

Р. Р. Шамилов, З. М. Музипов, Ю. Г. Галяметдинов

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РОДАМИНА С
В ПРИСУТСТВИИ g-C₃N₄ СТРУКТУР***Ключевые слова: нитрид углерода, фотокатализ, родамин С, видимый свет, влияние температуры.*

Проблема очистки водных ресурсов от стойких органических загрязнителей требует разработки эффективных и экологических методов. Одним из наиболее перспективных является фотокаталитическое окисление под действием видимого света, позволяющее использовать солнечную энергию для минерализации загрязнений. Перспективным фотокатализатором для данного процесса является графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄), который способен активироваться видимым светом, отличается простотой синтеза, низкой стоимостью и высокой стабильностью. В данной работе проведено систематическое исследование влияния температуры (в диапазоне 15–45°C) на эффективность фотокаталитического разложения модельного загрязнителя – красителя Родамин С в присутствии катализатора g-C₃N₄, синтезированного термической конденсацией меламина. Методами ИК-Фурье и УФ-видимой спектроскопии подтверждено формирование структуры катализатора и изучены его оптические свойства. Установлено, что повышение температуры реакционной среды приводит к значительному увеличению скорости фотокаталитической деградации красителя. Константа скорости реакции возросла в три раза – с 0,0288 мин⁻¹ при 15°C до 0,0886 мин⁻¹ при 45°C. Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен активацией термозависимых стадий процесса: ростом скорости миграции и снижением рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, ускорением поверхностных реакций и эффективной десорбцией продуктов. Установлено, что в изученном диапазоне положительный кинетический эффект от повышения температуры превосходит возможное снижение равновесной адсорбции загрязнителя. Результаты работы демонстрируют, что даже умеренный нагрев является эффективным инструментом для преодоления кинетических ограничений и существенного повышения производительности фотокаталитических систем на основе g-C₃N₄, что имеет важное значение для практической реализации энергоэффективных и экономичных солнечных систем очистки воды.

R. R. Shamilov, Z. M. Muzipov, Yu. G. Galyametdinov

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B
IN THE PRESENCE OF g-C₃N₄ STRUCTURES***Key words: carbon nitride, photocatalysis, rhodamine B, visible light, effect of temperature.*

The problem of water purification from persistent organic pollutants requires the development of effective and environmentally friendly methods. One of the most promising is photocatalytic oxidation under the action of visible light, which allows using solar energy for pollutant mineralization. A promising photocatalyst for this process is graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), which is capable of being activated by visible light, is easy to synthesize, has low cost and high stability. In this paper, a systematic study of the effect of temperature (in the range of 15–45 °C) on the efficiency of photocatalytic decomposition of a model pollutant - Rhodamine B in the presence of g-C₃N₄ catalyst synthesized by thermal condensation of melamine is carried out. The formation of the structure of the catalyst was confirmed by IR Fourier and UV-visible spectroscopy methods and its optical properties were studied. It was found that an increase in the temperature of the reaction medium leads to a significant increase in the rate of photocatalytic degradation of the dye. The reaction rate constant increased threefold – from 0.0288 min⁻¹ at 15°C to 0.0886 min⁻¹ at 45°C. It was shown that the observed effect is due to the activation of temperature-dependent stages of the process: an increase in the migration rate and a decrease in the recombination of photogenerated charge carriers, acceleration of surface reactions and effective desorption of products. It was found that in the studied range, the positive kinetic effect of increasing the temperature exceeds the possible decrease in the equilibrium adsorption of the pollutant. The results of the work demonstrate that even moderate heating is an effective tool for overcoming kinetic limitations and significantly increasing the productivity of photocatalytic systems based on g-C₃N₄, which is important for the practical implementation of energy-efficient and cost-effective solar driven water purification systems.

Введение

Проблема загрязнения водной среды стойкими органическими соединениями требует разработки эффективных и экологических методов очистки. Среди них фотокаталитическое окисление под воздействием видимого света представляет собой высокоперспективную технологию, позволяющая использовать возобновляемую солнечную энергию для полной минерализации загрязнителей до безопасных соединений [1-3]. Ключевым элементом данной технологии являются фотокатализаторы, и в последнее время значительное внимание уделяется

материалам на основе нитрида углерода с графитоподобной структурой (g-C₃N₄) [4, 5]. Это обусловлено их способностью работать под действием видимого света, простотой синтеза, низкой стоимостью и высокой стабильностью [6-8].

Хотя первоначальное возбуждение катализатора является фотон-индуцированным процессом, его общая эффективность критически зависит от ряда термодинамических и кинетических факторов, на которые значительное влияние оказывает температура. Она комплексно воздействует на все стадии фотокаталитического процесса: адсорбцию реагентов на активных центрах, поверхностную

диффузию, скорость переноса фотогенерированных носителей заряда и их рекомбинацию, кинетику реакций с участием активных форм кислорода (АФК), а также десорбцию промежуточных и конечных продуктов [9, 10]. При этом температурная зависимость часто носит немонотонный характер: с одной стороны, рост температуры ускоряет поверхностные реакции и способствует десорбции продуктов, предотвращая отравление активных центров; с другой стороны, для экзотермических процессов адсорбции, характерных для большинства органических молекул, увеличение температуры снижает равновесную концентрацию реагента на поверхности катализатора, что может лимитировать общую скорость процесса.

Таким образом, для оптимизации работы фотокаталитических систем на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ необходимо глубокое понимание взаимосвязи между температурой, адсорбционной способностью и фотокаталитической активностью. Несмотря на обширные исследования фотокаталитических свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$, целостный анализ его температурно-зависимого поведения, в котором особая роль отводится кинетике адсорбционно-десорбционных процессов, представлен в литературе недостаточно полно. В данной работе систематически исследуется влияние температуры на эффективность фотокаталитического разложения модельного загрязнителя – Родамина С в присутствии катализаторов $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Установление оптимальных температурных режимов и раскрытие лежащих в их основе механизмов является важной задачей для практической реализации высокоэффективных систем очистки воды основанной на солнечной энергии.

Экспериментальная часть

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ структуры были получены термическим разложением меламин (ч.д.а.) при 550°C в течение 2 часов.

ИК-Фурье-спектры получены на фурье-спектрометре Bruker ALPHA-T S/N 102706. Спектры поглощения образцов сняты спектрометре Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS Spectrometer, спектры люминесценции сняты на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse.

Фотокаталитические исследования проведены на примере разложения Родамина С (ч.д.а.) на установке с использованием в качестве источника излучения светодиодного чипа (СОВ модуль) мощностью 50 Вт (пик излучения – 450 нм). Для фотокаталитических исследований 5 мг $g\text{-C}_3\text{N}_4$ предварительно обрабатывали в 15 мл дистиллированной воде ультразвуком (44 кГц, 100 Вт) в течение 15 мин. Затем к смеси добавили раствор родамина С (0,8 мл, 1 ммоль/л) и перемешивали в темноте в течение 30 мин для достижения адсорбционного равновесия. Контроль процесса фоторазложения проводилась путем отбора проб через определенные промежутки времени от начала облучения реакционной смеси. Температура смеси поддерживалась в исследованных пределах за счет автоматического

термостатирования. Отобранные пробы центрифугировали при 3000 об/мин в течение 15 мин для осаждения взвеси фотокатализатора.

Обсуждение результатов

Высокотемпературная конденсация меламин приводит к образованию сначала мелема (2,6,10-триамино-сим-гептазин), который при дальнейшем нагревании до 550°C приводит к формированию графитоподобных структур нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) (Рис. 1).

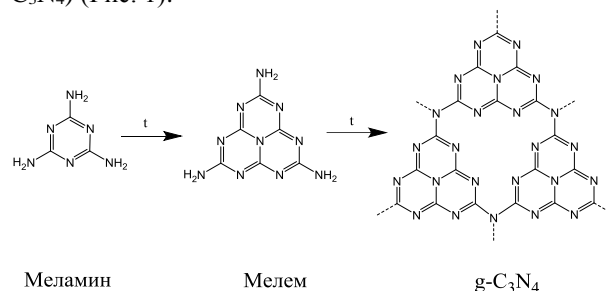


Рис. 1 – Схема образования $g\text{-C}_3\text{N}_4$ структур

Fig. 1 – Scheme of formation of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ structures

Образование нитрида углерода установлено ИК-Фурье спектроскопией (Рис. 2). Широкую полосу при $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связи N–H и остаточным поверхностным амино- и гидроксильным группам. Интенсивные полосы в области $1200\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ подтверждают наличие связи C–N гетероциклического кольца. Узкий пик при 807 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям триазиновых звеньев [11].

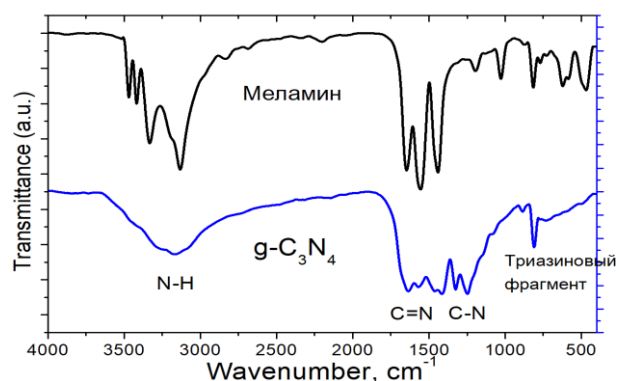


Рис. 2 – ИК-Фурье спектр меламин и полученного образца $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Fig. 2 – FTIR spectrum of melamine and the obtained $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sample

Спектры поглощения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ характеризуются интенсивным поглощением света в коротковолновой области, которая захватывает область видимого света до 550 нм (Рис. 3). На спектрах люминесценции проявляется широкий пик излучения с максимумом при 450 нм. Рассчитанный квантовый выход люминесценции составляет 5%, что говорит о невысокой доли рекомбинации носителей заряда в образце.

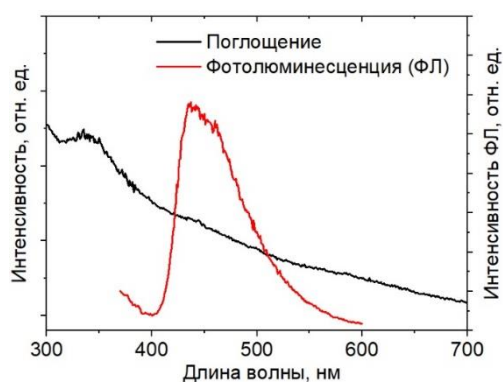


Рис. 3 – Спектры поглощения и фотолюминесценции полученного образца g-C₃N₄
Fig. 3 – Absorption and photoluminescence spectra of the g-C₃N₄ sample

Для фотокаталитических исследований полученных структур использовалась модельная реакция разложения красителя Родамина С [12-14]. Степень разложения красителя оценивали по спектрам поглощения по интенсивности пика при 554 нм (рис. 4).

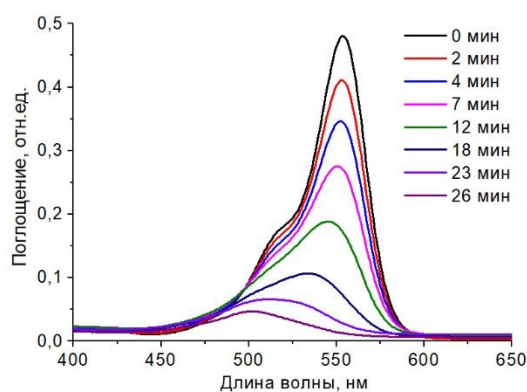


Рис. 4 – Спектры поглощения отобранных образцов от времени облучения при температуре фотокатализа 45°C и в присутствии g-C₃N₄
Fig. 4 – Absorption spectra of the samples depending on the irradiation time at a temperature of 45°C and in the presence of g-C₃N₄

С целью выявления температурной зависимости реакция фотокаталитического разложения Родамина С проводилась при разных температурах: 15, 25, 35, 45°C. Кинетические кривые данных реакций приведены на рис. 5.

Установлено, что в присутствии фотокатализатора скорость реакции значительно возрастает. Повышение температуры реакционной среды с 15 до 45°C приводит к существенному увеличению скорости деградации красителя, в результате которого время полупревращения сокращается с 30 до 10 минут.

Большинство фотокаталитических реакций относится к реакциям первого порядка. С учетом этого на основе кинетических кривых были рассчитаны константы реакций разложения Родамина С при разных температурах. Найденные

значения констант скоростей реакций приведены на табл. 1.

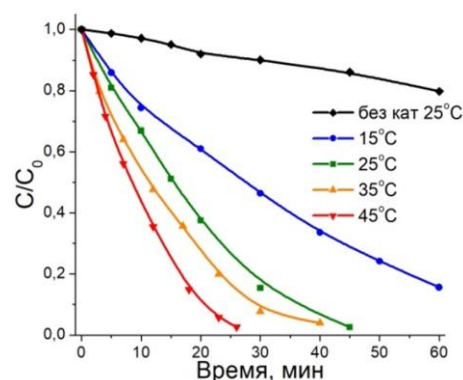


Рис. 5 – Кинетические кривые реакции разложения родамина С при разных температурах в присутствии g-C₃N₄

Fig. 5 – Kinetic curves of the decomposition of rhodamine B at different temperatures in the presence of g-C₃N₄

Согласно полученным данным при 25°C в присутствии g-C₃N₄ в качестве фотокатализатора константа скорости разложения Родамина С возрастает свыше 10 раз.

Таблица 1 – Константы скорости фотокаталитического разложения Родамина С при разных температурах

Table 1 – Rate constants of photocatalytic decomposition of Rhodamine B at different temperatures

Температура	Константа скорости, мин ⁻¹
15°C	0,0288
25°C	0,0405
35°C	0,06
45°C	0,0886
Контроль (25°C)	0,00373

Значения констант скоростей реакции разложения показывают, что скорость реакции при низких температурах достаточно медленная. Возрастание температуры реакционной смеси с 15 до 45°C приводит к увеличению константы скорости реакции 3 раза. По кинетическим кривым видно, что степень разложения красителя при 15°C за 60 минут составляет 80%, а при повышении температуры до 45°C приводит к полному разложению родамина С за 26 мин (Рис. 5).

Наблюдаемое увеличение скорости разложения Родамина С с ростом температуры вызвано активацией ключевых процессов, следующих за поглощением света. Повышение температуры способствует миграции носителей заряда к поверхности катализатора, снижая их рекомбинацию [9, 15]. По закону Аррениуса ускоряются поверхностные реакции с участием активных форм кислорода и десорбция продуктов, что предотвращает блокировку активных центров.

Примечательно, что положительный эффект от ускорения кинетики превосходит возможное снижение адсорбции красителя. Это указывает, что именно кинетические, а не адсорбционные факторы, лимитируют процесс. Таким образом, умеренный нагрев является эффективным способом повышения производительности фотокаталитической системы на основе g-C₃N₄.

Заключение

Полученные результаты работы имеют важное практическое значение для разработки энергоэффективных систем очистки воды, работающих на солнечной энергии. Оптимизация температурного режима (например, за счет простого термостатирования или конструктивных особенностей реактора, обеспечивающих нагрев солнечным излучением) позволяет существенно повысить производительность фотокаталитического процесса без необходимости модификации самого катализатора или увеличения интенсивности светового потока, что является экономически выгодным и экологически целесообразным подходом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).

Литература

1. Z. Xie, Y. P. Peng, L. Yu, C. Xing, M. Qiu, J. Hu, H. Zhang, *Sol. RRL*, **4**, 3, 1900400 (2020). DOI: 10.1002/solr.201900400.
2. S. Cao, A. Thomas, C. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **62**, 8 e202214391 (2023). DOI: 10.1002/anie.202214391.
3. A. Ganeshan, N. Jha, *Int. J. Adv. Eng. Sci. Appl. Math.*, **17**, 146-166 (2025). DOI: 10.1007/s12572-025-00400-2.
4. D. Bhandari, P. Lakhani, C. K. Modi, *RSC Sustainability*, **2**, 2, 265-287 (2024). DOI: 10.1039/D3SU00382E.
5. F. Ding, D. Yang, Z. Tong, Y. Nan, Y. Wang, X. Zou, Z. Jiang, *Environ. Sci.: Nano*, **4**, 7, 1455-1469 (2017). DOI: 10.1039/C7EN00255F.
6. C. Hu, Y. R. Lin, H. C. Yang, *ChemSusChem*, **12**, 9, 1794-1806 (2019). DOI: 10.1002/cssc.201802257.
7. A. John, M. S. Rajan, J. Thomas, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**, 24992-25013 (2021). DOI: 10.1007/s11356-021-13528-y.
8. W. Iqbal, B. Yang, X. Zhao, M. Rauf, M. Waqas, Y. Gong, Y. Mao, *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 18, 4576-4599 (2018). DOI: 10.1039/C8CY01061G.
9. F. Meng, Y. Liu, J. Wang, X. Tan, H. Sun, S. Liu, S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **532**, 321-330 (2018). DOI: 10.1016/j.jcis.2018.07.131.

10. Y. Li, S. C. E. Tsang, *Mater. Today Sustainability*, **9**, 100032 (2020). DOI: 10.1016/j.mtsust.2020.100032.
11. R. R. Shamilov, Z. M. Muzipov, D. O. Sagdeev, K. V. Kholin, A. F. Saifina, A. T. Gubaidullin, Y. G. Galyametdinov, *C*, **9**, 3, 85 (2023). DOI: 10.3390/c9030085.
12. Д. О. Сагдеев, Р. Р. Шаamilov, Ю. Г. Галямeтдинов, *ЖПХ*, **88**, 3, 419-425 (2021).
13. R. R. Shamilov, A. E. Zavorotko, T. P. Sultanov, I. R. Vakhitov, Y. G. Galyametdinov, *J. Photochem. Photobiol., A*, **455**, 115791 (2024). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.115791.
14. Р. Р. Шаamilov, Б. Д. Нуриахметов, Д. О. Сагдеев, Ю. Г. Галямeтдинов, *Вестник Технологического университета*, **25**, 11, 45-49 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_7_12.
15. A. Kumar, G. Pandey, *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, **1**, 3, 1-10 (2017). DOI: 0.15406/mseij.2017.01.00018.

References

1. Z. Xie, Y. P. Peng, L. Yu, C. Xing, M. Qiu, J. Hu, H. Zhang, *Sol. RRL*, **4**, 3, 1900400 (2020). DOI: 10.1002/solr.201900400.
2. S. Cao, A. Thomas, C. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **62**, 8 e202214391 (2023). DOI: 10.1002/anie.202214391.
3. A. Ganeshan, N. Jha, *Int. J. Adv. Eng. Sci. Appl. Math.*, **17**, 146-166 (2025). DOI: 10.1007/s12572-025-00400-2.
4. D. Bhandari, P. Lakhani, C. K. Modi, *RSC Sustainability*, **2**, 2, 265-287 (2024). DOI: 10.1039/D3SU00382E.
5. F. Ding, D. Yang, Z. Tong, Y. Nan, Y. Wang, X. Zou, Z. Jiang, *Environ. Sci.: Nano*, **4**, 7, 1455-1469 (2017). DOI: 10.1039/C7EN00255F.
6. C. Hu, Y. R. Lin, H. C. Yang, *ChemSusChem*, **12**, 9, 1794-1806 (2019). DOI: 10.1002/cssc.201802257.
7. A. John, M. S. Rajan, J. Thomas, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**, 24992-25013 (2021). DOI: 10.1007/s11356-021-13528-y.
8. W. Iqbal, B. Yang, X. Zhao, M. Rauf, M. Waqas, Y. Gong, Y. Mao, *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 18, 4576-4599 (2018). DOI: 10.1039/C8CY01061G.
9. F. Meng, Y. Liu, J. Wang, X. Tan, H. Sun, S. Liu, S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **532**, 321-330 (2018). DOI: 10.1016/j.jcis.2018.07.131.
10. Y. Li, S. C. E. Tsang, *Mater. Today Sustainability*, **9**, 100032 (2020). DOI: 10.1016/j.mtsust.2020.100032.
11. R. R. Shamilov, Z. M. Muzipov, D. O. Sagdeev, K. V. Kholin, A. F. Saifina, A. T. Gubaidullin, Y. G. Galyametdinov, *C*, **9**, 3, 85 (2023). DOI: 10.3390/c9030085.
12. D. O. Sagdeev, R. R. Shamilov, Yu. G. Galyametdinov, *J. Appl. Spectrosc.*, **88**, 3, 539-545 (2021). DOI: 10.1007/s10812-021-01206-3.
13. R. R. Shamilov, A. E. Zavorotko, T. P. Sultanov, I. R. Vakhitov, Y. G. Galyametdinov, *J. Photochem. Photobiol., A*, **455**, 115791 (2024). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.115791.
14. R. R. Shamilov, B. D. Nuriakhmetov, D. O. Sagdeev, Yu. G. Galyametdinov, *Herald of Technological University*, **25**, 11, 45-49 (2022). DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_7_12.
15. A. Kumar, G. Pandey, *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, **1**, 3, 1-10 (2017). DOI: 0.15406/mseij.2017.01.00018.

© Р. Р. Шаamilov – к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, reedish@mail.ru; З. М. Музинов – аспирант каф. ФКХ, КНИТУ, mr.zuzu1011@mail.ru; Ю. Г. Галямeтдинов – д.х.н., проф. каф. ФКХ, КНИТУ, yugal2002@mail.ru.

© R. R. Shamilov – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, reedish@mail.ru; Z. M. Muzipov – PhD-student of PCC department, KNRTU, mr.zuzu1011@mail.ru; Yu. G. Galyametdinov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the PCC department, KNRTU, yugal2002@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.09.25.
Дата принятия рукописи в печать – 15.10.25.