

DOI: 10.31319/2519-2884.47.2025.19

УДК 547.556.33:546.171.1]:542.92'7

Сухацький Ю.В., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0002-9453-3144,

e-mail: yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua

Мних Р.В., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-3248-919X, e-mail: roman.v.mnykh@lpnu.ua

Созанський М.А., к.х.н., асистент, ORCID: 0000-0003-1057-9928,

e-mail: martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua

Знак З.О., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0002-3871-4063, e-mail: znak_zo@ukr.net

Національний університет „Львівська політехніка”, м. Львів

Sukhatskyi Yurii, Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

Mnykh Roman, Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

Sozanskyi Martyn, Candidate of chemical sciences, Assistant of the Department of Physical, Analytical and General Chemistry

Znak Zenovii, Doctor of technical sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

Lviv Polytechnic National University, Lviv

ГРАФІТОПОДІБНИЙ НІТРИД ВУГЛЕЦЮ ЯК ЕЛЕМЕНТ СТРАТЕГІЇ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВАЦІЇ КАЛІЮ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТУ ДЛЯ ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ БАРВНИКА DIRECT YELLOW 4

Розглянуто негативний вплив акумуляції барвників у водних середовищах на гідробіонтів та організм людини, окисні властивості калію пероксомоносульфату, структуру графітоподібного нітриду вуглецю ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) та його основні фотокаталітичні застосування. Методом термічної полімеризації меламіну впродовж 2 год. за температури 550 °C було синтезовано $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Особливості структури $g\text{-C}_3\text{N}_4$ охарактеризовано методами X-променевої дифракції та ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням. Встановлено, що морфологія поверхні $g\text{-C}_3\text{N}_4$ представлена зморщинами, порами і трубчастими структурами, які утворюються внаслідок виділення аміаку під час поліконденсації меламіну. Синтезований $g\text{-C}_3\text{N}_4$ використано як важливий елемент у стратегії фотокаталітичної активації оксону ($2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$). Виявлено, що максимальної ефективності деградації барвника Direct Yellow 4 (ступінь деградації становив 99,7 %) досягнули впродовж 1800 с в окиснювальній фотокаталітичній системі “УФ/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /оксон”.

Ключові слова: графітоподібний нітрид вуглецю; фотокаталітична активація; калію пероксомоносульфат; окиснювальна деградація; барвник Direct Yellow 4.

The article discusses the negative impact of the accumulation of dyes in aquatic environments on aquatic organisms and the human body, the oxidative properties of potassium peroxymonosulfate, the structure of graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), and its main photocatalytic applications. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was synthesized by the thermal polymerization of melamine for 2 hours at a temperature of 550 °C. The structural features of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ were characterized by X-ray diffraction and Fourier transform IR spectroscopy. It was found that the surface morphology of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was represented by wrinkles, pores, and tubular structures, which are formed due to the release of ammonia during the polycondensation of melamine. The synthesized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was used as an important element in the strategy for the photocatalytic activation of oxone ($2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$). It was found that the maximum degradation efficiency of the Direct Yellow 4 dye (the degree of degradation was 99.7%) was achieved within 1800 s in the “UV/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /oxone” oxidative photocatalytic system.

Keywords: graphitic carbon nitride; photocatalytic activation; potassium peroxymonosulfate; oxidative degradation; Direct Yellow 4 dye.

Постановка проблеми

Висока розчинність синтетичних барвників у воді та інших розчинниках, а також їх використання у технологічних процесах текстильної, целюлозно-паперової, харчової, фармацевтичної, косметичної промисловості тощо зумовлюють накопичення барвників у водних середовищах (зокрема, у стічних водах) і, як наслідок, забруднення природних водойм. Барвники забарвлюють воду, перешкоджаючи проникненню сонячного випромінювання у глибинні шари водойм. Це суттєво пригнічує інтенсивність фотосинтезу в первинних продуцентів водних екосистем. Біомагніфікація барвників у водних середовищах призводить до зміни елементного профілю вуглецю, водню, азоту і сірки, порушення ланцюгів живлення в екосистемах, виникнення канцерогенних, мутагенних, генотоксичних, дерматологічних й алергічних ефектів як у гідробіонтів, так і в людей.

До інноваційних технологічних процесів очищення водних середовищ від резистентних щодо деградації біологічними методами органічних поллютантів (зокрема, барвників) належать передові процеси окиснення. Суть цих процесів зводиться до активації (зовнішніми енергетичними впливами та/або каталітичної) окисників із меншим редокс-потенціалом (найчастіше, водню пероксиду, озону, пероксодисульфатів, перйодатів тощо) з генеруванням активних форм кисню (як радикальних форм, так і молекулярних) з більшим редокс-потенціалом (наприклад, гідроксильних, сульфатних, йодильних радикалів, синглетного кисню тощо), які ініціюють деградацію барвників, яка може бути частковою (супроводжується утворенням менш стійких до біодеградації інтермедіатів з меншою молекулярною масою) або повною (супроводжується мінералізацією органічних поллютантів з утворенням вуглекислого газу, води та неорганічних солей).

На сьогодні важливим є пошук нових стабільних неметалевих каталізаторів, які не зумовлюють вторинного забруднення води йонами важких металів, для ефективної активації окисників. Ми використали екологічно безпечний графітоподібний нітрид вуглецю як елемент стратегії комбінованої (фотокаталітичної) активації калію пероксомоносульфату для окиснювальної деградації діазобарвника Direct Yellow 4. Тому доцільним є попереднє оцінювання калію пероксомоносульфату, як джерела активних форм кисню, та розгляд графітоподібного нітриду вуглецю як потенційного каталізатора.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Калію пероксомоносульфат (KHSO_5) — це окисник із редокс-потенціалом 1,82 В [1], який, зазвичай, використовують для знезараження води або деструкції органічних поллютантів. Традиційним джерелом пероксомоносульфат-аніона є його калієва сіль, яку стабілізують у формі оксону ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) [2]. Оксон — дешева і нетоксична біла кристалічна потрійна сіль, яка легко розчиняється у воді (розчинність за температури 20 °C перевищує 250 г/дм³) [1]. Через асиметричну структуру пероксомоносульфат-аніона ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3^-$) [3], а також значно нижчу енергію пероксидного зв'язку ($-\text{O}-\text{O}-$) в пероксомоносульфат-аніоні (377 кДж/моль) [4], порівняно із H_2O_2 (498 кДж/моль), калію пероксомоносульфат легко піддається активації з утворенням відразу двох різних активних форм кисню, які є потужними окисниками, — гідроксильних ($\bullet\text{OH}$) і сульфатних ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) радикалів із редокс-потенціалом 2,8 В і 2,5...3,1 В [5], відповідно. Характерною особливістю сульфатних радикалів, порівняно із гідроксильними, є їх більша “тривалість життя” (період напіврозпаду становить $(30...40) \cdot 10^{-6}$ с проти $20 \cdot 10^{-9}$ с) [6]. Як наслідок, це сприяє збільшенню тривалості контактування із молекулами поллютанту, адаптації до роботи у ширшому діапазоні значень водневого показника, а також високій ефективності незалежно від якісного та кількісного складу водної матриці. Крім того, під час активації калію пероксомоносульфату разом із радикалами утворюється ще й синглетний кисень ($^1\text{O}_2$) [1], який забезпечує синергетичне підвищення ефективності окиснювальної деградації органічних поллютантів водних середовищ.

Графітоподібний нітрид вуглецю ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) є фотокаталізатором із шириною забороненої зони близько 2,7 еВ [7], чутливим як до дії ультрафіолетового випромінювання, так і до видимого світла. Для $\text{g-C}_3\text{N}_4$ притаманна двовимірна шарувата структура. Встановлено, що основними структурними одиницями графітоподібного нітриду вуглецю є алотропи — триазинові (C_3N_3) і три-*s*-гептазинові (C_6N_7) кільця [8]. Унікальна структура $\text{g-C}_3\text{N}_4$ визначає його власти-

вості [9, 10]: високу хімічну та термічну стабільність, біосумісність, низьку вартість і простоту процедур синтезу. Властивості, у свою чергу, зумовлюють різноманітні фотокаталітичні застосування $g\text{-C}_3\text{N}_4$: для генерування водню під час розкладу води, для фіксації азоту, відновлення CO_2 , перетворень органічних сполук, для відновлення навколишнього природного середовища.

Як прекурсори для синтезу $g\text{-C}_3\text{N}_4$ термічними методами використовують N-вмісні сполуки [10–12]: сечовину, тіосечовину, меламін, ціанамід, диціанамід тощо. Найчастіше $g\text{-C}_3\text{N}_4$ отримують методом термічної полімеризації (за температури 500...600 °C) прекурсорів. За температури понад 600 °C $g\text{-C}_3\text{N}_4$ стає дещо нестабільним, а за температури 700 °C відбувається його розклад із утворенням азото- і ціановмісних фрагментів [13].

Фізико-хімічні властивості $g\text{-C}_3\text{N}_4$ і співвідношення C/N у синтезованому продукті визначаються типом прекурсора та параметрами синтезу (зокрема, температурою полімеризації) [14]. Було встановлено, що підвищення температури полімеризації меламіну від 450 до 650 °C призводило до збільшення розміру кристаліту $g\text{-C}_3\text{N}_4$, розрахованого за рівнянням Дебая-Шеррера, від 5,97 до 7,45 нм і зменшення ширини забороненої зони від 2,76 до 2,37 eV [15]. Зі збільшенням температури полімеризації сечовини від 400 до 600 °C питома поверхня зразків $g\text{-C}_3\text{N}_4$ зростала більше, ніж у 10 разів (від 8,2 до 88,7 м²/г) [16]. Застосування $g\text{-C}_3\text{N}_4$, отриманого внаслідок полімеризації сечовини за температури 600 °C, як фотокаталізатора для деградації родаміну Б під дією видимого випромінювання із довжиною хвилі λ (420 нм < λ < 780 нм) упродовж 25 хв. дало змогу досягнути ступеня вилучення барвника 100 %. Умови фотокаталітичної деградації барвника були такими: об'єм водного розчину родаміну Б — 60 см³; початкова концентрація барвника — $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; вміст каталізатора ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) у реакційному середовищі — 0,17 г/дм³. Цю ж фотокаталітичну систему було використано для вилучення барвника сафраніну Т (початкова концентрація барвника — $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) упродовж 30 хв. (інші умови були аналогічними до умов експериментів із вилучення родаміну Б). Як наслідок, досягнули ступеня деградації сафраніну Т 95 %.

Формулювання мети дослідження

Мета роботи — дослідження структурно-морфологічних характеристик $g\text{-C}_3\text{N}_4$, синтезованого термічною полімеризацією меламіну, й оцінювання ефективності окиснювальної деградації діазобарвника Direct Yellow 4 у системі “ультрафіолетове (УФ) випромінювання/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /оксон”.

Виклад основного матеріалу

Графітоподібний нітрид вуглецю синтезували методом термічної полімеризації меламіну ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) упродовж 2 год. за температури 550 °C. Для цього 10 г меламіну поміщали в корундовий тигель із кришкою, який нагрівали в муфельній печі до температури 550 °C зі швидкістю 10 °C/хв. Утворений продукт ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) охолоджували до кімнатної температури і подрібнювали до стану порошку в фарфоровій ступці.

X-променеий дифракційний аналіз порошку виконували на X-променевому дифрактометрі AERIS Research (Malvern PANalytical) із Cu K α -випромінюванням ($\lambda = 1,541874$ Å). Функціональні групи хімічних зв'язків синтезованого матеріалу були виявлені методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є-перетворенням (за допомогою ІЧ-спектрометра Spectrum Two, Perkin Elmer). ІЧ-спектр матеріалу записували в діапазоні значень хвильового числа 400...4000 см⁻¹. Морфологію поверхні $g\text{-C}_3\text{N}_4$ досліджували методом сканівної електронної мікроскопії (SEM), із використанням СЕМ-мікроскопа Thermo Fisher Scientific Apreo 2 C LoVac.

Для фотокаталітичної деградації діазобарвника Direct Yellow 4 ($\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) використали розроблену інноваційну систему окиснення “УФ/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /оксон”. Як джерела УФ-випромінювання застосували 4 УФ-лампи із довжиною хвилі випромінювання 253,7 нм та потужністю 8 Вт кожна, як фотокаталізатор — $g\text{-C}_3\text{N}_4$, як окиснювальний агент — оксон ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$). Умови досліджень були такими: об'єм водного розчину барвника — 150 см³; початкова концентрація барвника Direct Yellow 4 в реакційному середовищі — 10 мг/дм³ ($16,03 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³); мольне співвідношення “барвник:оксон” = 1:100; вміст $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в реакційному середовищі — 200 мг/дм³; рН = 3,00; температура реакційного середовища — 22 ± 1 °C. Після відділення каталізатора ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) від рідкої фази центрифугуванням (частота — 10 000 об./хв.; тривалість — 5 хв.) методом UV/Vis-спектроскопії визначали вміст поллютанту

(барвника) у реакційному середовищі. За $\text{pH} = 3,00$ максимум абсорбції відповідав довжині хвилі 401 нм. Ефективність та інтенсивність фотокаталітичної окиснювальної деградації барвника оцінювали за значеннями ступеня деградації і константи швидкості деградації, відповідно.

Дифрактограму $\text{g-C}_3\text{N}_4$, синтезованого методом термічної полімеризації меламіну за температури 550°C , наведено на рис. 1.

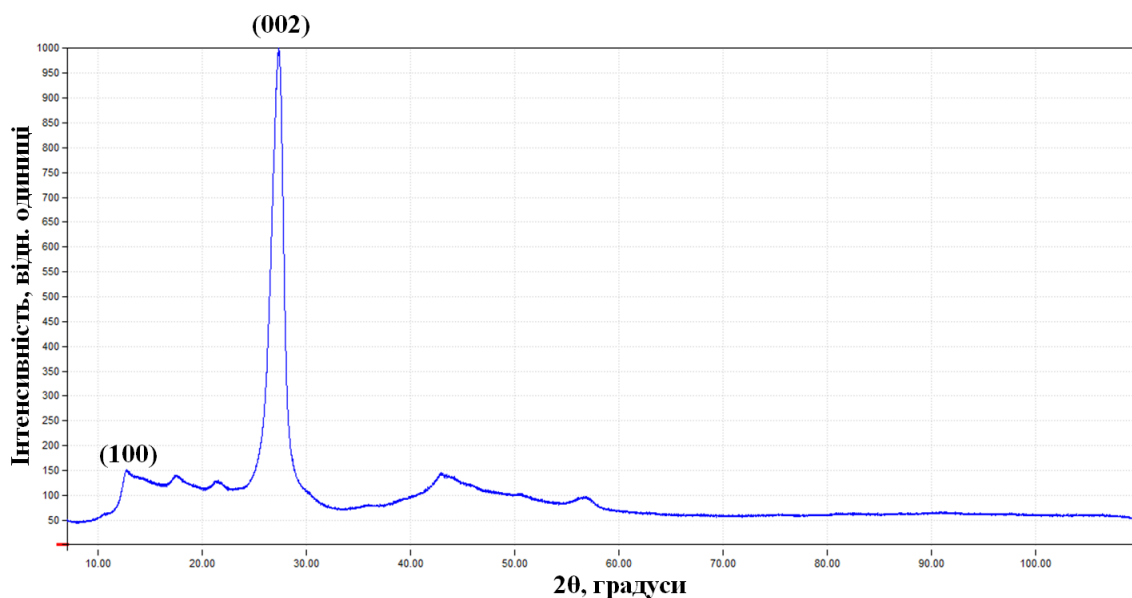


Рис. 1. Дифрактограма $\text{g-C}_3\text{N}_4$, отриманого в результаті термічної полімеризації меламіну впродовж 2 год. за температури 550°C

На дифрактограмі наявні два чітко виражені піки, притаманні $\text{g-C}_3\text{N}_4$: перший (за $27,6^\circ$), який відповідає площині (002), пов'язаний із міжшаровим укладанням три-*s*-триазинової мережі; другий (за $12,8^\circ$), який відповідає площині (100), пов'язаний із три-*s*-триазиновою мережею, яка повторюється, в площині [15]. Піки з низькою інтенсивністю у діапазонах $17^\circ\ldots 23^\circ$ і $40^\circ\ldots 60^\circ$ зумовлені наявністю незначних кількостей мелему (або іншого проміжного продукту термічної поліконденсації меламіну — димелему).

Яскраво виражений пік поглинання за хвильового числа 804 cm^{-1} на ІЧ-спектрі з Фур'є-перетворенням для зразка $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (рис. 2) відповідає моді коливань триазинових ланок [17, 18].

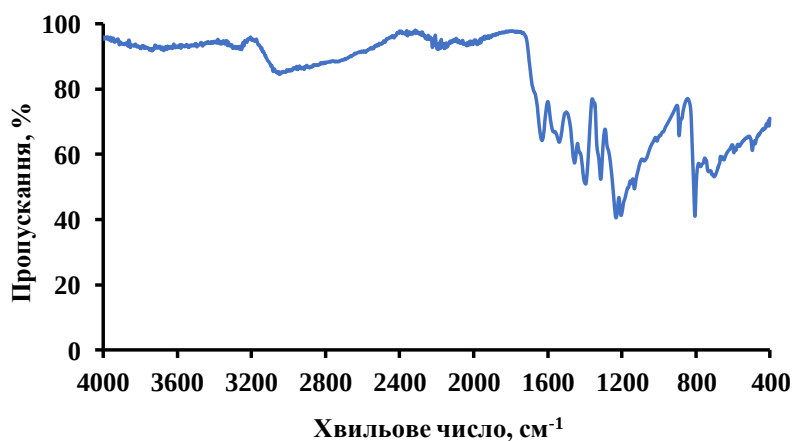


Рис. 2. ІЧ-спектр з Фур'є-перетворенням для $\text{g-C}_3\text{N}_4$, отриманого в результаті термічної полімеризації меламіну впродовж 2 год. за температури 550°C

Характерні піки у діапазоні $1203\ldots 1630\text{ см}^{-1}$ належать валентним модам гетероциклів C–N [17, 19] як тригональних C–N(–C)–C, так і місткових C–NH–C структурних одиниць [20]. Широкі смуги у діапазоні $3048\ldots 3736\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням зв'язків N–H від залишкових аміногруп та зв'язків O–H адсорбованих молекул води [21, 22].

Із СЕМ-зображень графітоподібного нітриду вуглецю (рис. 3) видно, що g-C₃N₄ має нерегулярну шарувату мезопористу структуру. Морфологія синтезованого продукту представлена зморшками, порами і трубчастими структурами [15], які утворюються внаслідок виділення аміаку під час поліконденсації меламіну.

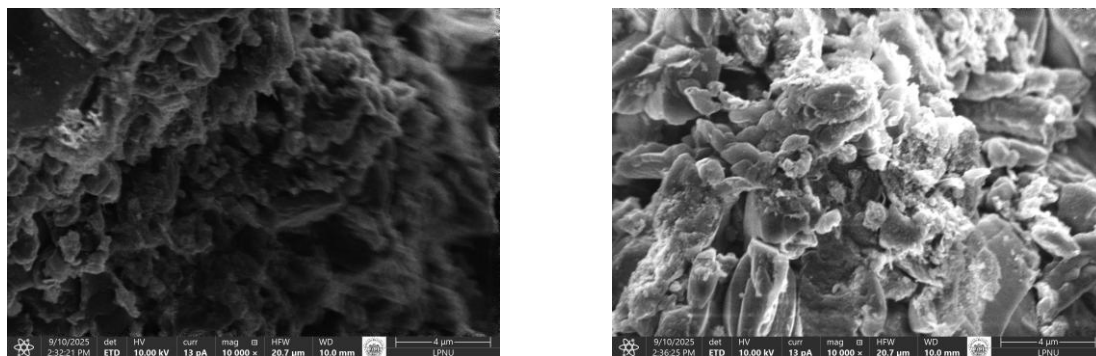


Рис. 3. СЕМ-зображення g-C₃N₄, отриманого в результаті термічної полімеризації меламіну впродовж 2 год. за температури 550 °C

Залежності, наведені на рис. 4, свідчать про те, що концентрація діазобарвника Direct Yellow 4 за використання різних інноваційних систем окиснювальної деградації (фотолізу під дією УФ-випромінювання, прямого окиснення оксоном, УФ/оксон, УФ/g-C₃N₄/оксон) упродовж 1800 с зменшувалась від $16,03 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ до $14,56 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $8,16 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $0,12 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ і $0,05 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, відповідно.

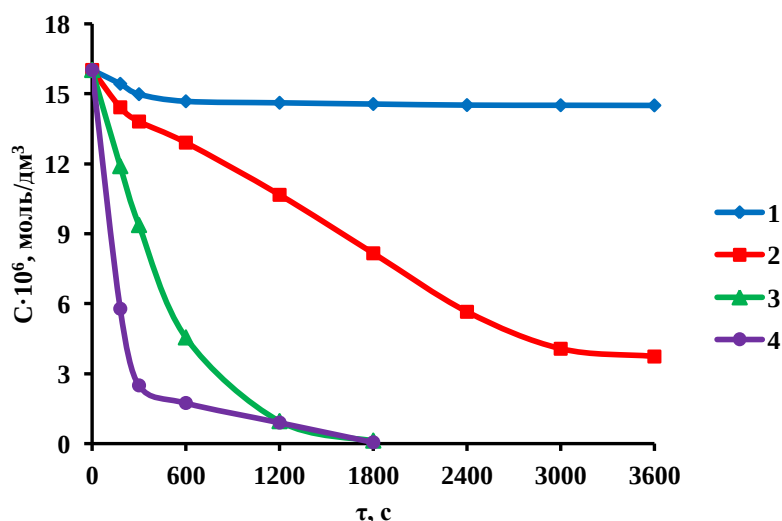


Рис. 4. Залежності концентрації діазобарвника Direct Yellow 4 ($C \cdot 10^6$, моль/дм³) від тривалості оброблення реакційного середовища (τ , c) із використанням різних інноваційних систем окиснювальної деградації: 1 — фотоліз під дією УФ-випромінювання; 2 — пряме окиснення оксоном ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$); 3 — УФ/оксон; 4 — УФ/g-C₃N₄/оксон

Максимальної ефективності деградації барвника (ступінь деградації дорівнював 99,7 %) досягнули впродовж 1800 с в окиснювальній фотокаталітичній системі “УФ/g-C₃N₄/оксон”. Застосування трьох інших систем (УФ/оксон, пряме окиснення оксоном, фотолиз під дією УФ-випромінювання) за той же час дало змогу досягнути ступеня деградації, який, відповідно, становив 99,2 %, 49,0 % і 9,1 %.

Виявлено, що значення константи швидкості деградації (для псевдопершого порядку) барвника Direct Yellow 4 із використанням інноваційної системи окиснення “УФ/g-C₃N₄/оксон” ($k = 6,0591 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) у 3 рази перевищувало (рис. 5) значення константи швидкості деградації для системи “УФ/оксон” ($k = 2,0100 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$).

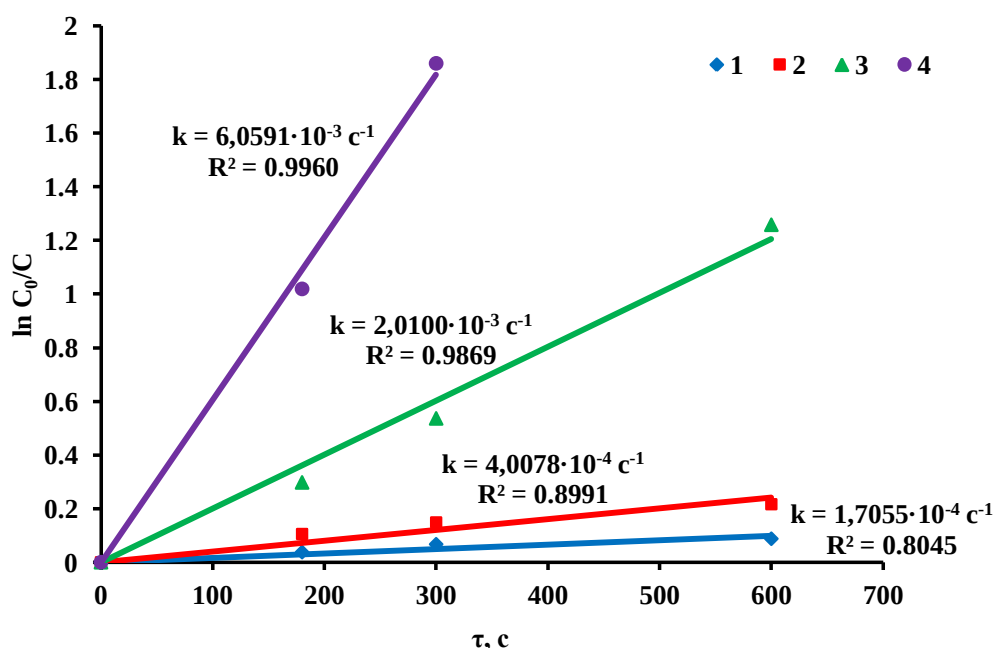


Рис. 5. Лінійні анаморфози кінетичних кривих окиснювальної деградації барвника Direct Yellow 4 у координатах реакції псевдопершого порядку. Інноваційні процеси окиснювальної деградації барвника: 1 — фотолиз під дією УФ-випромінювання; 2 — пряме окиснення оксоном (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄); 3 — УФ/оксон; 4 — УФ/g-C₃N₄/оксон

Зазначене було зумовлено роллю g-C₃N₄ як важливого елемента стратегії фотокаталітичної активації калію пероксомоносульфату. Як наслідок, швидкість генерування активних форм кисню (гідроксильних, сульфатних радикалів, синглетного кисню тощо) була більшою і, відповідно, інтенсивність фотокаталітичної окиснювальної деградації барвника зростала.

Висновки

1. Із меламіну методом термічної полімеризації (за температури 550 °C упродовж 2 год.) синтезували графітоподібний нітрид вуглецю (g-C₃N₄).
2. Особливості структури g-C₃N₄ характеризували методами X-променевої дифракції та ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням.
3. Методом сканівної електронної мікроскопії встановлено, що синтезований g-C₃N₄ має нерегулярну шарувату мезопористу структуру, а морфологія його поверхні представлена зморшками, порами і трубчастими структурами, які утворюються внаслідок виділення аміаку під час поліконденсації меламіну.
4. g-C₃N₄ використали як важливий елемент у стратегії фотокаталітичної активації оксону (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄). Виявлено, що максимальної ефективності деградації барвника Direct Yellow 4 (ступінь деградації становив 99,7 %) досягнули впродовж 1800 с в окиснюваль-

ній фотокаталітичній системі “УФ/g-C₃N₄/оксон”. При цьому константа швидкості деградації барвника із використанням цієї інноваційної системи окиснення дорівнювала $6,0591 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України у межах проєкту наукової роботи молодих вчених “Інноваційні процеси сонокаталітичного окиснення барвників з гетероатомами (N/P/S), як органополітантів аквасередовищ, на основі нанокмполімерів екологічно безпечного нітриду вуглецю” (номер державної реєстрації 0125U000495).

Список використаної літератури

1. Ghanbari F., Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review. *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 310. P. 41—62. doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064
2. Li C., Shen M., Li X., Fu Y., Dong Y., Lyu B., Yuan J. Chemical—mechanical polishing of 4H-SiC using multi-catalyst synergistic activation of potassium peroxymonosulfate. *Processes*. 2025. Vol. 13. No. 4. 1094. doi.org/10.3390/pr13041094
3. Guo J., Lei M., Yan L., Huang J., Liu C., Ye L., Li B., Xu X., Li Y. Sustainable water decontamination: advanced high-valent iron active species-driven peroxymonosulfate activation for global challenges. *CleanMat*. 2025. Vol. 2. No. 2. P. 88—103. doi.org/10.1002/clem.70001
4. Laftani Y., Chatib B., Hachkar M., Boussaoud A. Exploring the reactivity of hydroxyl and sulfate radicals in enhancing water decontamination processes. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2025. Vol. 22. P. 14719—14728. doi.org/10.1007/s13762-025-06647-3
5. Honarmandrad Z., Sun X., Wang Z., Naushad M., Boczkaj G. Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation — a review. *Water Resources and Industry*. 2023. Vol. 29. 100194. doi.org/10.1016/j.wri.2022.100194
6. Tan J., Li Z., Li J., Wu J., Yao X., Zhang T. Graphitic carbon nitride-based materials in activating persulfate for aqueous organic pollutants degradation: a review on materials design and mechanisms. *Chemosphere*. 2021. Vol. 262. 127675. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127675
7. Alaghmandfard A., Ghandi K. A comprehensive review of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)—metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. No. 2. 294. doi.org/10.3390/nano12020294
8. Yan Y., Meng Q., Tian L., Cai Y., Zhang Y., Chen Y. Engineering of g-C₃N₄ for photocatalytic hydrogen production: a review. *International Journal of Molecular Sciences*. 2024. Vol. 25. No. 16. 8842. doi.org/10.3390/ijms25168842
9. Chandrappa S., Galbao S.J., Furube A., Murthy D.H.K. Extending the optical absorption limit of graphitic carbon nitride photocatalysts: a review. *ACS Applied Nano Materials*. 2023. Vol. 6. No. 21. P. 19551—19572. doi.org/10.1021/acsanm.3c04740
10. Pattanayak D.S., Pal D., Mishra J., Thakur C. Noble metal—free doped graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for efficient photodegradation of antibiotics: progress, limitations, and future directions. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023. Vol. 30. P. 25546—25558. doi.org/10.1007/s11356-022-20170-9
11. Pei J., Li H., Zhuang S., Zhang D., Yu D. Recent advances in g-C₃N₄ photocatalysts: a review of reaction parameters, structure design and exfoliation methods. *Catalysts*. 2023. Vol. 13. No. 11. 1402. doi.org/10.3390/catal13111402
12. Salunkhe T.T., Gurugubelli T.R., Viswanadham B., Babu B., Sreekanth T.V.M., Yoo K. Exploring photocatalytic and photoelectrochemical applications of g-C₃N₄/metal sulfide quantum dots nanocomposites: a review of recent trends and innovations. *Journal of Chemistry*. 2025. Vol. 2025. 8849437. doi.org/10.1155/joch/8849437
13. Sudhaik A., Raizada P., Shandilya P., Jeong D.-Y., Lim J.-H., Singh P. Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. Vol. 67. P. 28—51. doi.org/10.1016/j.jiec.2018.07.007

14. Ajiboye T.O., Kuvarega A.T., Onwudiwe D.C. Graphitic carbon nitride-based catalysts and their applications: a review. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2020. Vol. 24. 100577. doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100577
15. Papailias I., Giannakopoulou T., Todorova N., Demotikali D., Vaimakis T., Trapalis C. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 358. P. 278—286. doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.097
16. Fang H.-B., Luo Y., Zheng Y.-Z., Ma W., Tao X. Facile large-scale synthesis of urea-derived porous graphitic carbon nitride with extraordinary visible-light spectrum photodegradation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. Vol. 55. No. 16. P. 4506—4514. doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00041
17. Dong F., Wu L., Sun Y., Fu M., Wu Z., Lee S.C. Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21. No. 39. P. 15171—15174. doi.org/10.1039/C1JM12844B
18. Thomas A., Fischer A., Goettmann F., Antonietti M., Mueller J.O., Schloegl R., Carlsson J.M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*. 2008. Vol. 18. No. 41. P. 4893—4908. doi.org/10.1039/B800274F
19. Li Y.B., Zhang H.M., Liu P., Wang D., Li Y., Zhao H.J. Cross-linked g-C₃N₄/rGO nanocomposites with tunable band structure and enhanced visible light photocatalytic activity. *Small*. 2013. Vol. 9. No. 19. P. 3336—3344. doi.org/10.1002/sml.201203135
20. Dong F., Wang Z., Sun Y., Ho W.-K., Zhang H. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 401. P. 70—79. doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.034
21. Bojdys M.J., Muller J.O., Antonietti M., Thomas A. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. *Chemistry—A European Journal*. 2008. Vol. 14. No. 27. P. 8177—8182. doi.org/10.1002/chem.200800190
22. Xu M., Han L., Dong S.J. Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/Ag₂O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5. No. 23. P. 12533—12540. doi.org/10.1021/am4038307

GRAPHITIC CARBON NITRIDE AS AN ELEMENT OF A STRATEGY FOR PHOTOCATALYTIC ACTIVATION OF POTASSIUM PEROXYMONOSULFATE FOR OXIDATIVE DEGRADATION OF DIRECT YELLOW 4 DYE

Abstract

The high solubility of synthetic dyes in water and other solvents, as well as their use in technological processes of the textile, pulp and paper, food, pharmaceutical, cosmetic industries, etc., leads to the accumulation of dyes in aquatic environments (in particular, in wastewater) and, as a result, to the pollution of natural water bodies. Dyes color the water, preventing the penetration of solar irradiation into the deeper layers of water bodies. This significantly inhibits the intensity of photosynthesis in primary producers of aquatic ecosystems. Biomagnification of dyes in aquatic environments leads to changes in the elemental profile of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur, disruption of food chains in ecosystems, and the occurrence of carcinogenic, mutagenic, genotoxic, dermatological, and allergic effects in both aquatic organisms and humans.

The article discusses the essence of advanced oxidation processes and their significance for the development of modern water purification and water treatment technologies, the possibility of using activated potassium peroxymonosulfate as a source of reactive oxygen species, the structural features of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), and a list of precursors for the synthesis of g-C₃N₄.

g-C₃N₄ was synthesized by thermal polymerization of melamine for 2 h at a temperature of 550 °C. The structural features of g-C₃N₄ were characterized by X-ray diffraction and Fourier transform IR spectroscopy. It was found that the surface morphology of g-C₃N₄ was represented by wrin-

kles, pores, and tubular structures, which are formed due to the release of ammonia during the polycondensation of melamine.

The synthesized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was used as an important element in the strategy for the photocatalytic activation of oxone ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$). It was found that the maximum degradation efficiency of the Direct Yellow 4 dye (the degree of degradation was 99.7%) was achieved within 1800 s in the “UV/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /oxone” oxidative photocatalytic system. At the same time, the dye degradation rate constant using this system was $6.0591 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

References

- [1] Ghanbari, F., & Moradi, M. (2017). Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 310. P. 41—62. doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064
- [2] Li, C., Shen, M., Li, X., Fu, Y., Dong, Y., Lyu, B., & Yuan, J. (2025). Chemical—mechanical polishing of 4H-SiC using multi-catalyst synergistic activation of potassium peroxymonosulfate. *Processes*. Vol. 13. No. 4. 1094. doi.org/10.3390/pr13041094
- [3] Guo, J., Lei, M., Yan, L., Huang, J., Liu, C., Ye, L., Li, B., Xu, X., & Li, Y. (2025). Sustainable water decontamination: advanced high-valent iron active species-driven peroxymonosulfate activation for global challenges. *CleanMat*. Vol. 2. No. 2. P. 88—103. doi.org/10.1002/clem.70001
- [4] Laftani, Y., Chatib, B., Hachkar, M., & Boussaoud, A. (2025). Exploring the reactivity of hydroxyl and sulfate radicals in enhancing water decontamination processes. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Vol. 22. P. 14719—14728. doi.org/10.1007/s13762-025-06647-3
- [5] Honarmandrad, Z., Sun, X., Wang, Z., Naushad, M., & Boczkaj, G. (2023). Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation — a review. *Water Resources and Industry*. Vol. 29. 100194. doi.org/10.1016/j.wri.2022.100194
- [6] Tan, J., Li, Z., Li, J., Wu, J., Yao, X., & Zhang, T. (2021). Graphitic carbon nitride-based materials in activating persulfate for aqueous organic pollutants degradation: a review on materials design and mechanisms. *Chemosphere*. Vol. 262. 127675. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127675
- [7] Alaghmandfard, A., & Ghandi, K. (2022). A comprehensive review of graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)—metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing. *Nanomaterials*. Vol. 12. No. 2. 294. doi.org/10.3390/nano12020294
- [8] Yan, Y., Meng, Q., Tian, L., Cai, Y., Zhang, Y., & Chen, Y. (2024). Engineering of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic hydrogen production: a review. *International Journal of Molecular Sciences*. Vol. 25. No. 16. 8842. doi.org/10.3390/ijms25168842
- [9] Chandrappa, S., Galbao, S.J., Furube, A., & Murthy, D.H.K. (2023). Extending the optical absorption limit of graphitic carbon nitride photocatalysts: a review. *ACS Applied Nano Materials*. Vol. 6. No. 21. P. 19551—19572. doi.org/10.1021/acsanm.3c04740
- [10] Pattanayak, D.S., Pal, D., Mishra, J., & Thakur, C. (2023). Noble metal—free doped graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) for efficient photodegradation of antibiotics: progress, limitations, and future directions. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 30. P. 25546—25558. doi.org/10.1007/s11356-022-20170-9
- [11] Pei, J., Li, H., Zhuang, S., Zhang, D., & Yu, D. (2023). Recent advances in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts: a review of reaction parameters, structure design and exfoliation methods. *Catalysts*. Vol. 13. No. 11. 1402. doi.org/10.3390/catal13111402
- [12] Salunkhe, T.T., Gurugubelli, T.R., Viswanadham, B., Babu, B., Sreekanth, T.V.M., & Yoo, K. (2025). Exploring photocatalytic and photoelectrochemical applications of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /metal sulfide quantum dots nanocomposites: a review of recent trends and innovations. *Journal of Chemistry*. Vol. 2025. 8849437. doi.org/10.1155/joch/8849437
- [13] Sudhaik, A., Raizada, P., Shandilya, P., Jeong, D.-Y., Lim, J.-H., & Singh, P. (2018). Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 67. P. 28—51. doi.org/10.1016/j.jiec.2018.07.007

- [14] Ajiboye, T.O., Kuvarega, A.T., & Onwudiwe, D.C. (2020). Graphitic carbon nitride-based catalysts and their applications: a review. *Nano-Structures & Nano-Objects*. Vol. 24. 100577. doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100577
- [15] Papailias, I., Giannakopoulou, T., Todorova, N., Demotikali, D., Vaimakis, T., & Trapalis, C. (2015). Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. *Applied Surface Science*. Vol. 358. P. 278—286. doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.097
- [16] Fang, H.-B., Luo, Y., Zheng, Y.-Z., Ma, W., & Tao, X. (2016). Facile large-scale synthesis of urea-derived porous graphitic carbon nitride with extraordinary visible-light spectrum photodegradation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 55. No. 16. P. 4506—4514. doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00041
- [17] Dong, F., Wu, L., Sun, Y., Fu, M., Wu, Z., & Lee, S.C. (2011). Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 21. No. 39. P. 15171—15174. doi.org/10.1039/C1JM12844B
- [18] Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Mueller, J.O., Schloegl, R., & Carlsson, J.M. (2008). Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 18. No. 41. P. 4893—4908. doi.org/10.1039/B800274F
- [19] Li, Y.B., Zhang, H.M., Liu, P., Wang, D., Li, Y., & Zhao, H.J. (2013). Cross-linked g-C₃N₄/rGO nanocomposites with tunable band structure and enhanced visible light photocatalytic activity. *Small*. Vol. 9. No. 19. P. 3336—3344. doi.org/10.1002/sml.201203135
- [20] Dong, F., Wang, Z., Sun, Y., Ho, W.-K., & Zhang, H. (2013). Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 401. P. 70—79. doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.034
- [21] Bojdys, M.J., Muller, J.O., Antonietti, M., & Thomas, A. (2008). Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. *Chemistry—A European Journal*. Vol. 14. No. 27. P. 8177—8182. doi.org/10.1002/chem.200800190
- [22] Xu, M., Han, L., & Dong, S.J. (2013). Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/Ag₂O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*. Vol. 5. No. 23. P. 12533—12540. doi.org/10.1021/am4038307

Надійшла до редакції 08.10.2025

Прийнята після рецензування 20.10.25

Опублікована 23.10.2025