

УДК 541.145

## Строение, оптические и фотокаталитические свойства нанокompозитов ZnO/CuO/бентонит в реакции окисления 2,6-дихлорофенола

*А. И. Ваизогуллар (A. İ. Vaizoğullar)*

Medical Services and Techniques Department, Vocational School of Health Services  
Muğla Sıtkı Koçman University, Muğla, Turkey. E-mail: aliimran@mu.edu.tr

*Тройные нанокompозиты ZnO/CuO/бентонит (Б) получены методом соосаждения и охарактеризованы при помощи ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА). По данным РЭМ нанокompозиты ZnO/CuO/Б содержат наностержни ZnO и сферические частицы CuO. Наивысшая фотокаталитическая активность в реакции окисления 2,6-дихлорофенола (ДХФ) присуща нанокompозиту состава Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>Б. Природа интермедиатов, образующихся в ходе фотореакции, исследована методом ловушек. Установлено, что основными окислителями ДХФ служат фотогенерируемые дырки валентной зоны h<sup>+</sup> и радикалы O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Природа устойчивых промежуточных продуктов, образующихся при фотокаталитическом окислении ДХФ, охарактеризована при помощи масс-спектрометрии высокого разрешения.*

**Ключевые слова:** ZnO/CuO, бентонит, фенол, масс-спектрометрия высокого разрешения.

В последнее время металл-оксидные полупроводники, такие как ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO и TiO<sub>2</sub>, широко применяются в качестве фотокатализаторов разнообразных редокс-превращений [1]. Одним из наиболее популярных фотокатализаторов является ZnO, что обусловлено его высокой светочувствительностью, низкой стоимостью и относительной легкостью получения [2]. Как правило, для получения высокоактивных фотокатализаторов наночастицы (НЧ) ZnO объединяют с НЧ благородных металлов или другими полупроводниками, в частности CuO и TiO<sub>2</sub> [3]. Для дальнейшего повышения активности ZnO и композиты на его основе закрепляют на цеолитах, глиноземах и других носителях с развитой поверхностью [4]. Нанесение на носитель часто сопровождается сдвигом диапазона светочувствительности фотокатализатора в сторону больших длин волн, снижением эффективности электронно-дырочной рекомбинации, повышением эффективности адсорбции молекул — субстратов фотопревращения, что в целом приводит к значительному росту фотоактивности.

Оксид меди CuO представляет собой полупроводник *p*-типа с относительно узкой запрещенной зоной [5], что позволяет применять его в качестве сенсбилизатора в композитах с широкозонными материалами, такими как TiO<sub>2</sub> и ZnO [6]. Бентонитовые

(Б) глины обладают высокой удельной поверхностью и высокими адсорбционными характеристиками, что служит предпосылкой их применения в качестве носителей фотокатализаторов на основе ZnO и CuO [7]. В некоторых работах отмечался эффект расширения спектральной области светочувствительности фотокатализатора, закрепленного на поверхности Б, а также рост адсорбции субстратов фотопревращений [8]. В настоящей работе тройные композиты ZnO-CuO/Б получали методом соосаждения. Композиты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА), а также при помощи адсорбционных измерений. Установлено, что нанокompозиты проявляют фотокаталитические свойства в процессе окисления 2,6-дихлорофенола (ДХФ) под действием УФ-света. Обсуждена роль Б в данной фотореакции, установлены условия, в которых композиты проявляют наивысшую активность.

### Экспериментальная часть

Ряд образцов ZnO-CuO/Б с различным содержанием ZnO-CuO (80, 60, 40 % мас.), а также бинарный композит ZnO-CuO получены методом соосаждения с использованием ацетатов меди и цинка. Полученные образцы промывали водой, высушивали при 80 °С и подвергали отжигу при 600 °С на протяжении

Таблица 1

**Физико-химические свойства композитов и константы скорости фотоокисления ДХФ**

Фотокатализатор	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Размер пор, нм	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	$I_{(002)}/I_{(100)}$	Ширина запрещенной зоны, эВ	Средний размер НЧ, нм	$k \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$	$R^2$
Бентонит	112,4	15,58	1,568	—	—	—	—	—
$\text{Zn}_8\text{Cu}_1$	5,22	11,52	0,016	0,791	3,24	51,8	23	0,86
$\text{Zn}_4\text{Cu}_5\text{B}$	4,02	24,8	0,025	0,887	3,23	20,4	19	0,93
$\text{Zn}_6\text{Cu}_3\text{B}$	3,77	11,4	0,013	0,559	3,25	41,8	16	0,92
$\text{Zn}_8\text{Cu}_1\text{B}$	11,77	31,8	0,098	0,801	3,26	19,7	39	0,99

4 ч. Образцы обозначены соответственно как  $\text{Zn}_8\text{Cu}_1\text{B}$ ,  $\text{Zn}_6\text{Cu}_3\text{B}$ ,  $\text{Zn}_4\text{Cu}_5\text{B}$  и  $\text{Zn}_8\text{Cu}_1$ .

Фазовый состав образцов изучали при помощи дифрактометра «Rigaku Dmax 350» (с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением,  $\lambda = 0,154056 \text{ нм}$ ). ИК-спектры регистрировали при помощи ИК фурье-спектрометра «Nicolet IS10-ATR» («Thermo-Scientific»). Морфология образцов изучена с применением растрового микроскопа JSM-7600F («JEOL»), при этом элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Изотермы адсорбции/десорбции азота и адсорбционные параметры образцов получали при помощи ASAP 2010 («Micromeritics Instrument Corporation», США) при 77,35 К. Промежуточные продукты фотокаталитического разложения ДХФ определяли методом электронной спектроскопии в комбинации с масс-спектрометрией высокого разрешения (МСВР) при помощи спектрофотометра «Shimadzu 1601 UV-Vis», объединенного с масс-спектрометром «Waters SYNAPT G1 MS» в диапазоне 50—1000 Да при температуре десольватации 250 °С и капиллярном напряжении 2 кВ.

Размер кристаллитов оценивали при помощи уравнения Шеррера:

$$d = \frac{B\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $d$  — средний размер частиц в образце;  $B$  — константа Шеррера (0,91);  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\beta_{1/2}$  — ширина дифракционного максимума при угле  $\theta$ . Физические характеристики полученных нанокompозитов представлены в табл. 1.

**Результаты и обсуждение**

В ИК-спектрах композитов наблюдается широкая полоса с максимумом при 430—440  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям  $\text{Zn-O}$ -связей [5]. Максимумы при 1600 и 3430  $\text{см}^{-1}$  отвечают колебаниям

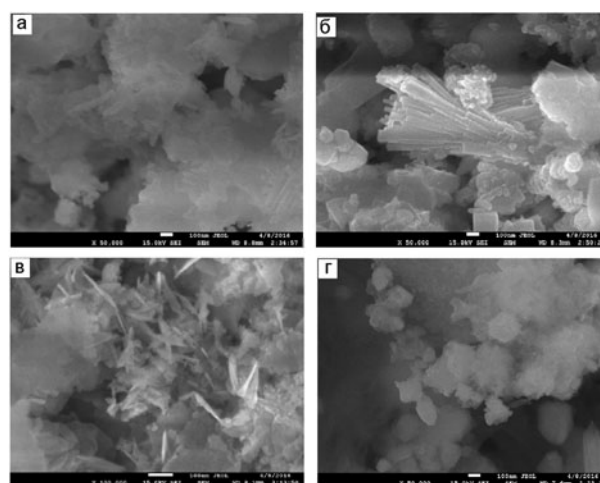


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов  $\text{Zn}_4\text{Cu}_5\text{B}$  (а),  $\text{Zn}_6\text{Cu}_3\text{B}$  (б),  $\text{Zn}_8\text{Cu}_1\text{B}$  (в) и  $\text{Zn}_8\text{Cu}_1$  (г).

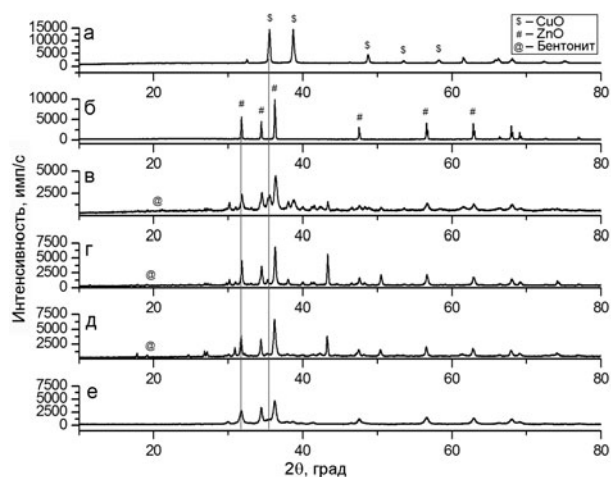
связей в молекулах воды [9]. Полосы при 1010  $\text{см}^{-1}$  (колебание связи  $\text{Si-O}$ ) и 879  $\text{см}^{-1}$  (фрагмент  $\text{Al-Fe-OH}$ ) характерны для бентонитовых глиноземов [10]. Полосу при 1778  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям ацетат-аниона, связанного с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  [11]. Пики в области 539—850  $\text{см}^{-1}$  отнесены к колебаниям связей  $\text{Cu-O}$  и  $\text{Zn-O}$  в соответствующих оксидах [12].

Морфология образцов изучена при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ). Микрофотографии образцов  $\text{Zn}_4\text{Cu}_5\text{B}$ ,  $\text{Zn}_6\text{Cu}_3\text{B}$ ,  $\text{Zn}_8\text{Cu}_1$  и  $\text{Zn}_8\text{Cu}_1\text{B}$  представлены на рис. 1. Представленные изображения свидетельствуют о том, что образцы содержат смесь наночастиц (НЧ) двух отчетливо различных размеров. Агрегаты сферических НЧ отвечают фазе оксида меди (рис. 1, а—в), в то время как оксид цинка присутствует в виде агломерированных коротких наностержней со средним диаметром ~40 нм и длиной ~500 нм. Как видно из рис. 1, б, наностержни  $\text{ZnO}$  в составе образца  $\text{Zn}_6\text{Cu}_3\text{B}$  образуют «пучки» со средним диаметром ~100 нм и дли-

Таблица 2

Соотношение  $m/z$  для ионизированных фрагментов, точная масса [M–H] и предполагаемая структура интермедиатов (по данным МСВР)

Образец	Ион, $m/z$	Точная масса [M–H]	Предполагаемая формула
Рис. 6, б	175, 176, 177, 178	[M–H]	$C_6H_2O_2Cl_2$
Рис. 6, в	96, 97, 98, 100, 102, 114, 115	[M–Cl <sub>2</sub> ], [M–OCl],	$C_6H_6O$ , $C_4H_4O_4$
Рис. 6, г	96, 97, 98, 100, 102, 114, 115	[M–Cl <sub>2</sub> ], [M–OCl]	$C_6H_6O$ , $C_4H_4O_4$

Рис. 2. Дифрактограммы CuO (а), ZnO (б), Zn<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>B (в), Zn<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>B (г), Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub> (д), Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>B (е).

ной ~600 нм. В образце Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>B длина наностержней ZnO снижается до 100 нм (рис. 1, в), свидетельствуя о влиянии добавки CuO на морфологию фазы оксида цинка [13]. В образце Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub> (рис. 1, г) присутствуют преимущественно сферические агрегаты, что указывает на структурообразующую роль бентонита при формировании тройных композитов.

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов ZnO, CuO, Zn<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>B, Zn<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>B, Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>B и Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>. Наблюдаемые дифракционные максимумы согласуются с данными карты JCDPS № 36-1451 и 89-5899 для ZnO и CuO. В частности, пики при 31,8° (100), 34,5° (002), 36,3° (101), 47,5° (102) и 56,5° (110) принадлежат гексагональному ZnO (JPDS № 36-1451) (рис. 2, а, в—е) [14]. Максимумы при 35,4° (002), 38,8° (111), 46,4° (11–2), 48,7° (20–2) и 53,6° (020) свидетельствуют о присутствии моноклинной модификации CuO (JPDS № 89-5898) (рис. 2, б—е). Характеристические пики бентонита расположены при 19,3° и 21,1° (рис. 2, в—д). При повышении содержания оксида цинка наблюдается закономерный рост интенсивности рефлексов ZnO и снижение интенсивности пиков, характерных для CuO (рис. 2, в—д), вплоть до практически полного их исчезновения для образца Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>B (рис. 2, д). В то

время как дифракционная картина от образца Zn<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>B характеризуется узкими пиками (рис. 2, г), максимумы в дифрактограммах образцов Zn<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>B и Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>B несколько уширены (рис. 2, в, д). Это может быть связано с одновременным разложением Zn(OH)<sub>2</sub> и ацетата меди в ходе термообработки [11], а также с тем фактом, что большинство атомов Cu в образцах Zn<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>B и Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>B связано с решеткой ZnO [14]. Помимо этого, наблюдается небольшой сдвиг положения дифракционных максимумов, свидетельствующий об изменении параметров решетки образцов при увеличении содержания оксида меди вследствие тесного взаимодействия НЧ ZnO и CuO [15].

Размер частиц в полученных образцах рассчитан при помощи выражения (1), исходя из ширины пиков в соответствующих дифрактограммах (табл. 1).

В табл. 2 представлены результаты изучения адсорбционных свойств исследуемых гетероструктур. Как видно из представленных данных, удельная поверхность образцов изменяется от 3,8 до 11,8 м<sup>2</sup>/г, причем наивысшее значение наблюдается для образца Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>B. В то же время удельная поверхность индивидуального бентонита достигает ~112 м<sup>2</sup>/г. Снижение площади поверхности в случае тройных гетероструктур свидетельствует о ее блокировке осажденными НЧ ZnO-CuO (табл. 1). При повышении содержания ZnO удельная поверхность тройных композитов возрастает, что связано с пористостью фазы оксида цинка. С ростом соотношения ZnO/CuO повышается также и объем пор композитов, что свидетельствует о частичном осаждении оксида меди в порах ZnO [16].

Для изучения фотокаталитического процесса применяли специально разработанный реактор с источником УФ-излучения (набор из шести ламп Philips UV мощностью 20 Вт, излучающих свет с  $\lambda = 254$  нм, расположенных на расстоянии 15 см от реакционной смеси). Реакцию осуществляли при атмосферном давлении и комнатной температуре. Фотокатализатор массой 0,1 г диспергировали в 50 мл раствора ДХФ и выдерживали при перемешивании на протяжении 60 мин для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. После включения

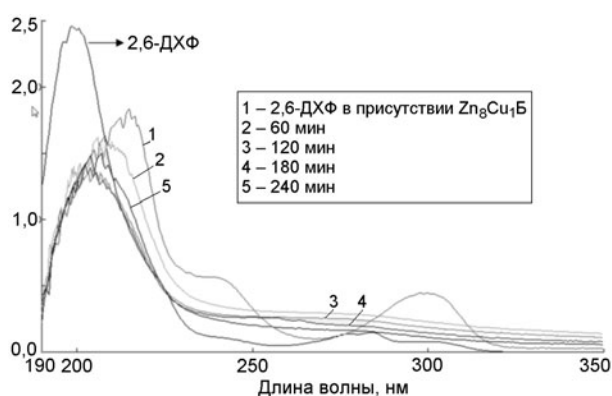


Рис. 3. Спектры поглощения раствора 2,6-ДХФ, полученные в ходе фотокаталитического окисления с участием композита  $Zn_8Cu_1B$ .

облучения отбирали 1 мл раствора каждые 60 мин и определяли концентрацию ДХФ спектрофотометрически. Конверсию ( $X$ , %) ДХФ рассчитывали как

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $A_0$  и  $A_t$  — начальная и текущая оптическая плотность раствора ДХФ при 298 нм, которые, согласно закону Ламберта — Бера, прямо пропорциональны начальной  $C_0$  и текущей  $C$  концентрации ДХФ [17]. Фотокаталитические эксперименты осуществляли в водных средах при естественном рН.

На рис. 3 представлены спектры поглощения реакционной смеси в различные моменты фотореакции в присутствии образца  $Zn_8Cu_1B$ . Как видно из представленных данных, облучение смеси ДХФ с фотокатализатором приводит к появлению новых полос поглощения с максимумами при 215 и 298 нм, что обусловлено появлением промежуточных продуктов окисления ДХФ, содержащих иные хромофорные группы, в частности хлоргидрохинонов и хлоркатехинов. Рассматриваемые батохромный и гиперхромный эффекты свидетельствуют о тесном электронном взаимодействии ДХФ и продуктов его разложения с поверхностью фотокатализатора [18], причем последний эффект приводит к кажущемуся росту концентрации субстрата фотопревращения [19]. Наблюдаемые спектральные изменения характерны для всех исследованных нанокомпозитов, однако проявляются тем отчетливее, чем выше соотношение  $ZnO/CuO$ , причем для  $Zn_8Cu_1B$  характерна наивысшая фотокаталитическая активность. Наиболее вероятными промежуточными продуктами разложения ДХФ являются хлорпроизводные гидрохинона. Согласно [19] хромофорам С–С1 присущи полосы при 270–325 нм, обусловленные  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами.

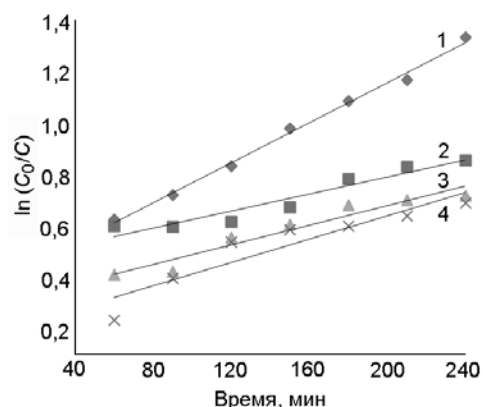


Рис. 4. Кинетические кривые фотокаталитического окисления 2,6-ДХФ в присутствии различных композитов: 1 —  $Zn_8Cu_1B$ ; 2 —  $Zn_6Cu_3A$ ; 3 —  $Zn_4Cu_5B$ ; 4 —  $Zn_8Cu_1$ .

Как видно из рис. 3, интенсивность полосы поглощения хромофора С–С1 при 270–325 нм снижается в ходе облучения, что указывает на расходование данного интермедиата. По прошествии 60 мин облучения в спектре поглощения смеси наблюдается полоса при 190–230 нм, которую можно отнести к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в ароматических фрагментах продуктов окисления ДХФ. В ходе дальнейшего облучения интенсивность поглощения в данном спектральном диапазоне несколько возрастает, по-видимому вследствие образования различных интермедиатов меньшей молекулярной массы, в частности малеатов.

По данным [20] край зоны проводимости  $CuO$  и  $ZnO$  расположен соответственно при  $-4,96$  и  $-4,19$  эВ, в то время как край валентной зоны располагается соответственно при  $3,26$  и  $0,99$  эВ. При облучении гетероструктур УФ-светом в обоих полупроводниках происходит фотоиндуцированный перенос электрона из валентной зоны в зону проводимости (ЗП). Затем вследствие более отрицательного потенциала зоны проводимости электроны переходят из ЗП оксида меди в ЗП оксида цинка. Одновременно, возможен перенос фотогенерируемых дырок из валентной зоны  $ZnO$  в соответствующую зону  $CuO$  [21]. В результате данных переносов происходит необратимое пространственное разделение фотогенерируемых носителей заряда между компонентами гетероструктуры  $ZnO-CuO$ .

На рис. 4 представлены кинетические кривые фотокаталитического окисления ДХФ. Как видно, кривые линейризуются в координатах кинетического уравнения псевдопервого порядка  $\ln(C_0/C) - t$ , что позволяет рассчитать эффективные константы скорости фотопротекса  $k$ ,  $мин^{-1}$  из тангенса угла наклона представленных зависимостей (табл. 1).



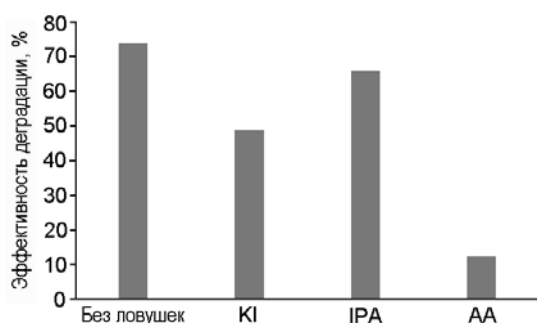


Рис. 5. Влияние ловушек короткоживущих интермедиатов на эффективность фотодеградации 2,6-ДХФ в присутствии  $Zn_8Cu_1B$ .

Как следует из данных, представленных в табл. 1, эффективная фотоактивность образца  $Zn_8Cu_1B$  почти в 2 раза превышает активность композитов  $Zn_8Cu_1$ ,  $Zn_6Cu_3B$  и  $Zn_4Cu_5B$ , что может быть обусловлено большей активной поверхностью данного образца, а также более эффективным пространственным разделением фотогенерируемых носителей заряда. Как известно, скорость диффузии зарядов зависит от объема пор материала, при этом образцы с более высоким объемом пор характеризуются более низким диффузионным сопротивлением, что может оказывать позитивный эффект на прохождение фотокаталитического процесса в случае образца  $Zn_8Cu_1B$ . Композит  $Zn_8Cu_1B$  характеризуется повышенной пористостью, предоставляя большее число активных центров для адсорбции и превращений ДХФ и способствуя диффузии субстрата к поверхности активной фазы  $ZnO-CuO$  [22]. Полученные результаты указывают на существенную роль морфологии бентонитных нанокompозитов в прохождении фотокаталитических реакций на их поверхности. Помимо этого, образец  $Zn_8Cu_1B$  характеризуется повышенным соотношением интенсивностей дифракционных пиков, отвечающих полярным и неполярным граням  $ZnO$ ,  $I_{(002)}/I_{(100)} \geq 0,73$ , что также может давать вклад в повышенную фотоактивность данного композита [23].

Сравнение кинетических характеристик фотопроцесса, полученных для образцов  $Zn_8Cu_1$  и  $Zn_8Cu_1B$ , позволяет оценить роль бентонита в прохождении фотокаталитической реакции (табл. 1). Как видно из представленных данных,  $Zn_8Cu_1$  существенно уступает в фотоактивности тройному композиту  $Zn_8Cu_1B$ , что обусловлено, скорее всего, более высокой удельной поверхностью последнего образца.

Для выяснения возможного механизма рассматриваемого фотокаталитического процесса выполнен ряд экспериментов с ловушками короткоживущих интермедиатов, которые могут образовываться на поверхности облучаемого композита  $Zn_8Cu_1B$  ( $OH^\cdot$ ,

$h^+$  и  $O_2^{\cdot-}$ ). В частности, для захвата гидроксильного радикала, дырок валентной зоны и супероксид-радикалов применяли соответственно изопропиловый спирт, KI и пероксидисульфат аскорбиновой кислоты (ПДСАК) [24]. Согласно данным, представленным на рис. 5, фотокаталитическая конверсия ДХФ без добавок ловушек достигает 73,1 % для композита  $Zn_8Cu_1B$ . В присутствии KI эта величина снижается до 48,6 %. В то же время добавки изопропанола практически не влияют на эффективность прохождения фотопроцесса (65,8 %). В присутствии ПДСАК фотокаталитическая активность  $Zn_8Cu_1B$  подавлена и конверсия ДХФ уменьшается до 12,4 % после 240 мин облучения. Таким образом, наиболее активными интермедиатами, принимающими участие в фотокаталитическом окислении ДХФ на поверхности  $Zn_8Cu_1B$ , служат дырки валентной зоны  $h^+$  и супероксид анион-радикалы  $O_2^{\cdot-}$ .

Для определения структуры устойчивых промежуточных продуктов фотокаталитического окисления ДХФ применяли метод МСВР. На рис. 6 представлены данные МСВР для исходного ДХФ, ДХФ, контактирующего с фотокатализатором, и реакционной смеси, собранной после 60 и 240 мин облучения. Как следует из представленных данных, количество индивидуальных фрагментов, детектируемых в реакционной смеси, снижается при повышении длительности фотопроцесса. В образцах, полученных после 60 и 240 мин облучения, присутствуют схожие продукты разложения ДХФ. Пик при соотношении  $m/z = 114,1$  а. е. указывает на присутствие малеиновой кислоты (рис. 6, в, г; табл. 2). Пик при  $m/z = 96,1$  отвечает отщепленным атомам хлора (рис. 6, в, г; табл. 2). Присутствие меньших по размеру органических остатков свидетельствует о глубокой фотокаталитической деструкции ДХФ на поверхности образца  $Zn_8Cu_1B$  (рис. 6, в, г), что согласуется с данными электронной спектроскопии.

Таким образом, в работе методом соосаждения получены композиты  $ZnO-CuO$ /бентонит, проявляющие фотокаталитическую активность в реакции окисления 2,6-дихлорфенола в водных растворах. Образцы охарактеризованы методами РФА, РЭМ и адсорбционными измерениями. По данным РЭМ морфология композитов существенным образом зависит от соотношения  $Zn/Cu$ .

Ряд продуктов фотопроцесса обнаружен с применением методов электронной спектроскопии и МСВР. Показано, что ДХФ превращается при облучении УФ-светом в производные гидрохинона и другие фенольные интермедиаты, которые претерпевают дальнейшее разрушение с образованием карбоновых кислот и их производных. Наиболее высокая

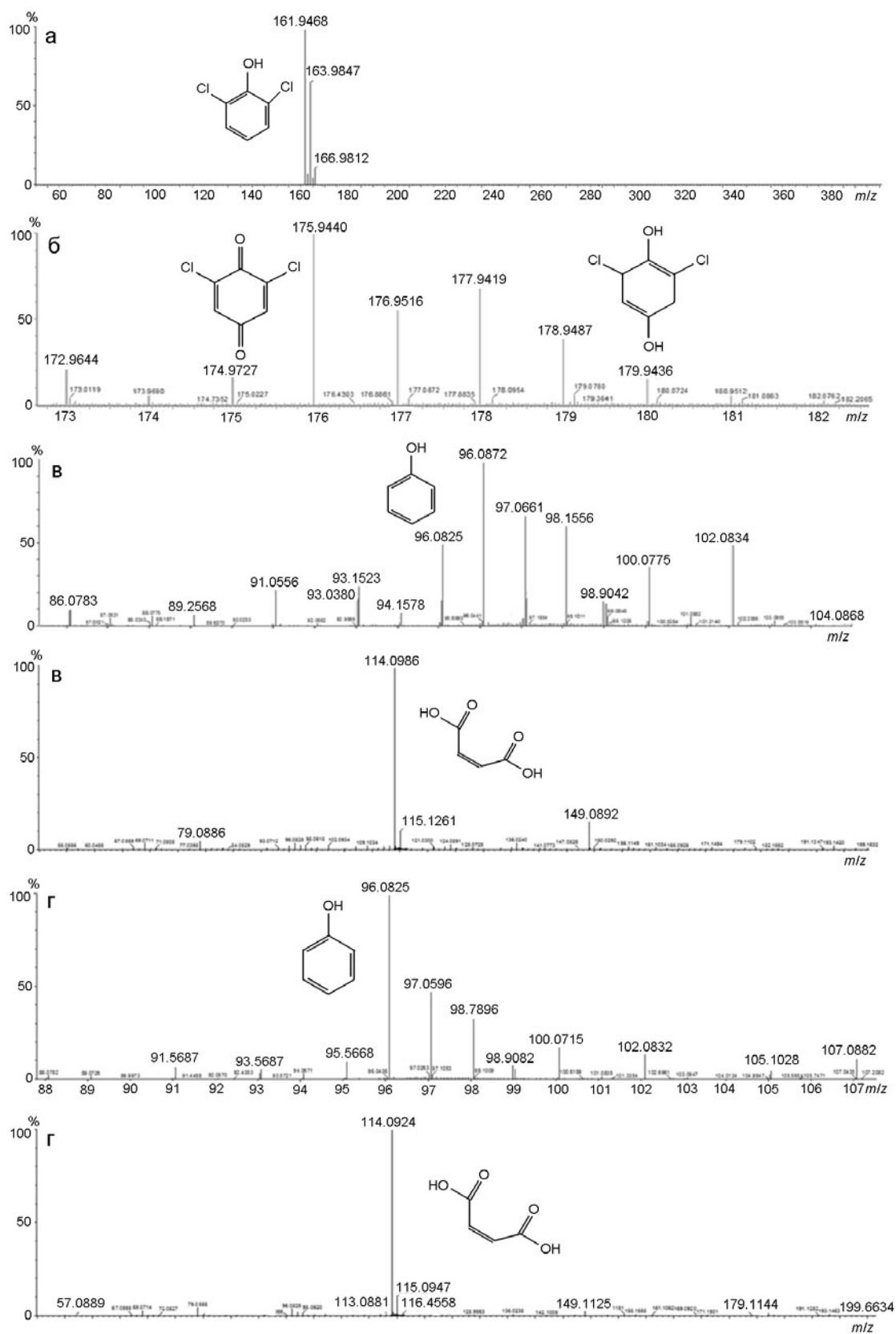


Рис. 6. Данные МСВР образцов 2,6-ДХФ (а), 2,6-ДХФ, контактирующего с фотокатализатором (б), и продуктов фотокаталитического процесса при облучении в течение 60 (в) и 240 мин (г).

фотокаталитическая активность присуща композиту  $Zn_8Cu_1B$ .

Работа выполнена при поддержке гранта Университета Muğla Sıtkı Koçman (проект № 15/139).

### Литература

1. Xu X. X., Randorn C., Efstathiou P., Irvine J. T. S. // Nat. Mater. — 2012. — **11**. — P. 595—598.
2. Xu H., Yu T., Liu J. // Mater. Lett. — 2014. — **117**. — P. 263—265.
3. Wang C., Zhao J. C., Wang X. M. et al. // Appl. Catal. B. — 2002. — **39**. — P. 269—279.
4. Hadjltaief H. B., Zina M. B., Galves M. E., Costa P. D. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2016. — **315**. — P. 25—33.
5. Sherly E. D., Vijaya J. J., Kennedy L. J. // Chin. J. Catal. — 2015. — **36**. — P. 1263—1272.
6. Witoon T., Permsirivanich T., Chareonpanich M. // Ceram. Int. — 2013. — **39**. — P. 3371—3378.
7. Motshegga S. C., Ray S. S., Onyango M. S., Momba M. N. // J. Hazard. Mater. — 2013. — **262**. — P. 439—446.
8. Saelim N., Magaraphan R., Sreethawong T. // Energy Convers. and Manage. — 2011. — **52**. — P. 2815—2818.
9. Ashok C. H., Venkateswara Rao K., Shilpa Chakra C. H. // J. Adv. Chem. Sci. — 2016. — **2**. — P. 223—226.
10. Paluszkiwicz C., Holtzer M., Bobrowski A. // J. Mol. Struct. — 2008. — **880**. — P. 109—114.
11. Sharma R. K., Ghosen R. // Ceram. Int. — 2014. — **40**. — P. 10919—10926.
12. Erdogan I. Y. // J. Alloys and Compd. — 2010. — **502**. — P. 445—450.
13. Saravanan R., Karthikeyan B., Gupta V. K. et al. // Mater. Sci. and Eng. C. — 2013. — **33**. — P. 91—98.
14. Chow L., Lupana O., Chai G. et al. // Sensors and Actuators A. — 2013. — **189**. — P. 399—408.
15. Habibi M. H., Karimi B. // J. Ind. and Eng. Chem. — 2014. — **20**. — P. 925—929.
16. Agarwal V., Patel S., Pant K. K. // Appl. Catal. A. — 2005. — **279**. — P. 155—164.
17. Shirzadi A., Ejhieha A. N. // J. Mol. Catal. A. — 2016. — **411**. — P. 222—229.
18. Seftel E. M., Puscasub M. C., Mertens M. et al. // Appl. Catal. B. — 2014. — **150**. — P. 157—166.
19. Valente J. S., Tzompantzi F., Prince J. // Appl. Catal. B. — 2011. — **102**. — P. 276—285.
20. Xu Y., Schoonen M. A. A. // Amer. Miner. — 2000. — **85**. — P. 543—556.
21. Wei S. Q., Chen Y. Y., Ma Y. Y., Shao Z. C. // J. Mol. Catal. A. — 2010. — **331**. — P. 112—116.
22. Pinho L., Mosquera M. J. // Appl. Catal. B. — 2013. — **134/135**. — P. 205—221.
23. Pedrero C. M., Silva H., Pacheco D. A. et al. // Appl. Catal. B. — 2015. — **174**. — P. 67—76.
23. Reyna N. R., Reyes L. H., Jorge Mar J. L. G. et al. // Photochem. and Photobiol. Sci. — 2013. — **12**. — P. 653—659.
24. Gan H., Zhang G., Huang H. // J. Hazard. Mater. — 2013. — **250/251**. — P. 131—137.

Поступила в редакцию 19 сентября 2016 г.

В окончательном варианте 11 ноября 2016 г.

## Будова, оптичні та фотокаталітичні властивості нанокompозитів $ZnO/CuO$ /бентоніт у реакції окиснення 2,6-дихлорофенолу

A. I. Vaizogullar (A. İ. Vazogullar)

Medical Services and Techniques Department, Vocational School of Health Services  
Muğla Sıtkı Koçman University, Muğla, Turkey. E-mail: aliimran@mu.edu.tr

Потрійні нанокompозити  $ZnO/CuO$ /бентоніт (Б) одержано методом співсаджень та охарактеризовано за допомогою ІЧ-спектроскопії, растрової електронної мікроскопії (РЕМ), рентгенофазового аналізу (РФА). За даними РЕМ нанокompозити  $ZnO/CuO$ /Б містять наностержні  $ZnO$  і сферичні частинки  $CuO$ . Найвища фотокаталітична активність у реакції окиснення 2,6-дихлорофенолу (ДХФ) властива нанокompозиту складу  $Zn_8Cu_1B$ . Природу інтермедіатів, що утворюються в ході фотореакції, досліджено методом пасток. Встановлено, що основними окиснювачами ДХФ є дірки валентної зони  $h^+$  і радикали  $O_2^{\cdot-}$ , що фотогенеруються. Природу стійких проміжних продуктів, що утворюються при фотокаталітичному окисненні ДХФ, охарактеризовано за допомогою мас-спектрометрії високої роздільної здатності.

**Ключові слова:**  $ZnO/CuO$ , бентоніт, фенол, мас-спектрометрія високої роздільної здатності.

## Structure, Optical and Photocatalytic Properties of ZnO/CuO/Bentonite Nanocomposites in 2,6-Dichlorophenol Oxidation

A. İ. Vaizoğullar

Medical Services and Techniques Department, Vocational School of Health Services  
Muğla Sıtkı Koçman University, Muğla, Turkey. E-mail: aliimran@mu.edu.tr

*ZnO/CuO/Bentonite ternary composites were synthesized via co-precipitation method. The characterizations of synthesized ZnO/CuO/Bentonite composites have been evaluated using FTIR, SEM, and XRD analytical techniques. SEM images showed that ZnO/CuO/Bentonite nanocomposites exhibit ZnO nanorods and spherical CuO particles. Photocatalytic studies exhibited that Zn<sub>8</sub>Cu<sub>1</sub>Bentonite particles have a major effect on the degradation process of 2,6-dichlorophenol (2,6-DCP). The nature of intermediates formed during photoreaction was investigated by trap method. It was found that the main oxidants of 2,6-DCP are photogenerated valence band holes  $h^+$  and  $O_2^-$ . The nature of stable intermediates formed by photocatalytic oxidation of 2,6-DCP was determined using high resolution mass spectroscopy.*

**Key words:** ZnO/CuO, bentonite, phenol, HRMS analysis.