

УДК 544.7,541.14

Фотокаталитическая активность нанопластинчатого ZnO, полученного с использованием бромида N-(1-бутил)гексаметилентетраммония как темплата, в процессе разложения красителя индигокармина

A. Bagheri (A. Bagheri Gh.), З. Мирджани (Z. Mirjani)

Department of Chemistry, Center Tehran Branch, Islamic Azad University
Niayesh Complex, Emam Hasan Blvd, Punak Sq., Ashrafi Highway, Tehran, Iran. E-mail: azbagheri@gmail.com

Показано, что получение ZnO в присутствии бромида N-(1-бутил)гексаметилентетраммония, действующего как темплат, ведет к формированию наночастиц преимущественно пластинчатой морфологии. Установлено, что полученный ZnO катализирует процесс фотохимического разложения индигокармина в воде, а максимальная скорость такой реакции достигается при pH 3.

Ключевые слова: оксид цинка, индигокармин, фотокатализ, темплатный синтез, нанопластинки.

ZnO представляет собой широкозонный полупроводниковый материал, проявляющий интересные каталитические, электронные и фотохимические свойства [1, 2]. Другая причина интереса к ZnO заключается в том, что он является одним из немногих оксидов, у которых проявляются эффекты квантового ограничения в диапазоне размеров, которые можно получить в эксперименте [3]. После первого сообщения о генерации ультрафиолетового лазерного излучения с использованием нанопроволок ZnO [4] были приложены значительные усилия к разработке новых путей синтеза наноструктур (НС) ZnO разного типа, таких как, например, наночастицы (НЧ) [5, 6], наносферы [7—10], наностержни [10], нанопроволоки и нанотрубки (НТ) [11—17]. В последнее время предложено несколько физических и химических методов получения ZnO, таких как термическое испарение [18], осаждение под действием лазерных импульсов [19], ионная имплантация [20], реактивное испарение под действием пучка электронов [21], термическое разложение [22] и золь-гель методы [23—27]. Показано, что физические свойства оксида цинка существенно зависят от размера и морфологии частиц. В работе [28] исследованы нанокристаллы ZnO разной морфологии, синтезированы частицы ZnO, близкие к сферическим, со средним диаметром 50 нм. Авторы [29] простым сольвотермическим методом синтезировали образцы ZnO со средним размером кристаллитов 76 нм. Авторы [30] сольвотермальным,

сонохимическим методами и методами осаждения с использованием поливинилпирролидона как блокирующего агента успешно синтезировали ZnO со средним диаметром сфер около 30 нм. Кроме того, наночастицы оксида цинка синтезировали с использованием различных темплатов [31—35]. Установлено, что морфология частиц существенно влияет на их фотокаталитическую активность. В работе [31] описан синтез ZnO простым методом с использованием полиола и бактериальной целлюлозы как темплата. Фотокаталитическую активность наноконпозигов ZnO оценивали путем изучения фотокаталитического разложения метилоранжа в растворе, и было достигнуто обесцвечивание раствора на 70 %. Авторы [32] изучили влияние условий получения катализаторов и условий фотокаталитического эксперимента на фоторазложение метиленового голубого, кристаллического фиолетового и конго красного с применением эффективного наноразмерного ZnO, полученного с использованием полисахаридов. Эффективность фоторазложения находилась в пределах от 22 до 69 %. В работе [33] синтезировали наноструктуры ZnO в присутствии анионного поверхностно-активного вещества — додецилбензолсульфоната натрия и катионного поверхностно-активного вещества — цетилтриметиламмоний бромида. Размер кристаллов полученного ZnO составлял 32,82—59,10 нм. Авторы [34] в присутствии фолевой кислоты получили наноразмерный ZnO со средним размером кристаллитов 41 нм. Для удаления

красителей из воды и сливных вод с целью смягчения их воздействия на окружающую среду разработано большое количество методов [36—40]. Особенно интересны современные процессы окисления, которые в настоящее время применяются для эффективного разложения широкого ряда органических веществ и красителей [41]. Среди них наиболее перспективно фотокаталитическое разложение с участием полупроводников. В последнее время проведено несколько исследований для оценки эффективности разных оксидов металлов. Оказалось, что очень перспективным фотокатализатором среди полупроводников является ZnO [42].

В настоящей работе для получения наночастиц ZnO мы выбрали синтез в горячем растворе; выбор обусловлен простотой метода и возможностью получения большого количества продукта с небольшими затратами. Полученные наноструктуры ZnO были использованы как эффективные фотокатализаторы для фотокаталитического обесцвечивания органического красителя индигокармина под действием ультрафиолетового (УФ) излучения.

Экспериментальная часть

Для процессов фотокатализа облучение УФ-светом проводилось в фотореакторе периодического действия объемом 2 л с помощью четырех ртутных ламп «Philips 8W» (UV-C). Для обеспечения полного перемешивания использовалась магнитная мешалка (скорость вращения 250 об/мин), для подачи кислорода для ускорения фотоокисления с использованием диффузора продувался воздух со скоростью 1 л/мин. Для измерения поглощения использовали спектрофотометр «Shimadzu 2101», измерения проводили в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Морфологию наноразмерного ZnO определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа «Philips XL30» (Голландия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при комнатной температуре с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра «Philips Xpert» (Голландия) (CuK_α -излучение, $\lambda = 0,15406$ нм) методом сканирования 2θ в диапазоне 0° — 80° . ИК-спектры с фурье-преобразованием измеряли с использованием прибора «Nicolet Magna 550» с оптическими элементами из CsI методом прессования в таблетки с KBr.

Бромид N-(1-бутил)гексаметилентетраммония получали путем взаимодействия 3,45 г гексамина и 3,85 г бромбутана в хлороформе при перемешивании в течение 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали хлороформом (т. пл. 165°C). ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 3699, 2952, 2871, 1592, 1460, 1371, 1236, 1129, 1006, 943, 816, 670, 509. Спектр

ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): 0,88 (т, 3H, $J = 7,5$ Гц), 1,25 (м, 2H), 1,57 (м, 2H), 2,71 (т, 2H), 4,4 (д, 2H, $J = 0,02$ Гц), 4,52 (д, 2H, $J = 0,01$ Гц), 5,03 (с, 6H).

Для синтеза ZnO 4 ммоль NaOH растворяли в 75 мл дистиллированной воды при перемешивании, после чего к раствору добавляли 4 ммоль темплата — бромида N-(1-бутил)гексаметилентетраммония. К смеси добавляли ацетат цинка (1 ммоль). Реакционную смесь нагревали в течение 4 ч при 80°C . После охлаждения до комнатной температуры выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и несколько раз этанолом. Продукт отделяли путем центрифугирования и высушивали при комнатной температуре.

Влияние наночастиц ZnO как фотокатализатора (200 мг/50 мл) на эффективность фотокаталитического разложения индигокармина в водном растворе изучали с использованием 500 мл раствора индигокармина с концентрацией 15 м. д. Эксперименты по исследованию влияния количества ZnO как фотокатализатора на эффективность фотокаталитического разложения индигокармина в водном растворе проводили при концентрации ZnO от 10 до 120 м. д. и концентрации индигокармина 15 м. д. В экспериментах по исследованию влияния количества индигокармина на эффективность фотокаталитического разложения концентрация ZnO составляла 200 мг/50 мл, а концентрация индигокармина варьировалась от 10 до 40 м. д. Перед экспериментом смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. После добавления катализатора устанавливали pH растворов в диапазоне от 3 до 10. Максимальная эффективность разложения достигалась при pH 3. Концентрацию индигокармина определяли путем измерения интенсивности поглощения при длине волны максимума поглощения (610 нм) с помощью спектрофотометра. Зависимость степени разложения (X) от времени рассчитывали по уравнению

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad (1)$$

где C_0 и C — концентрации красителя при $t = 0$ и в момент t соответственно.

Результаты и обсуждение

В спектре ЯМР ^1H темплата имеется два набора сигналов, соответствующих протонам метиленовых групп в цикле. Некоторые из протонов метиленовых групп диастереотопны, и вследствие этого они расщеплены (при 4,5 и 4,5 м. д.). Кроме того, в спектре присутствуют сигналы протонов цикла при 5,03 м. д. В ИК-спектре темплата наблюдается полоса

при 1267 см^{-1} , соответствующая колебаниям группы C—N, и широкая полоса при $\sim 3700\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям C—H алкильных групп.

Морфологию поверхности ZnO исследовали методом СЭМ (рис. 1). Полученный ZnO представлял собой нанопластины. На рис. 2 приведены порошковые дифрактограммы наночастиц ZnO; дифрактограмма 3 получена для наночастиц ZnO, синтезированных обычным методом. Все интенсивные рефлексы на дифрактограмме соответствуют структуре ZnO типа вюрцита, рефлексы индексированы в соответствии с данными JCPDS (файл № 36–1451 [43]). На дифрактограмме не наблюдалось никаких других характеристичных рефлексов, что свидетельствует о высокой чистоте полученного продукта.

На основании полученных данных можно сделать вывод о высокой чистоте наночастиц ZnO. Средний размер кристаллитов оценен по уравнению Шеррера: $D = 0,9\lambda/\beta \cos \theta$ [44], где D — диаметр наночастицы; λ ($\text{CuK}\alpha$) = $1,5406\text{ \AA}$; β — полная ширина рефлекса на высоте, равной половине максимума. Рассчитанный таким образом размер кристаллитов ZnO составляет 28 нм .

Край поглощения полученного ZnO находится при 411 нм (рис. 3). Энергетический зазор может быть оценен по положению края поглощения по уравнению [45]

$$E_g = 1240\lambda^{-1}, \quad (2)$$

где E_g — энергетический зазор, эВ; λ — длина волны, нм. Величина энергетического зазора в полученном ZnO составляет $3,02\text{ эВ}$.

На основе результатов этого исследования и сравнительного анализа морфологии, структуры и спектральных характеристик наноструктур ZnO, полученных в присутствии органических темплатов разных типов, можно утверждать, что использование соли N-(1-бутил)гексаметилентетраммония как темплата позволяет получать вертикально-ориентированные субмикронные нанопластины ZnO, и это установлено впервые. В то же время свойства таких структур зависят от природы использованного темплата [31–34], что может быть обусловлено различиями не только в химическом строении темплатов, но и в зарядах их ионов. Отличие структуры и фотохарактеристики полученных образцов ZnO является следствием такого различия природы темплата.

На основе полученных результатов можно заключить, что использование синтезированных наночастиц ZnO позволяет достичь разложения индигокармина. На рис. 4 показано поглощение растворов

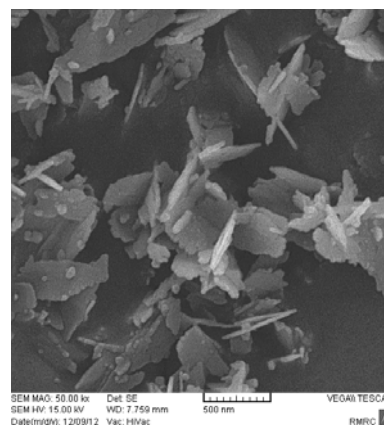


Рис. 1. Фотография ZnO, полученная методом СЭМ.

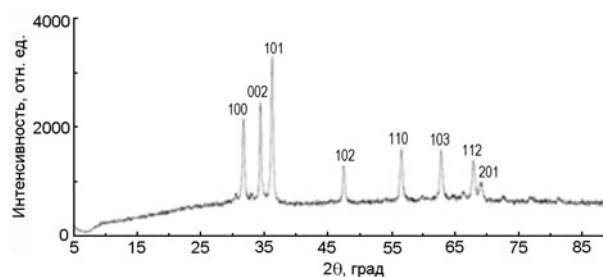


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма ZnO.

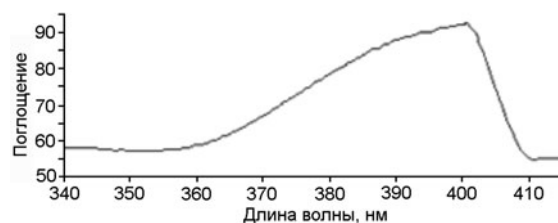


Рис. 3. УФ-спектр ZnO для твердого образца.

индигокармина в зависимости от λ , полученное в эксперименте по фотокатализу, в начальный момент времени и через 3 ч облучения. Снижение интенсивности пика поглощения индигокармина при $\lambda_{\text{макс}} = 610\text{ нм}$ свидетельствует о быстром разрушении этого красителя — 89% индигокармина разлагается в течение 75 мин облучения УФ-светом в присутствии наночастиц (в первом эксперименте). После фотокаталитических исследований была исследована стабильность фотокаталитической активности ZnO (рис. 5).

В исследовании влияния начальной концентрации индигокармина (в диапазоне от 10 до 40 м. д.) на эффективность разложения при постоянной концентрации ZnO ($200\text{ мг}/50\text{ мл}$) найдено, что эф-

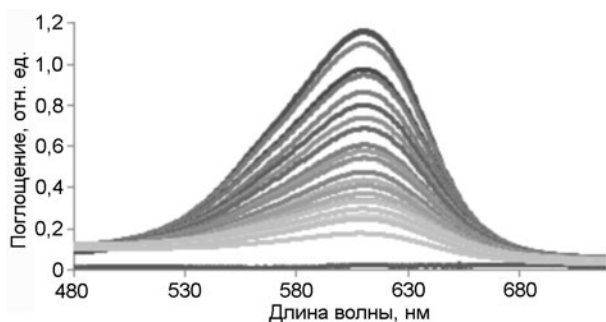


Рис. 4. УФ- и видимый спектры водных растворов индигокармина с диспергированным фотокатализатором (ZnO) при облучении светом ртутной лампы при pH 3, $T = 298\text{ K}$ в зависимости от времени t (от 0 до 180 мин).

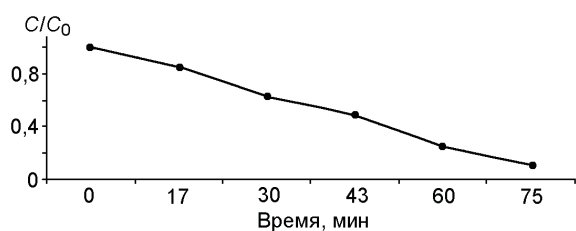


Рис. 5. Эффективность фотокаталитического обесцвечивания индигокармина в присутствии фотокатализатора ZnO в зависимости от времени его использования.

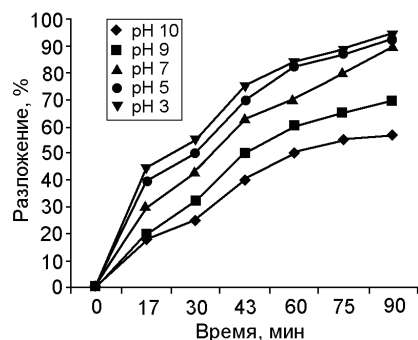


Рис. 6. Фотокаталитическое разложение индигокармина в присутствии наночастиц ZnO при разных pH.

Эффективность разложения индигокармина уменьшается при росте его начальной концентрации. В экспериментах с разной концентрацией ZnO (10—120 м. д.) и постоянной концентрацией красителя (15 м. д.) показано, что оптимальная концентрация ZnO составляет 80 м. д.

Величина pH представляет собой важный фактор, определяющий скорость реакции, протекающей на поверхности фотокатализатора. Влияние pH раствора на адсорбцию и разложение красителя на наночастицах ZnO оценивалось при разных значениях pH в диапазоне от 3 до 10 (рис. 4 и 6). Наилучшие

результаты получены в кислом растворе (pH 3). Влияние этого параметра на эффективность разложения объясняется эффектом поверхностного заряда фотокатализатора [46]. Поверхность фотокатализатора заряжена положительно при pH 3. Интерпретация влияния pH на эффективность фоторазложения представляет сложную задачу, поскольку в процесс обесцвечивания могут давать вклад три разных механизма реакции, а именно атака гидроксильного радикала, прямое окисление положительно заряженной дыркой и прямое восстановление электроном из зоны проводимости. Вклад каждого из этих механизмов зависит от природы субстрата и pH.

Таким образом, на основе полученных результатов можно заключить, что использование темплата соли N-(1-бутил)гексаметилентетраммония в горячем растворе позволяет получить нанопластины ZnO. Полученный наноматериал может найти широкое применение в разных областях. На основании полученных данных и опубликованных ранее результатов [28—34] показано, что физические свойства ZnO существенно зависят от размера и морфологии частиц. По-видимому, все эти факторы могут влиять на фотокаталитическое обесцвечивание красителя. Размер частиц определяет удельную поверхность и, как следствие, количество активных центров на поверхности, на которых фотогенерированные носители заряда могут переходить через границу раздела фаз и реагировать с адсорбированными молекулами. Полученный ZnO характеризуется поглощением в широком спектральном диапазоне, соответствующая граница поглощения находится при 411 нм, а размер частиц составляет около 28 нм. Малый размер частиц кристаллита является причиной большого энергетического зазора и высокой эффективности в обесцвечивании красителя. Таким образом, синтезированный ZnO может рассматриваться как перспективный фотокатализатор для каталитического разложения органических веществ.

Работа выполнена при поддержке Центрального отделения в Тегеране Исламского университета Азада.

Литература

1. Dutta S., Chattopadhyay S., Sarkar A. et al. // *Progr. Mater. Sci.* — 2009. — **54**. — P. 89—136.
2. Yang P. D., Yan H. Q., Mao S. et al. // *Adv. Funct. Mater.* — 2002. — **12**, N 5. — P. 323—331.
3. Koch U., Fojtik A. // *Chem. Phys. Lett.* — 1985. — **122**, N 5. — P. 507—510.
4. Huang M. H., Mao S. // *Science*. — 2001. — **292**, N 5523. — P. 1897—1899.
5. Bechelany M., Brodard P. // *Nanotechnology*. — 2009. — **20**, N 45. — P. 455302.

6. *Bechelany M., Toury B.* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — **29**, N 5. — P. 863—867.
7. *Hammad T. M., Salem J. K.* // J. Nanopart. Res. — 2011. — **13**, N 5. — P. 2205—2212.
8. *Kowsari E.* // Ibid, N 8. — P. 3363—3376.
9. *Krishnakumar T., Jayaprakash R.* // Ibid. — P. 3327—3334.
10. *Zhou Z. Z., Ding Y.* // Ibid, N 4. — P. 1689—1696.
11. *Meulenkamp E. A.* // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**, N 29. — P. 5566—5572.
12. *Xiao Y. H., Li L.* // Nanotechnology. — 2005. — **16**, N 6. — P. 671—674.
13. *Leprince W. Y., Wang G. Y.* // J. Cryst. Growth. — 2006. — **287**, N 1. — P. 89—93.
14. *Wang J. M., Gao L.* // J. Mater. Chem. — 2003. — **13**, N 10. — P. 2551—2554.
15. *Elias J., Levy C.* // Adv. Mater. — 2010. — **22**, N 14. — P. 1607—1612.
16. *Marichy C., Bechelany M., Pinna N.* // Ibid. — 2012. — **24**, N 8. — P. 1017—1032.
17. *Tseng Y. K., Huang C. J.* // Adv. Funct. Mater. — 2003. — **13**, N 10. — P. 811—814.
18. *Masaki T., Kim S. J., Watanabe H. et al.* // J. Ceram. Process Res. — 2003. — **4**. — P. 135—139.
19. *Chen L., Chen Z. Q., Shang X. Z. et al.* // Solid State Commun. — 2006. — **137**. — P. 561—565.
20. *Wang Z. L.* // J. Phys. Condens Matter. — 2004. — **16**. — P. 829—858.
21. *Wu H. Z., Qiu D. J., Cai Y. J. et al.* // J. Cryst. Growth. — 2002. — **245**. — P. 50—55.
22. *Yang L. L., Yang J. H., Liu X. Y. et al.* // J. Alloys and Compounds. — 2008. — **463**. — P. 92—95.
23. *Spanhel L., Anderson M. A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1991. — **113**. — P. 2826—2833.
24. *Meulenkamp E. A.* // J. Phys. Chem. — 1998. — **102**. — P. 5566—5572.
25. *Wu Y. L., Tok A. I. Y., Boey F. Y. C. et al.* // Appl. Surface Sci. — 2007. — **253**. — P. 5473—5479.
26. *Guo L., Yang S. H., Yang C. L. et al.* // Appl. Phys. Lett. — 2000. — **76**. — P. 2901—2903.
27. *Tong Y. H., Liu Y. C., Lu S. X. et al.* // J. Sol-Gel Sci. and Technol. — 2004. — **30**. — P. 157—161.
28. *Hamedania N. F., Mahjouba A., Khodadadib A., Mortazavic Y.* // Sensors and Actuators B. — 2011. — **156**. — P. 737—742.
29. *Talebian N., Amininezhad M. S., Doudi M.* // J. Photochem. and Photobiol. B. — 2013. — **120**. — P. 66—73.
30. *Bandekar G., Rajurkar N. S., Mulla I. S. et al.* // Appl. Nanosci. — 2014. — **4**. — P. 199—208.
31. *Shiyan C., Bihui Z., Weili H. et al.* // Carbohydrate Polymers. — 2013. — **92**. — P. 1953—1959.
32. *Thirumavalavan M., Yang F., Lee J.* // Environ. Sci. and Pollut. Res. — 2013. — **20**. — P. 5654—5664.
33. *Thilagavathi T., Geetha D.* // Appl. Nanosci. — 2014. — **4**, N 2. — P. 127—132.
34. *Dutta G.* // J. Nanobiotechnol. — 2012. — **10**. — P. 29.
35. *Wei-Man L., Peng-Gang Y., Lin G.* // Res. Chem. Intermed. — 2011. — **37**. — P. 125—130.
36. *Attia A. A., Girgis B. S., Fathy N. A.* // Dyes and Pigments. — 2008. — **76**. — P. 282—289.
37. *Khatti S., Singh M. K.* // Indian J. Chem. Technol. — 1998. — **5**. — P. 230—234.
38. *Namasivayam C., Kavita D.* // Dyes and Pigments. — 2002. — **54**, N 1. — P. 47—58.
39. *Goyal M., Singh S., Bansal R. C.* // Carbon Sci. — 2004. — **5**. — P. 170—179.
40. *Forgacs E., Cserh ti T., Oros G.* // Environ. Int. — 2004. — **30**. — P. 953—971.
41. *Kang J., Hoffman M. R.* // Env. Sci. and Technol. — 1998. — **32**. — P. 3194.
42. *Carlos A. K., Wypych G. F., Moraes S. G. et al.* // Chemosphere. — 2000. — **40**. — P. 433.
43. *Kong Q. S., Wu X. L., Guo Y. G. et al.* // Acta Phys. Chim. Sin. — 2008. — **24**, N 12. — P. 2179.
44. *Fragal  M. E., Aleeva Y., Malandrino G.* // Thin Solid Films. — 2011. — **519**. — P. 7694—7701.
45. *Khan S. B., Faisal M., Rahman M. M., Jamal A.* // Talanta. — 2011. — **85**. — P. 943—949.
46. *Behnadjady M. A., Modirshahla N., Hamzavi R.* // J. Hazard. Mater. — 2006. — **133**. — P. 226—232.

Поступила в редакцию 7 июня 2015 г.

В окончательном варианте 24 сентября 2015 г.

Фотокаталітична активність нанопластиночного ZnO, одержаного з використанням броміду N-(1-бутил)гексаметилентетрамонію як темплату, в процесі розкладання барвника індигокарміну

A. Bagheri (A. Bagheri Gh.), Z. Mirjani (Z. Mirjani)

Department of Chemistry, Center Tehran Branch, Islamic Azad University
Niayesh Complex, Emam Hasan Blvd, Punak Sq., Ashrafi Highway, Tehran, Iran. E-mail: azbagheri@gmail.com

Показано, що одержання ZnO в присутності броміду N-(1-бутил)гексаметилентетрамонію, діючого як темплат, призводить до формування наночастинок переважно пластинчастої морфології. Встановлено, що одержаний ZnO каталізує процес фотохімічного розкладання індигокарміну у воді, а максимальна швидкість такої реакції досягається при рН 3.

Ключові слова: оксид цинку, індигокармін, фотокаталіз, темплатний синтез, нанопластинки.

Photocatalytic Activity of ZnO Nanosheets Prepared Using N-(1-Butyl)hexamethylenetetramine as Template in Degradation of Indigo Carmine

A. Bagheri Gh., Z. Mirjani

Department of Chemistry, Center Tehran Branch, Islamic Azad University
Niayesh Complex, Emam Hasan Blvd, Punak Sq., Ashrafi Highway, Tehran, Iran. E-mail: azbagheri@gmail.com

It was shown that preparation of ZnO at presence of N-(1-butyl)hexamethylenetetrammonium bromide, acting as template, leads to formation of particles possessing morphology of nanosheets. Prepared ZnO catalyzes the process of photochemical degradation of Indigo Carmine dye in water, and the highest reaction speed is achieved at pH equal to 3.

Key words: zinc oxide, indigo, photocatalysis, template synthesis, nanosheets.