

ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО ЗА УЧАСТЮ ZnO-ВМІСНИХ ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Г.М. Старух, О.І. Оранська, О.П. Ліннік

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: starukh_galina@ukr.net*

Методом співосадження синтезовано Zn-Al шаруваті подвійні гідроксиди при співвідношенні Zn:Al 2:1, 3:1 і 4:1 та досліджена їх перспективність для фотокаталітичної деградації органічних барвників. Встановлено вплив співвідношення Zn:Al в ШПГ, температури їх обробки та здатності до відновлення шаруватої структури на фотокаталітичну активність змішаних оксидів, одержаних при термічному розкладі ШПГ, в реакції деградації модельного барвника метиленового блакитного.

Вступ

Присутність в промислових викидах великої кількості органічних сполук є глобальною проблемою для довкілля через комплексність їх впливу та важкість прогнозованості наслідків. Поширеними забрудниками навколишнього середовища є органічні барвники, які застосовуються в текстильній, шкіряній та целюлозно-паперовій галузях промисловості. Щорічно у світі 15 % від виробництва барвників потрапляє в довкілля із стоками [1]. Фотокаталіз є одним з найбільш ефективних процесів вилучення багатьох органічних сполук із водних розчинів [2]. Такі органічні барвники, як індиго кармін, активний чорний, активний синій, кубовий жовтий, еозин та ін. можуть бути вилучені фотокаталітичним способом із застосуванням TiO_2 та ZnO [2, 3]. Пошук економічних фотокаталізаторів, легко відновлюваних, простих в одержанні та застосуванні триває. В останні роки зросла кількість публікацій, в яких розглядається фотокаталітична активність шаруватих подвійних гідроксидів та їх похідних [4–6]. Фотокаталіз із застосуванням змішаних оксидів, отриманих із шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) є перспективним, оскільки одержання цих матеріалів є дешевим та простим, вони легко відновлюються і можуть бути використані в кількох циклах, володіють аніонообмінними та адсорбційними властивостями, високою площею поверхні. ШПГ описуються загальною формулою $[\text{Me}^{2+}m\text{Me}^{3+}_n(\text{OH})_{2(n+m)}]^{m+}[A^{x-}]_{m/x}\cdot y\cdot\text{H}_2\text{O}$. Поверхня ШПГ позитивно заряджена внаслідок ізоморфного заміщення катіонів Me^{2+} на катіони Me^{3+} . Позитивний заряд поверхні компенсують аніони (A^{x-}), які знаходяться в міжшаровому просторі ШПГ. Широкий вибір катіонів та аніонів дозволяє підібрати таку матрицю, яка б задовольняла комплексу вимог до хімії поверхні, сорбційним, каталітичним та фотохімічним властивостям матеріалу [7, 8]. При термічній обробці ШПГ утворюються змішані оксиди, здатні відновлювати шарувату структуру при їх гідратації. Ця здатність характерна для всіх ШПГ і має назву ефект "запам'ятовування". Дослідження фотокаталітичної активності Zn-Al ШПГ та продуктів їх термічного розкладу в реакції фотодеструкції барвника метиленового блакитного є метою цієї роботи.

Експериментальна частина

Синтез ШПГ здійснювали методом співосадження відповідно до процедури, описаної у роботі [8]. Вихідними речовинами слугували $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, тверді NaOH та Na_2CO_3 . Було приготовано два водних розчини: 200 мл розчину солей із

загальною концентрацією іонів металів 0,6 М (Zn:Al=2:1, 3:1 та 4:1) та 200 мл розчину, який містив Na₂CO₃ (0,5 М) та NaOH (1,5 М). Два розчини приливали одночасно у рівних кількостях до колби, об'ємом 1 л при інтенсивному перемішуванні протягом 30 хв. Після додавання компонентів вміст колби перемішували протягом 6 год при 80 °С. Осад фільтрували і промивали до нейтрального рН. Після цього висушували при 100 °С впродовж 6 год. ШПГ із співвідношенням Zn:Al=2:1, 3:1 та 4:1 були позначені: ZnAl 21 ШПГ, ZnAl 31 ШПГ, ZnAl 41 ШПГ.

Змішані подвійні оксиди, отримані прожарюванням ШПГ при 450 °С впродовж 2 год були позначені як ZnAl 21-450, ZnAl 31-450, ZnAl 41-450. ШПГ прожарювались також при 600 °С впродовж 1 год (зразки ZnAl 21-600/1 ZnAl 31-600/1 ZnAl 41-600/1) та впродовж 2 год (зразки ZnAl 21-600/2 ZnAl 31-600/2 ZnAl 41-600/2).

Склад кристалічних фаз зразків досліджувався методом рентгенофазового аналізу з використанням автоматичного дифрактометра ДРОН-4-07 (фільтроване CuK α -випромінювання, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Дериватографічний аналіз був проведений на Derivatograph Q-1500 D MOM (Hungary).

Для тестування фотокаталітичної активності ZnAl ШПГ та їх похідних 0,04 г ШПГ поміщали в кварцовий реактор, який містив 40 мл $2 \cdot 10^{-5}$ М розчину метиленового блакитного (МБ). Впродовж 1 год реакційна суміш перемішувалась за допомогою магнітної мішалки для встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги. Джерелом опромінення була ртутна лампа потужністю 1000 Вт. Температура реакційної суміші підтримувалась постійною 21 °С. Опромінення проводили на повітрі без додаткового насичення системи киснем. Зниження концентрації розчину контролювали по зменшенню оптичної густини в максимумі смуги поглинання 663 нм. Для оптичних вимірювань використовувався спектрофотометр Lambda 35 UV-vis (Perkin Elmer).

Результати та їх обговорення

Дифрактограми ШПГ та змішаних подвійних оксидів з співвідношенням Zn:Al 2:1, 3:1 та 4:1 представлені на рис. 1. Дифракційні дані свідчать про формування карбонатної форми Zn-Al ШПГ та високий ступінь кристалічності ШПГ для всіх співвідношень Zn:Al (рис. 1, а). Крім фази ШПГ зразок ZnAl 41 ШПГ містить ще одну фазу. Піки на дифрактограмі ZnAl 41 ШПГ при 2θ 31.9° та 36.2 відповідають фазі ZnO. За даними дифрактограмами були розраховані параметри елементарної гексагональної комірки кристалу ШПГ та відстань між шарами l , яка була визначена як різниця між значеннями базальної міжплощинної відстані d_{003} та товщини шару бруситу (4,8 \AA) [9] (табл. 1).

Таблиця 1. Структурні параметри Zn-Al ШПГ.

ШПГ	$a=2d_{110}, \text{\AA}$	$c = 3d_{003}, \text{\AA}$	$d_{003}, \text{\AA}$	$l, \text{\AA}$
ZnAl 21 ШПГ	3.074	22.8	7.6	2.8
ZnAl 31 ШПГ	3.070	22.5	7.5	2.7
ZnAl 41 ШПГ	3.074	22.8	7.6	2.8

Ці параметри узгоджуються з параметрами елементарної гексагональної комірки кристалу Zn-Al ШПГ, представленими в літературі [9]. Розрахована відстань між шарами ШПГ, l відповідає карбонатвмісним ШПГ [9].

При прожарюванні Zn-Al ШПГ при 450 °С шарувата структура руйнується – дифрактограми містять лише фазу вюрцити. Для ZnAl 21-450 та ZnAl 31-450 піки, які відповідають рефлексам від площин ZnO (002) та (101), перекриваються, що вказує на дефектну структуру вюрцити (рис. 1, б). Для ZnAl 41-450 спостерігається високий ступінь кристалічності фази ZnO (рис. 1, б). На дифрактограмах змішаних оксидів відсутні піки, які відносяться до оксиду алюмінію, що свідчить про те, що він

перебуває в аморфному стані. Прожарювання ZnAl ШПГ при 600 °C впродовж 1 год покращує кристалічність ZnO для ZnAl 31 ШПГ, проте ZnAl 21-600/1 містить дефектну структуру ZnO (рис. 1, в). Збільшення тривалості прожарювання ШПГ при 600 °C до 2 год призводить до підвищення кристалічності ZnO, який міститься в продукті термічного розкладу ZnAl 21 ШПГ (рис. 1, в).

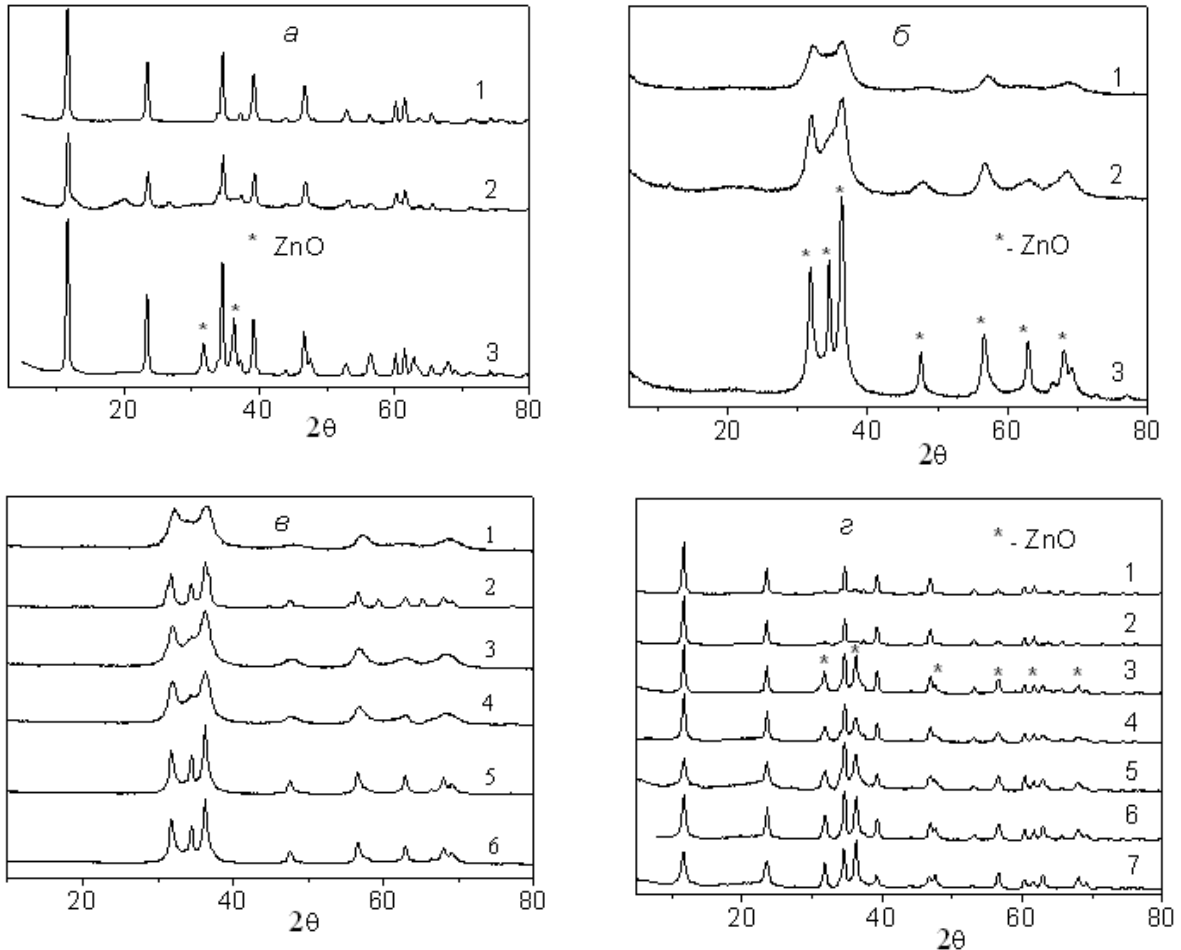


Рис. 1. Дифрактограми : а – ZnAl 21 ШПГ (1), ZnAl 31 ШПГ (2), ZnAl 41 ШПГ (3); б – ZnAl 21-450 (1), ZnAl 31-450 (2), ZnAl 41-450 (3); в – ZnAl 21-600/1(1), ZnAl 21-600/2 (2), ZnAl 31-600/1 (3), ZnAl 31-600/2 (4), ZnAl 41-600/1 (5), ZnAl 41-600/2 (6); г – Zn-Al ШПГ, одержаних при гідратації: ZnAl 21-450 (1), ZnAl 21-600/1 (2), ZnAl 21-600/2 (3), ZnAl 31-450 (4), ZnAl 31-600/1 (5), ZnAl 41-450 (6), ZnAl 41-600/1 (7).

Тривалість термічної обробки ШПГ та температура, при якій її проводять, впливає на здатність змішаних оксидів, одержаних із ШПГ відновлювати шарувату структуру при гідратації. Було проведено гідратацію Zn-Al змішаних оксидів шляхом їх суспендування у воді протягом 24 годинного перемішування. З підвищенням температури обробки та із збільшенням вмісту Zn збільшується вміст ZnO в гідратованих Zn-Al ШПГ (рис. 1, г).

На графіках, одержаних в результаті термогравіметричних досліджень Zn-Al ШПГ (рис. 2), можна умовно виділити 4 температурних інтервали: 60–190 °C, 190–300 °C, 300–500 °C та 500–950 °C (табл. 2).

У першому відбувається десорбція двох форм води – адсорбованої на поверхні ШПГ та розташованої у міжшаровому просторі ШПГ. У другому інтервалі втрата маси

зумовлена розпадом гідроксидів, їх дегідроксилуванням, а також видаленням аніонів із міжшарового простору (у даному випадку видаляються карбонати у вигляді CO_2).

Таблиця 2. Стадії термічного розкладу Zn-Al ШПГ.

Зразки	Температурні інтервали, °C				Сумарна втрата маси, %
	60-190	190 - 300	300 - 500	500 - 950	
ZnAl 21 ШПГ	4.2	20.9	4.4	2.6	32.1
ZnAl 31 ШПГ	6.9	19.7	3.3	1.5	31.2
ZnAl 41 ШПГ	5.2	15.2	3.2	1.5	25.1
ZnAl 21-600/1 гідратований	3.9	17.6	4.0	1.3	26.8
ZnAl 21-600/2 гідратований	3.9	11.9	2.6	0.9	19.3

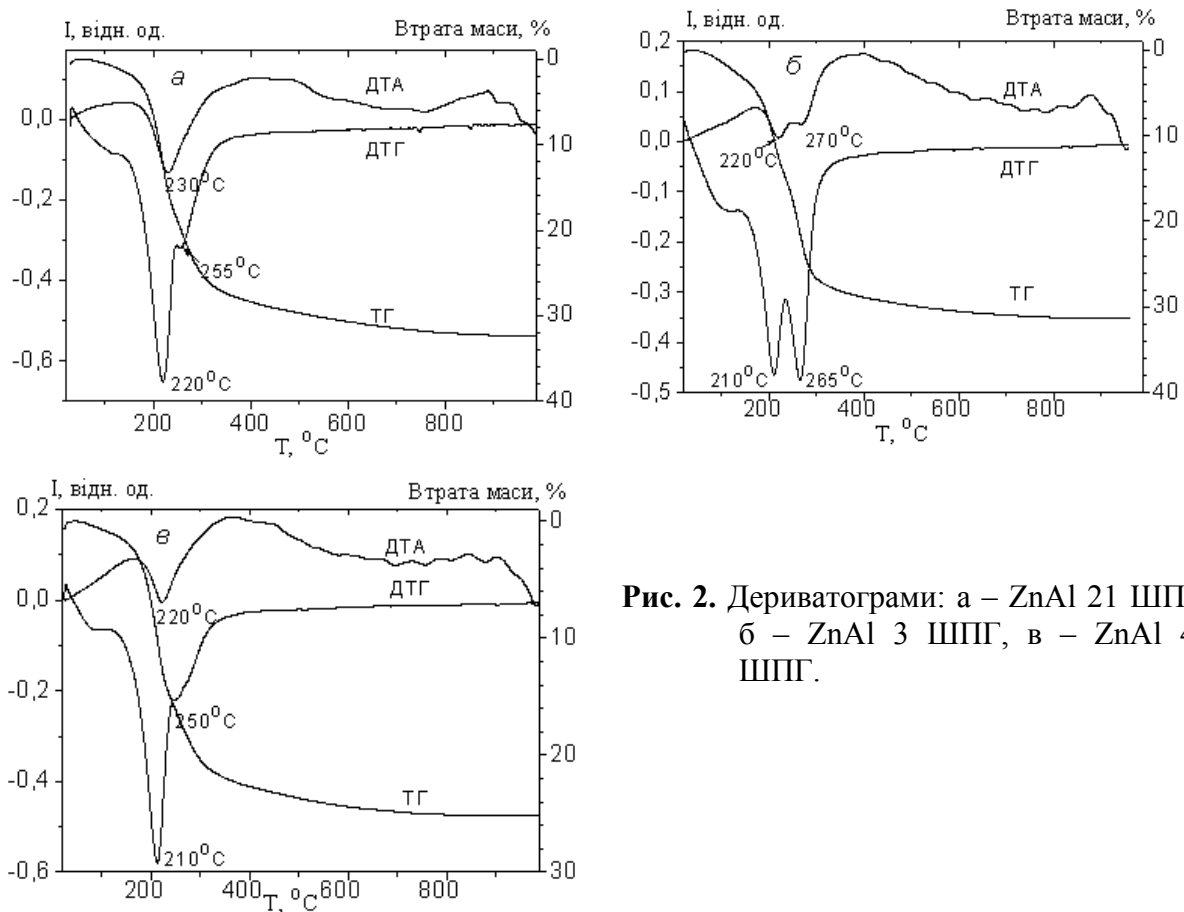


Рис. 2. Дериватограми: а – ZnAl 21 ШПГ, б – ZnAl 3 ШПГ, в – ZnAl 41 ШПГ.

У третьому інтервалі втрата маси відповідає повному дегідроксилуванню зразків і руйнуванню структури ШПГ з вивільненням залишкових аніонів міжшарового простору [10]. Невелика втрата маси у інтервалі 500–950 °C приписується видаленню залишкових карбонатів та води [11]. Ендотермічні піки при 220–230 °C на кривих ДТА відповідають руйнуванню шаруватої структури гідроксидів. Найбільша втрата маси відбувається у інтервалі температур 190-300 °C. Із збільшенням вмісту цинку у зразку втрата маси зменшується. Чим більше цинку у ШПГ, тим менша густина заряду, і тим менше карбонат-аніонів знаходиться у міжшаровому просторі. Втрати маси для гідратованих ZnAl 21-600/1 та ZnAl 21-600/2 менші порівняно із ZnAl 21 ШПГ,

одержаним методом спіосадження. Очевидно, що зменшення втрати маси зумовлене меншою кількістю фази Zn-Al ШПГ, оскільки частина ZnO, який утворився при прожарюванні ШПГ, під час гідратації не перетворилась в гідроксид. Збільшення тривалості прожарювання ZnAl 21 ШПГ при 600 °C приводить до утворення змішаних оксидів, які ще важче піддаються гідратації. Саме тому гідратований ZnAl 21-600/2 демонструє найменшу втрату маси при термічному розкладі.

З СЕМ-мікрофотографії ZnAl 41 ШПГ (рис. 3) видно, що частинки ШПГ мають характерну для аніонних глин пластинчасту будову. Діаметр частинок становить 200-300 нм, товщина – біля 10 нм.

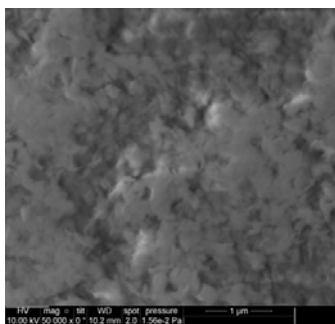


Рис. 3. СЕМ – фотографія ZnAl 41 ШПГ.

Фотокаталітичну активність Zn-Al ШПГ та змішаних оксидів, одержаних прожарюванням ШПГ перевіряли в реакції деградації модельного барвника МБ. Зміни у спектрі поглинання МБ можуть прояснити, що відбувається із молекулою при опроміненні. Так, спектр поглинання МБ містить смуги поглинання в ультрафіолетовому діапазоні (245 нм та 292 нм), що відповідають фенотіазиновій частині барвника та поглинання у видимому діапазоні (смуга при 663 нм), що відповідає кон'югованій π-системі (рис. 4). Згідно з літературними даними під дією опромінення в присутності фотокаталізатора відбувається деметилювання та деамінування молекул МБ з подальшим її окислювальним розкладом [12-13].

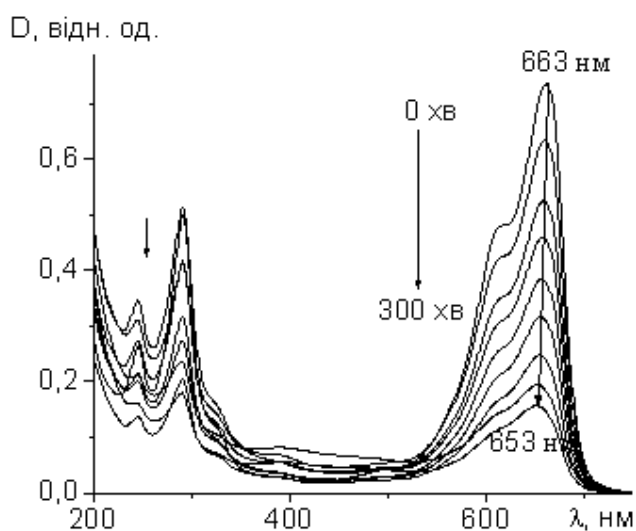


Рис. 4. Спектри поглинання метиленового блакитного впродовж 5 год опромінення його розчину в присутності ZnAl 31-600/1.

Ознакою проходження фотодеструкції МБ за цим механізмом є зменшення інтенсивності усіх смуг спектру поглинання МБ та зсув максимуму поглинання смуги при 663 нм в короткохвильову область. Під час фотокаталітичного експерименту

спостерігалось зменшення оптичної густини усіх смуг поглинання МБ, що супроводжувалось зсувом смуги поглинання при 663 нм до 653 нм (рис.4). Аналогічні зміни в спектрі поглинання МБ спостерігали при опроміненні його розчинів в присутності усіх ШПГ та одержаних із них змішаних оксидів.

Із збільшенням вмісту Zn в Zn-Al ШПГ фотокаталітична активність зразків зростає (табл. 3), що зумовлено присутністю фази ZnO, як було підтверджено рентгеноструктурним аналізом. З підвищенням температури обробки Zn-Al ШПГ відбувається підвищення активності зразків (табл. 3).

Таблиця 3. Фотокаталітична активність Zn-Al ШПГ в реакції деградації метиленового блакитного

Зразки	Деградація	
	%	мг/г фотокаталізатора
—	18	
ZnAl 21 ШПГ	26	16
ZnAl 31 ШПГ	34	21
ZnAl 41 ШПГ	70	44
ZnAl 21-450	41	26
ZnAl 31-450	46	34
ZnAl 41-450	73	46
ZnAl 21-600/1	62	39
ZnAl 31-600/1	64	40
ZnAl 41-600/1	89	54
ZnAl 21-600/2	64	40
ZnAl 31-600/2	70	44
ZnAl 41-600/2	93	59

Відомо, що із збільшенням температури обробки ШПГ, зменшується ступінь відновлення шаруватої структури змішаними оксидами при їх гідратації. Як зазначалось, опромінення проводили у водних розчинах при постійному перемішуванні, що є сприятливим для гідратації змішаних оксидів. Очевидно, що під час фотокаталітичної реакції відбувається часткове відновлення структури ШПГ, фотокаталітична активність яких значно менша. Найвищу активність демонструють змішані оксиди, одержані при прожарюванні при 600 °С протягом 2-х год. Це пояснюється високим вмістом в зразку фази ZnO з високим ступенем кристалічності.

Висновки

Показана перспективність застосування Zn-Al ШПГ, одержаних методом співосадження, для одержання ZnO-вмісних фотоактивних матеріалів для деградації органічних молекул забрудників довкілля. Встановлено температуру термічної обробки ШПГ та співвідношення Zn:Al в ШПГ для одержання фотокаталізатора з найвищою активністю в деградації модельного барвника метиленового блакитного.

Література

1. Vautier M., Guillard C., Herrmann J. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine // Journal of Catalysis. – 2001. – V. 201. – P. 46-59.

2. Hussein F. H. Effect of photocatalytic treatments on physical and biological properties of textile dyeing wastewater // *Asian Journal of Chemistry*. – 2013. - V. 25, №16. - P. 9387-9392.
3. Vinu R., Spurti U.A., Giridhar M. Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂ // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V.176. – P. 765-773.
4. Boumaza S., Kaouah F., Omeiri S., Trari M., Bendjama Z. Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode // *Res. Chem. Intermed.* – 2015. – V. 41, № 4. P. 2353–2375.
5. Abderrazek K., Uheida A., Seffen M., Muhammed M., Frini Srasra N., Srasra E. Photocatalytic degradation of indigo carmine using [Zn-Al] LDH supported on PAN nanofibres // *Clay Minerals*. – 2015. – V. 50. – P. 185–197.
6. Fan G., Sun W., Wang H., Li F. Visible-light-induced heterostructured Zn–Al–In mixed metal oxide nanocomposite photocatalysts derived from a single precursor // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V.174. – P. 467– 474.
7. Duan X., Lu J., Evans D. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. – Amsterdam: Elsevier, 2011. – 587 p.
8. Wang O., O’Har D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets // *Chem Rev.* – 2012. - V.112. – P. 4124–4155.
9. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // *Catal Today*. – 1991. – №11. – P. 173–301.
10. Voyer N., A. Soisnard, S. Palmer Thermal decomposition of the layered double hydroxides of formula Cu₆Al₂(OH)₁₆CO₃ and Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃ // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2009. – №96. – P. 481–485.
11. Benito P., Guinea I., Labajos F. Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. – №110. – P. 292–302.
12. Lakshmi S., Renganathan R., Fujita S. Study on TiO₂ -mediated photocatalytic degradation of methylene blue // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 1995. – V. 88. P. 163–167.
13. Huang F., Chen L., Wang H., Yan Z. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 16 P. 250–256.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО С УЧАСТИЕМ ZnO-СОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Г.Н. Старух, Е.И. Оранская, О.П. Линник

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Методом соосаждения синтезированы Zn-Al слоистые двойные гидроксиды при соотношении Zn:Al 2:1, 3:1 и 4:1 и исследована их перспективность для фотокаталитической деградации органических красителей. Установлено влияние соотношения Zn:Al в слоистых двойных гидроксидах, температуры их обработки и способности к восстановлению слоистой структуры на фотокаталитическую активность смешанных оксидов, полученных при термическом разложении слоистых двойных гидроксидов, в реакции деградации модельного красителя метиленового голубого.

PHOTOCATALYTICAL DEGRADATION OF METHYLENE BLUE WITH ZnO-CONTAINED LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND ITS DERIVATIVES

G. M. Starukh, O. I. Oranska, O.P. Linnik

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

Zn-Al layered double hydroxides with Zn:Al ratio 2:1, 3:1, 4:1 have been synthesized by coprecipitation method. Their perspectivity for the photocatalytic degradation of organic dyes have been studied. The influence of Zn:Al ratio in layered double hydroxides, the treatment temperature and the ability to restore the layered structure on the photocatalytic activity of the mixed oxides obtained by decomposition thermal destruction of layered double hydroxides in degradation of model dye methylene blue have been found.