отделению катализаторов от сточных вод после обработки.

При этом, насколько нам известно, применение наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, осажденных на губки из люфы, в качестве плавающих фотокатализаторов Фентона для деградации метилоранжа, до сих пор остается неизученным. Синтез губок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ также представляет собой сложный процесс. Обычно иммобилизацию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на подложке начинают с осаждения ионов Fe^{3+} в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на поверхности подложки, а затем отжигают при высоких температурах, чтобы преобразовать $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако на данном этапе отжига плавающий катализатор $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ может быть разрушен, поскольку волокна люфы не способны выдерживать температуры свыше $200\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому в данной работе мы предложили синтезировать новые плавающие катализаторы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ методом нагрева с обратным холодильником при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$ вместо отжига при высоких температурах. Такие восстанавливаемые фотокатализаторы Фентона были использованы для разложения метилоранжа как под воздействием УФА-излучения, так и под действием видимого света при наличии щавелевой кислоты в качестве источника образования радикалов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы и реагенты

В данной работе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($> 98\%$), NaOH ($\geq 97\%$) и метилоранж (индикаторная степень) были приобретены у компании Xilong Scientific Co., Ltd. (Китай). $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.5\%$) был приобретен у Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd (Китай). Все эти химические реагенты использовались в полученном виде, без очистки. Высушенные плоды люфы были получены от компании VINHANDS Co. (Хошимин, Вьетнам) и затем разрезаны на прямоугольные губки размером

20×30 мм и толщиной 5 мм. Они были несколько раз промыты деионизированной водой и обработаны раствором NaOH (0.1 моль·л⁻¹) при температуре 80 °С в течение 2 часов, чтобы удалить лигнин, природные масла, воск и другие примеси. Данный этап также необходим для поддержания взаимодействия между частицами катализатора и волокнами люфы. После этого губки ополаскивали деионизированной водой, чтобы смыть с их поверхности остатки NaOH, и высушивали при температуре 100 °С для получения предварительно обработанных губок из люфы для иммобилизации наночастиц Fe₂O₃.

2.2. Синтез плавающих катализаторов

Иммобилизация наночастиц Fe₂O₃ на губках из люфы включает два простых этапа: осаждение и нагрев с обратным холодильником. На первом этапе предварительно обработанные губки из люфы пропитывались 200 мл раствора Fe(NO₃)₃ (0.5 моль·л⁻¹) в течение 1 часа. Затем к полученной смеси по каплям добавляли раствор NaOH (1.5 моль·л⁻¹) до получения pH 11 при постоянном перемешивании с образованием коричневого осадка Fe(OH)₃. На следующем этапе всю смесь нагревали с обратным холодильником (~100 °С) в течение 2 часов, чтобы на поверхности волокон люфы образовались наночастицы Fe₂O₃. Смесь охлаждали до комнатной температуры, после чего губки из люфы, покрытые Fe₂O₃, промывали деионизированной водой, пока pH этой воды не доходил до 7. В конце губки были высушены при 150 °С в течение 1 часа и получили название Fe₂O₃/Luffa-2. Для сравнения также были подготовлены губки из люфы без покрытия и губки из люфы с покрытием из Fe₂O₃, к которым не применялся нагрев с обратным холодильником. Они получили названия Luffa и Fe₂O₃/Luffa-0 соответственно.

2.3. Характеристика материала

С помощью рентгеновских дифрактограмм были изучены кристаллическая структура и фазовый состав всех катализаторов Fe₂O₃/Luffa. Образцы были высушены в вакууме при 100 °С в течение 3 часов, измельчены в мелкий порошок, а затем проанализированы с помощью дифрактометра SIEMENS D5000 (Bruker, Биллерика, Массачусетс, США) с CuKα-излучением (λ = 1.5406 Å). Применяемый ток и рабочее напряжение были установлены на уровне 40 мА и 45 кВ соответственно. Морфологию и микроструктуру наших образцов изучались с помощью полевой эмиссионной сканирующей элек-

тронной микроскопии (FESEM) на микроскопе SU8000 (Hitachi, Токио, Япония) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Содержание частиц Fe на поверхности волокон люфы определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на спектрометре AA-6300 (Shimadzu, Япония). Кроме того, площадь поверхности губок из люфы до и после осаждения наночастиц Fe₂O₃ измерялась методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью изотерм адсорбции/десорбции азота, зафиксированных на анализаторе Nova 1000e (Quantachrome, Бойнтон-Бич, Флорида, США) при 77 К.

2.4. Опыты с фотокатализатором Фентона

Фотокаталитическое разложение метилоранжа (МО) по типу Фентона на плавающих образцах Fe₂O₃/Luffa-X проводилось как в ультрафиолетовых лучах спектра А, так и в видимом свете при наличии щавелевой кислоты в качестве источника образования радикалов. Все эксперименты проводились при комнатной температуре, регулируемой системой циркуляции воды. Для каждого каталитического опыта 8 кусочков губок Fe₂O₃/Luffa рассеивали в статическом стеклянном реакторе, содержащем 250 мл водного раствора МО (10⁻⁵ моль·л⁻¹) и щавелевой кислоты (10⁻³ моль·л⁻¹). Начальное значение pH этого раствора сдвигали до 6 с помощью разбавленного раствора H₂SO₄ или NaOH. Перед облучением реакционный раствор перемешивали магнитной мешалкой в темноте в течение 1 часа, чтобы стабилизировать адсорбцию молекул МО на поверхности катализатора. Далее для проведения фотокаталитического процесса Фентона использовали лампу с ультрафиолетовыми лучами спектра А (UVA) (9 Вт Radium 78, 33.0 Вт·м⁻²) или лампу видимого света (9 Вт Osram Dulux S, 12.5 Вт·м⁻²). Лампы устанавливались на высоте 10 см над поверхностью раствора. В ходе облучения через определенные промежутки времени из реактора отбирали 5 мл раствора красителя, чтобы определить концентрацию МО на спектрофотометре Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, США) при длине волны 464 нм (максимальная длина волны поглощения метилоранжа [16]).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеристика плавающих катализаторов

На рис. 1 показаны цифровые снимки образцов губок люфы, Fe₂O₃/Luffa-0 и Fe₂O₃/Luffa-2.

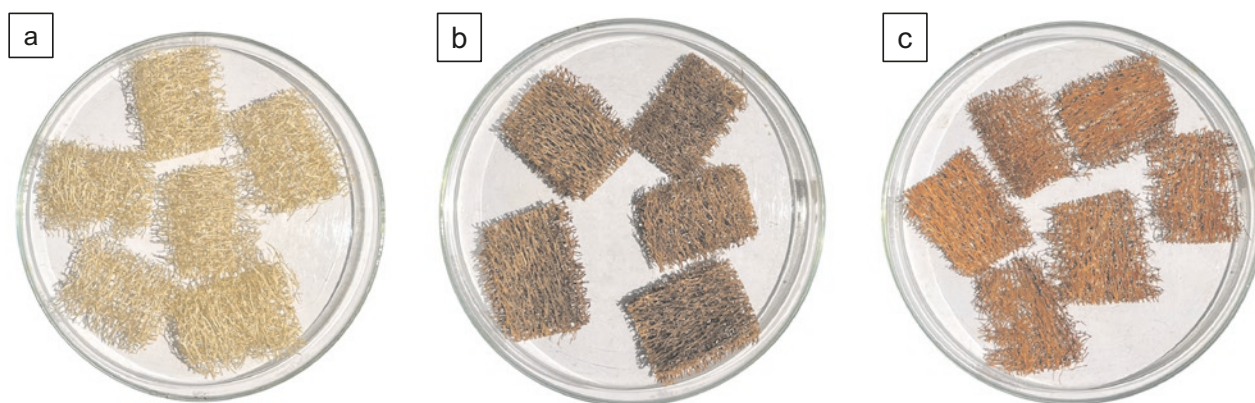


Рис. 1. Цифровые снимки губок люфы (а), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ (b) и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ (c)

Отмечается, что губки без покрытия обладают характерным желтым цветом, присущим высушенным плодам люфы, тогда как образец $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ коричневого цвета, что указывает на наличие частиц, содержащих Fe(III) на волокнах люфы. Примечательно, что при нагревании губок $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ с обратным холодильником в течение 2 часов коричневый цвет постепенно меняется на красновато-коричневый. Такого рода изменение цвета предполагает, что на поверхности люфы происходит трансформация кристаллической структуры, морфологии или количества содержащих Fe(III) частиц.

Морфологию губок из люфы и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ исследовали с помощью микрофотографий FESEM. На рис. 2а можно увидеть, что губки из люфы без покрытия имеют волокнистую текстуру нитей с высокой шероховатостью поверхности. Ожидается, что подобная морфология повысит доступность поверхности для наночастиц, содержащих Fe(III). Более того, в образце $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ наблюдаются прикрепленные к поверхности волокон люфы агрегаты размером около 100 нм (рис. 2б). Агрегаты состоят из мельчайших частиц, соеди-

ненных между собой сторонами. Вероятно, их можно отнести к наночастицам Fe_2O_3 с низкой степенью кристалличности. К тому же, помимо агрегатов, возникающих на поверхности люфы, под волокнами люфы, судя по всему, также находится значительное количество наночастиц. Только при нагреве губок $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ с обратным холодильником в течение 2 часов были четко видны наночастицы Fe_2O_3 с многогранной формой и размером частиц от 50 до 100 нм (рис. 2в). Выращенные наночастицы по-прежнему находятся в состоянии скопления, но границы зерен легко заметны, что позволяет предположить хорошую степень кристаллизации наночастиц Fe_2O_3 в данном образце.

Кристаллическая структура и фазовый состав губок люфы и образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ охарактеризованы с помощью рентгенограмм (рис. 3). На рентгенограммах губок из люфы показано характерное поведение кристаллов целлюлозы I с четырьмя дифракционными пиками при 15.0, 16.5, 22.8 и 34.5°, что соответствует плоскостям (10), (110), (002) и (023) (пространственная группа $P-2$, JCPDS No. 03-0226). У образца $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$

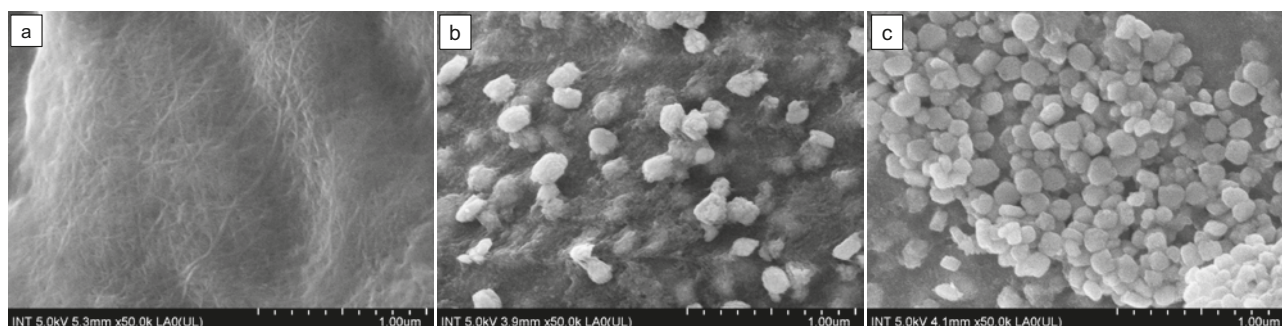


Рис. 2. Микрофотографии губок люфы (а), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ (b) и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ (c), полученные с помощью эмиссионной сканирующей электронной микроскопии

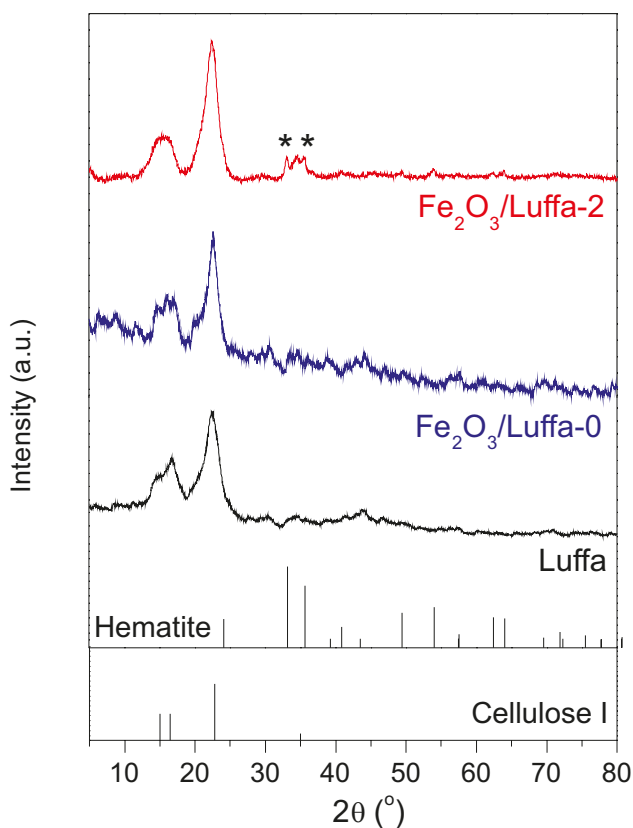


Рис. 3. Рентгенограммы образцов люфы, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$

наблюдались два дополнительных слабовыраженных пика при 33.1° и 35.6° , которые можно сопоставить с плоскостями (104) и (110) гематитовой фазы Fe_2O_3 [17] (пространственная группа $R\text{-}\bar{3}c$, JCPDS № 86-0550). Однако интенсивность этих дифракционных пиков крайне мала, как и соотношение сигнал/шум, что указывает на низкую кристалличность компонента Fe_2O_3 . Дифракционные пики фазы гематита и фазы целлюлозы I на рентгенограмме образца $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$, напротив, явно имели повышенную интенсивность. Данный результат подтверждает, что простой метод нагрева с обратным холодильником может использоваться для повышения кристалличности как наночастиц Fe_2O_3 , так и целлюлозных волокон, что согласуется с исследованием FESEM.

Таблица 1. Удельная поверхность и содержание Fe на поверхности образцов люфы, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe-content ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Luffa	0.554	
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$	3.241	58.2
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$	1.820	36.3

Поскольку изменения в морфологии и кристаллической структуре наших каталитических образцов способны повлиять на их удельную поверхность, были проведены опыты по изотермам адсорбции/десорбции азота. По этим изотермам были рассчитаны удельные площади поверхности БЭТ, которые представлены в таблице 1. Как ни удивительно, хотя губки без покрытия обладают высокой шероховатостью поверхности, их удельная поверхность очень ограничена ($0.554 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). При этом удельная поверхность заметно увеличивалась при иммобилизации наночастиц Fe_2O_3 на волокнах люфы. Более того, образец $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ имеет наибольшую удельную поверхность ($3.241 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), что можно объяснить наличием многочисленных мельчайших частиц на волокнах люфы. У образца $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ удельная поверхность меньше, что соответствует росту наночастиц Fe_2O_3 .

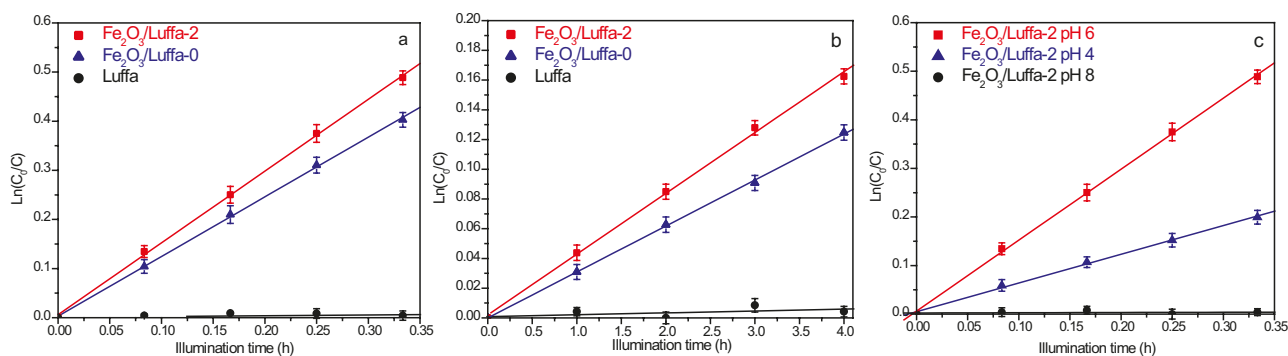
В табл. 1 также представлено содержание Fe, определенное методом ААС, в образцах $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$, что доказывает успешную иммобилизацию частиц, содержащих Fe, на поверхности люфы. Без нагрева с обратным холодильником содержание частиц Fe на волокнах люфы ($58.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) выше, чем в образце $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ ($36.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Подобное изменение подтверждает гипотезу о том, что нагрев с обратным холодильником может поспособствовать выращиванию наночастиц Fe_2O_3 на волокнах люфы, но когда частицы достигают большого размера, Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между ними и волокнами постепенно ослабевают, что позволяет удалить определенное количество частиц Fe_2O_3 из волокон в процессе промывания.

3.2. Каталитическая активность

Перед воздействием света адсорбцию MO оценивали в темноте на поверхности плавающих губок. При pH 6 все образцы показали низкий процент адсорбции MO, а разница в емкости адсорбции MO между образцами оказалась незначительной (табл. 2). На рис. 4а и 4б представлены зависящие от времени диаграммы деградации MO на плавающих катализаторах под воздействием УФА-лучей и видимого света соответственно. Было установлено, что концентрация MO остается практически неизменной в течение нескольких часов воздействия УФА-лучей и видимого света при наличии щавелевой кислоты и образца люфы без покрытия, что указывает на незначительность прямого самофотолиза MO и фотока-

Таблица 2. Сравнение процента адсорбции МО и констант скорости деградации МО на плавающих катализаторах в видимом и УФА-лучах при наличии щавелевой кислоты

	Образец				
	Люфа pH 6 9.5	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ pH 6 11.6	pH 4 14.5	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ pH 6 10.8	pH 8 3.9
Процент адсорбции МО (%)					
Константа скорости деградации МО k (h^{-1}) при УФА-лучах	Бездействие	1.174	0.591	1.461	Бездействие
Константа скорости деградации МО k (h^{-1}) при видимом свете	Бездействие	0.031		0.041	

**Рис. 4.** График зависимости $\text{Ln}(C_0/C)$ от времени вызванной оксалатом деградации МО на плавающих катализаторах под воздействием УФА-лучей при pH 6 (а); под воздействием видимого света при pH 6 (b); и под воздействием УФА-лучей при различных значениях pH (с). C – концентрация МО (моль·л⁻¹) в момент времени t , C_0 – начальная концентрация МО (моль·л⁻¹)

талитической активности Фентона у люфы. Подобным образом в отсутствие щавелевой кислоты образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ не проявляли никакой активности касательно разложения МО под воздействием УФА-лучей или видимого света. Только при использовании щавелевой кислоты в качестве источника образования радикалов данные образцы проявили перспективные каталитические свойства, вызванные УФА-лучами и видимым светом. Как было установлено, фотодegradация Фентона МО согласуется с кинетической моделью псевдопервого порядка, которая позволяет оценить каталитическую активность образцов по константам кажущейся скорости (табл. 2). Таким образом константы скорости разложения МО на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ всегда оказывались выше, чем на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$, под воздействием как УФА-лучей, так и видимого света, указывая на то, что нагрев с обратным холодильником является важным фактором для улучшения свойств плавающих фотокатализаторов Фентона.

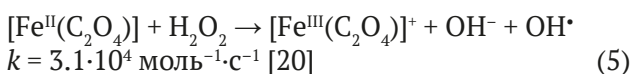
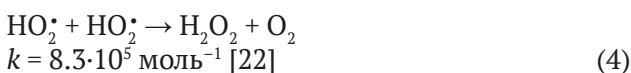
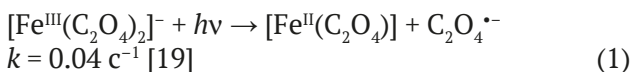
Мы также исследовали влияние исходных значений pH раствора на адсорбцию МО и фото-

каталитическое обесцвечивание Фентона МО на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ с щавелевой кислотой (рис. 4b и табл. 2). В результате адсорбция МО на данном катализаторе проявляла тенденцию к снижению при увеличении pH раствора. Константа скорости разложения МО, напротив, значительно увеличивалась от pH 4 ($k = 0.591 \text{ ч}^{-1}$) до pH 6 ($k = 1.461 \text{ ч}^{-1}$) под воздействием УФА-лучей. Однако при pH 8 деградация МО не наблюдалась. Таким образом, плавающие фотокатализаторы Фентона могут эффективно использоваться при pH, близком к нейтральному, но их производительность снижается при более низких значениях pH и подавляется в щелочной среде.

3.3. Обсуждение

Согласно экспериментальным результатам каталитических опытов, фотокаталитическая деградация Фентона МО протекает успешно на плавающих губках из люфы, когда эти губки покрыты наночастицами Fe_2O_3 и находятся под воздействием света при наличии щавелевой кислоты. Наиболее вероятное объяснение заключается в способности поверхностных частиц Fe(III)

образовывать ферриоксалатные комплексы с ионами оксалата, которые могут возбуждаться под воздействием света, что приводит к ряду следующих реакций [18]:



Образовавшиеся гидроксильные радикалы способны стимулировать успешный процесс деградациии молекул МО благодаря высокой окислительной способности [23]. К тому же для обоснования способности каталитических губок образовывать гидроксильные радикалы были проведены опыты с поглощением, в которых трибутиловый спирт использовался в качестве средства, поглощающего гидроксильные радикалы [24]. Как показано в табл. 3, при постепенном увеличении молярной концентрации трибутилового спирта константа скорости разложения МО на катализаторе Fe₂O₃/Luffa-2 значительно снижается, доказывая, что гидроксильные радикалы играют важную роль в фотокаталитических свойствах Фентона плавающих катализаторов.

На основании вышеописанного механизма и результатах опытов с поглощением поверхностные частицы Fe(III) можно рассматривать как активные центры фото процессов Фентона в присутствии щавелевой кислоты. Также ожидается, что чем сильнее наночастицы Fe₂O₃ иммобилизованы на поверхности волокон люфы, тем выше вероятность комплексообразования ферриоксалата, что усиливает фотокаталитическую активность Фентона. Однако в данной работе катализатор Fe₂O₃/Luffa-2 всегда проявлял наилучшие показатели по сравнению с катализатором Fe₂O₃/Luffa-0 как под воздействием УФА-лучей, так и видимого света, несмотря на то,

что содержание Fe на поверхности Fe₂O₃/Luffa-2, определенное методом ААС, было ниже, чем у Fe₂O₃/Luffa-0. Плавающий катализатор, подготовленный нагревом с обратным холодильником, также показал меньшую удельную поверхность, чем образец Fe₂O₃/Luffa-0. Данные результаты показывают, что существуют и другие факторы, влияющие на каталитические свойства плавающих образцов, помимо содержания Fe и удельной поверхности.

Согласно результатам исследований XRD и FESEM, нагрев с обратным холодильником, используемый при синтезе катализатора, способен повысить кристалличность наночастиц Fe₂O₃ на волокнах люфы, тем самым уменьшая объемные дефекты в решетке гематита. Данный фактор может являться основной причиной для улучшения фотокаталитических свойств Фентона образца Fe₂O₃/Luffa-2. Хотя Fe₂O₃ рассматривался как потенциальный узкозонный фотокатализатор (~2.2 эВ), в литературе его фотокаталитическая активность обычно описывалась как крайне низкая для практического применения в связи с высокой электронно-дырочной рекомбинацией и низкой проводимостью [25, 26]. В нашей работе нам также удалось доказать, что МО не разлагается под действием фотокаталитической активности губок Fe₂O₃/Luffa без щавелевой кислоты в качестве источника образования радикалов. При этом мы полагаем, что фотокаталитические свойства наночастиц α-Fe₂O₃ все-таки способствуют улучшению фотокаталитическим свойств Фентона. Отмечается, что превращение [Fe^{III}(C₂O₄)₂]⁻ в [Fe^{II}(C₂O₄)] (уравнение 1) является самым медленным этапом вызванного оксалатом фотокатализа Фентона, тогда как потребление [Fe^{II}(C₂O₄)] (уравнение 5) происходит довольно быстро, что способно нарушить баланс всего процесса и впоследствии снизить фотоактивность Фентона. Удачно, что благодаря фотокаталитической активности наночастицы Fe₂O₃ могут возбуждаться под воздействием света с образованием электронно-дырочных пар. Так как наночастицы Fe₂O₃ достигли хороших размеров и обладали высокой степенью кристаллизации, для образца Fe₂O₃/Luffa-2 эти фотогенерированные электроны легко переносятся

Таблица 3. Сравнение констант скорости деградациии МО на катализаторе Fe₂O₃/Luffa-2 в УФА лучах с трибутиловым спиртом при различных молярных концентрациях

Опыт с поглощением				
[трибутиловый спирт] (моль·л ⁻¹)	0	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	1.5·10 ⁻³
Константа скорости деградациии МО <i>k</i> (h ⁻¹)	1.461	0.574	0.442	0.350

на поверхность оксида и вступают в реакцию с $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, способствуя регенерации частиц $\text{Fe}(\text{II})$, которые значительно улучшают каталитические свойства. Однако в отсутствие нагрева с обратным холодильником частицы Fe_2O_3 в образце $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-0}$ не достигли достаточных размеров, чтобы обладать стабильной структурой для переноса фотогенерированных электронов.

Кроме того, pH реакционного раствора также является еще одним важным фактором, который необходимо учитывать в фотокаталитической системе Фентона. При увеличении pH заряд поверхности нашего катализатора становится менее положительным и более отрицательным, что препятствует адсорбции анионных красителей, таких как молекулы MO. В результате вероятность сближения гидроксильных радикалов с молекулами MO может снижаться. Более того, на основе вышеупомянутого механизма, особенно уравнения 5, ожидается, что присутствие ионов OH^- при основных значениях pH будет препятствовать образованию гидроксильных радикалов. Таким образом объясняется, почему плавающие катализаторы практически неактивны при pH 8. Стоит отметить, что согласно экспериментальным результатам катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ показывает наилучшую работоспособность при pH, близком к нейтральному (pH 6), а не при более кислых значениях pH (pH 4), хотя способность катализатора по адсорбции MO при pH 6 ниже, чем при pH 4. Это может быть связано со слабой кислотностью щавелевой кислоты. В кислой среде щавелевая кислота разлагается с образова-

нием оксалат-ионов, что препятствует образованию ферриоксалатных комплексов на поверхности плавающих катализаторов. В результате их фотокаталитическая эффективность Фентона снижалась.

3.4. Опыты по повторному использованию

Возможность повторного использования катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ оценивалась посредством трех повторных циклов. Поскольку губки держатся на поверхности воды (рис. 5а), после каждого цикла они с легкостью отделялись от раствора, промывались дистиллированной водой и повторно использовались для следующего цикла. Как показано на рис. 5б, константа скорости деградации MO значительно уменьшается с 1.461 ч^{-1} до 0.890 ч^{-1} на втором цикле и незначительно снижается до 0.804 ч^{-1} на третьем цикле. Такого рода снижение фотокаталитической активности Фентона можно объяснить частичной пассивацией поверхности катализатора за счет поглощения продуктов разложения. При этом плавающие катализаторы по-прежнему демонстрируют перспективные свойства касательно деградации MO после двух циклов повторного использования, а также легкость извлекаемости, что сводит к минимуму негативное воздействие наночастиц Fe_2O_3 на окружающую среду.

4. Заключение

В данной работе с помощью простого метода нагревания с осаждением и обратным холодильником нам удалось успешно подготовить плавающие губки $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$ в качестве эффективных

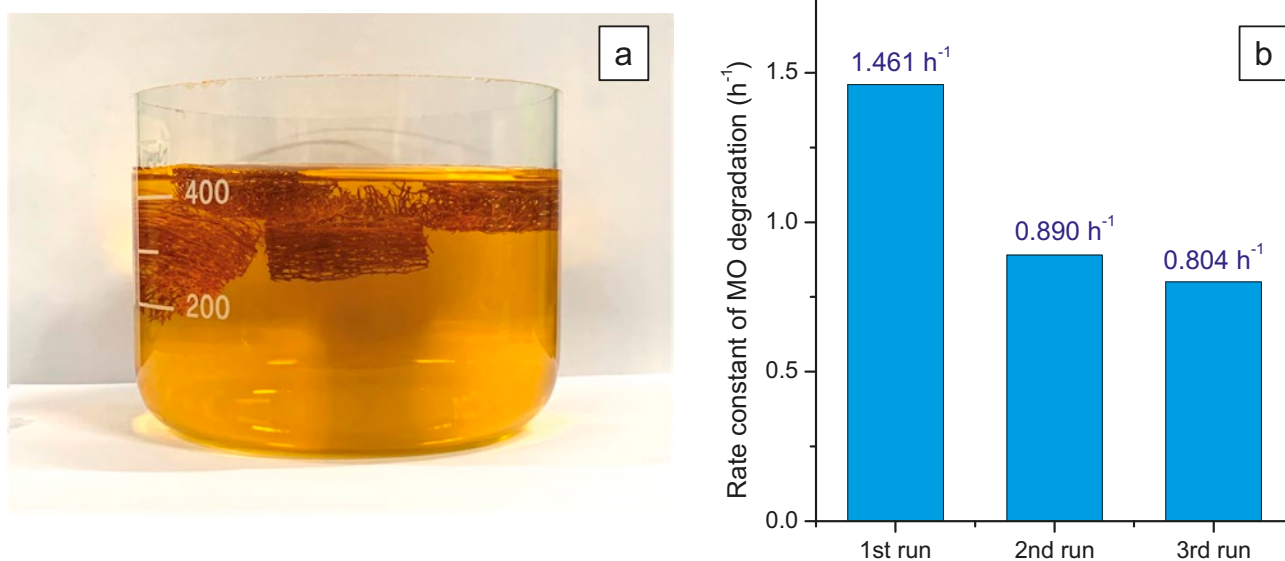


Рис. 5 Цифровая фотография губок $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa}$, плавающих на поверхности раствора MO, (а) и деградация MO на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Luffa-2}$ в трех последовательных опытах (б)

фотокатализаторов Фентона под воздействием оксалата для разложения метилоранжа под действием УФА-лучей и видимого света. Было доказано, что в ходе синтеза процесс нагревания с обратным холодильником повышает кристалличность наночастиц Fe₂O₃ на волокнах люфы, что позволяет улучшить каталитические свойства. Мы также обнаружили, что подобные губки-катализаторы дают наилучшие результаты при pH, близком к нейтральному, поэтому на практике они хорошо подходят для очистки сточных вод. К тому же, поскольку каталитические губки держатся на поверхности воды, их легко отделить от сточных вод и в дальнейшем можно использовать для повторной очистки.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Shah M. Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture between physico-chemical & microbiological process. *Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*. 2014;2: 231–242. <https://doi.org/10.12691/ijebb-2-5-4>
2. Fan J., Guo Y., Wang J., Fan M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166: 904–910. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>
3. Haque M. M., Haque M. A., Mosharaf M. K., Marcus P. K. Decolorization, degradation and detoxification of carcinogenic sulfonated azo dye methyl orange by newly developed biofilm consortia. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2021;28: 793–804. <http://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.11.012>
4. Kant R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Sciences*. 2012;4: 22–26. <http://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>
5. Akansha K., Chakraborty D., Sachan S. G. Decolorization and degradation of methyl orange by *Bacillus stratosphericus* SCA1007. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2019;18: 101044. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101044>
6. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson, H. The structure and properties of nanoporous anodic oxide films on titanium aluminate. *Condensed Matter and Interphases*. 2019;21(1): 135–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/724>
7. Xu Z., Zhang M., Wu J., Liang J., Zhou L., Lü B. Visible light-degradation of azo dye methyl orange using TiO₂/β-FeOOH as a heterogeneous photo-Fenton-like catalyst. *Water Science & Technology*. 2013;68(10): 2178–2185. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.475>
8. Hassan M. E., Chen Y., Liu G., Zhu D., Cai J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light. *Journal of Water Process Engineering*. 2016;12: 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.05.014>
9. Domacena A. M. G., Aquino C. L. E., Balela M. D. L. Photo-Fenton degradation of methyl orange using hematite (α-Fe₂O₃) of various morphologies. *Materials Today: Proceedings*. 2020;22: 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.095>
10. Shaabani A., Nosrati H., Seyyedhamzeh M. Cellulose@Fe₂O₃ nanoparticle composites: magnetically recyclable nanocatalyst for the synthesis of 3-aminoimidazo[1,2-a]pyridines. *Research on Chemical Intermediates*. 2013;41: 3719–3727. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1484-6>
11. Mikenin P., Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Iron oxide catalyst at the modified glass fiber support for selective oxidation of H₂S. *Catalysis Communications*. 2016;87: 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.08.038>
12. Bian L., Liu Y., Zhu G., Yan C., Zhang J., Yuan A. Ag@CoFe₂O₄/Fe₂O₃ nanorod arrays on carbon fiber cloth as SERS substrate and photo-Fenton catalyst for detection and degradation of R6G. *Ceramics International*. 2018;44(7): 7580–7587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.172>
13. Mohamad E. R., Haidar Z., Lakiss L., Toufaily J., Frederic T. S. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on natural *Luffa cylindrica* fibers for photocatalytic applications. *RSC Advances*. 2013;3: 3438–3445. <https://doi.org/10.1039/C2RA22438K>
14. Feng L., Zhang P., Li J., Han X., Tang S. Facile preparation, characterization, and formaldehyde elimination performance of MnO_x/natural loofah composites. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 2020;39(6): e13437. <https://doi.org/10.1002/ep.13437>
15. Annunciato T. R., Sydenstricker T. H. D., Amico S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin*. 2005;50: 1340–1346. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.043>
16. Wu M. C., Lin M. P., Chen S. W., Lee P. H., Lic J. H., Su W. F. Surface-enhanced Raman scattering substrate based on a Ag coated monolayer array of SiO₂

spheres for organic dye detection. *RSC Advances*. 2014;4: 10043. <https://doi.org/10.1039/c3ra45255g>

17. Mittova I. Y., Sladkoptev B. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Kopeychenko E. I., Khoroshikh N. V., Varnachkina I. A. Formation of nanoscale films of the ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) on the monocrystal InP. *Condensed Matter and Interphases*. 2019;21(3): 406–418. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1156>

18. Huang Y. H., Huang Y. J., Tsai H. C., Chen H. T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2010;41: 699–704. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.01.012>

19. Duesterberg C. K., Cooper W. J., Waite T. D. Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen. *Environmental Science & Technology*. 2005;39: 5052–5058. <https://doi.org/10.1021/es048378a>

20. Mulazzani Q. G., D'Angelantonio M., Venturi M., Hoffman M. Z., Rodgers M. A. J. Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe. *Journal of Physical Chemistry*. 1986;90: 5347–5352. <https://doi.org/10.1021/j100412a090>

21. Walling C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*. 1975;8: 125–131. <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>

22. Sedlak D. L., Hoigné J. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmospheric Environment*. 1993;27: 2173–2185. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90047-3](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90047-3)

23. Wang X., Zhang L. Kinetic study of hydroxyl radical formation in a continuous hydroxyl generation system. *RSC Advances*. 2018;8: 40632. <https://doi.org/10.1039/C8RA08511K>

24. Biswas A., Saha S., Jana N. R. ZnSnO_3 nanoparticle-based piezocatalysts for ultrasound-assisted degradation of organic pollutants. *ACS Applied Nano Materials*. 2019;2: 1120–1128. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00107>

25. Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R. Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1989;48: 161–169. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(89\)87099-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(89)87099-6)

26. Mishra M., Chun D. M. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2015;498: 126–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>

Информация об авторах

Куинь Нху Ле Тхи, студентка 4 курса химического факультета Национального университета Вьетнама (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-8081-5570>
ltqnhu2608@gmail.com

Тхи Куинь Чанг Ли, студентка 3 курса химического факультета Национального университета Вьетнама (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0009-0000-9659-9414>
lythiquynhtrang02@gmail.com

Ань Тьен Нгуен, к. х. н., доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>
tienna@hcmue.edu.vn

Куок Тьет Нгуен, к. х. н., Институт прикладного материаловедения Вьетнамской академии наук и технологий (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-2218-9225>
ngqthiet@yahoo.com

Дэ-Хао Цай, к. х. н., профессор кафедры химической инженерии Национального университета Цинхуа (Синьчжу, Тайвань, Китайская республика)

<https://orcid.org/0000-0003-3151-1076>
dhtsai@mx.nthu.edu.tw

Тьен Хоа Ле, к. х. н., заведующий кафедрой неорганической химии Национального университета Вьетнама (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0003-0058-0298>
ltkhoa@hcmus.edu.vn

Поступила в редакцию 16.05.2023; одобрена после рецензирования 29.05.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.

Перевод на русский язык Стрелетовой Марины Игоревны