



УДК 538.9

Академік НАН України Л. А. Булавін, В. С. Савенко, М. І. Лебовка,
Д. В. Соловйов, О. І. Іваньков, О. І. Куклін

Нейтронні дослідження взаємодії катіонного барвника з вуглецевими нанотрубками та нанопластинками лапоніту у водних суспензіях

Наведено результати досліджень систем вода – вуглецеві нанотрубки та вода – вуглецеві нанотрубки – лапоніт за допомогою малокутового розсіяння нейтронів у присутності синтетичного барвника метиленового синього (МС). Концентрація нанотрубок та лапоніту була сталою та становила відповідно 0,2 та 0,1% у масовому співвідношенні. Концентрація метиленового синього варіювалася в діапазоні (0,001–0,1)% (ваг.). Під час експерименту температура мала сталі значення – 293 К. Встановлено, що вуглецеві нанотрубки більш ефективно взаємодіють з МС при додаванні лапоніту.

На сьогоднішній день забруднення водних ресурсів є однією з найбільш серйозних проблем, що стоїть перед людством. Одним з основних джерел забруднення є синтетичні барвники, що використовуються в промисловості при виробництві косметики, паперу, продуктів харчування, текстилю тощо [1]. Навіть у випадку, коли барвники не є токсичними, вони можуть становити небезпеку для навколишнього середовища. Так, потрапляючи у воду, вони змінюють коефіцієнт екстинкції, як наслідок, впливають на чутливі фотоактивні реакції водної флори та фауни [2].

Для очищення стічних вод від барвників широко використовується адсорбція. Зазвичай в ролі адсорбенту виступає гранульоване та порошкоподібне активоване вугілля [3]. Разом з тим, його використання має ряд недоліків, зокрема, існує проблема повторного використання та утилізації. Саме тому дослідники продовжують пошуки оптимального адсорбенту для барвників.

Метиленовий синій був обраний як модель барвника для перевірки можливостей комплексних систем нанотрубки – лапоніт в ролі адсорбенту. Він є катіонним барвником, що широко використовується для фарбування паперу, бавовни, шерсті тощо. Метиленовий синій вважається відносно безпечним, проте він може спричинити шкоду живим істотам.

Кожен з компонентів комплексу нанотрубки – лапоніт може адсорбувати метиленовий синій, проте їх окреме використання має недоліки. При адсорбції катіонів частинки лапоніту

© Л. А. Булавін, В. С. Савенко, М. І. Лебовка, Д. В. Соловйов, О. І. Іваньков, О. І. Куклін, 2014

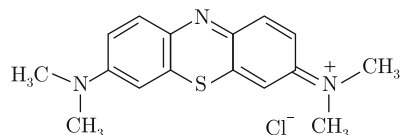


Рис. 1. Схематичний вигляд молекули метиленового синього

флокулюють та стають седиментивно нестабільними і, як наслідок, водна суспензія лапоніту зазнає розділення на фази [4]. Попри свою високу абсорбційну здатність, нанотрубки за відсутності дисперганта не можуть утворювати стабільну водну суспензію, з часом вони флокулюють та осідають. Було показано, що додавання лапоніту до суспензій нанотрубок поліпшує їх диспергацію [5].

Методи дослідження та матеріали. Лапоніт RD (Rockwood Additives Ltd., Великобританія) є синтетичною глиною, що належить до групи смектитів. Молекулярна формула лапоніту така: $\text{Na}_{+0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]_{-0,7}$ [6]. Нанодиски лапоніту складаються з октаедрального шару, що оточений двома силікатними тетраедральними шарами. Вони відповідно мають товщину ≈ 1 нм і діаметр 25 ± 5 нм [7]. Вказані диски лапоніту разом з протионами Na^+ з'єднуються у стеки шляхом електростатичного притягання. У воді ці стеки розпадаються на окремі заряджені пластинки.

Багатошарові вуглецеві нанотрубки були отримані з етилену методом хімічного осадження з парової фази (ТОВ ТМСпецмаш, Україна) з використанням каталізатора Fe-Al-Mo. Середнє число шарів становило ≈ 14 , густина нанотрубок була близька до щільності графену $2,2$ г/см³.

Метиленовий синій (МС) — це гетероциклічний синтетичний барвник (рис. 1). Він часто використовується для визначення питомої площі колоїдних частинок та катіонної обмінної здатності [8, 9]. Його хімічна формула — $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, а молекулярна маса становить — $319,85$ г/моль. У водному розчині метиленовий синій утворює комплекси з молекулами розчинника $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} + 3\text{H}_2\text{O}]$, які мають молекулярну масу $373,9$ г/моль. Ще однією особливістю є утворення агрегатів з молекул барвника у воді навіть при малих концентраціях метиленового синього [10, 11]. Адсорбуючись на частинках глини, молекули МС також можуть утворювати димери, тримери та агрегати вищих порядків [12]. Лінійні розміри молекул барвника мають значення $1,7 \times 0,76 \times 0,325$ нм, а ефективна площа адсорбції становить $1,3$ нм² для основної поверхні молекули та $0,55$ нм² — для бічної [13].

На початку експерименту готувався розчин метиленового синього з концентрацією барвника $0,1\%$ (ваг.). Для цього використовувалася суміш дистильованих H_2O та D_2O з масовим співвідношенням $37\%/63\%$. Вказаний розчинник має таку ж густина когерентного розсіяння нейтронів, як і лапоніт ($3,76 \cdot 10^{10}$ см⁻¹), що дало змогу “затінити” частинки глини при розсіянні нейтронів. Як наслідок, було отримано спектр розсіяння нейтронів лише від нанотрубок та метиленового синього (МС).

З цього розчину методом розбавлення готувалися зразки з концентрацією МС ($0,001$; $0,005$; $0,01$; $0,05$; $0,1\%$) (ваг.). До кожного з вказаних розчинів додавалися нанотрубки та лапоніт у кількості, необхідній для отримання величини їх концентрацій у вихідному розчині, $0,2$ та $0,1\%$ відповідно. Після цього для отримання однорідних дисперсій зразки оброблялися ультразвуком протягом 30 хв.

Експерименти проводилися в Об'єднаному інституті ядерних досліджень (м. Дубна, Росія) на імпульсному реакторі ІБР-2 на малокутовому спектрометрі ЮМО [14, 15]. Потік

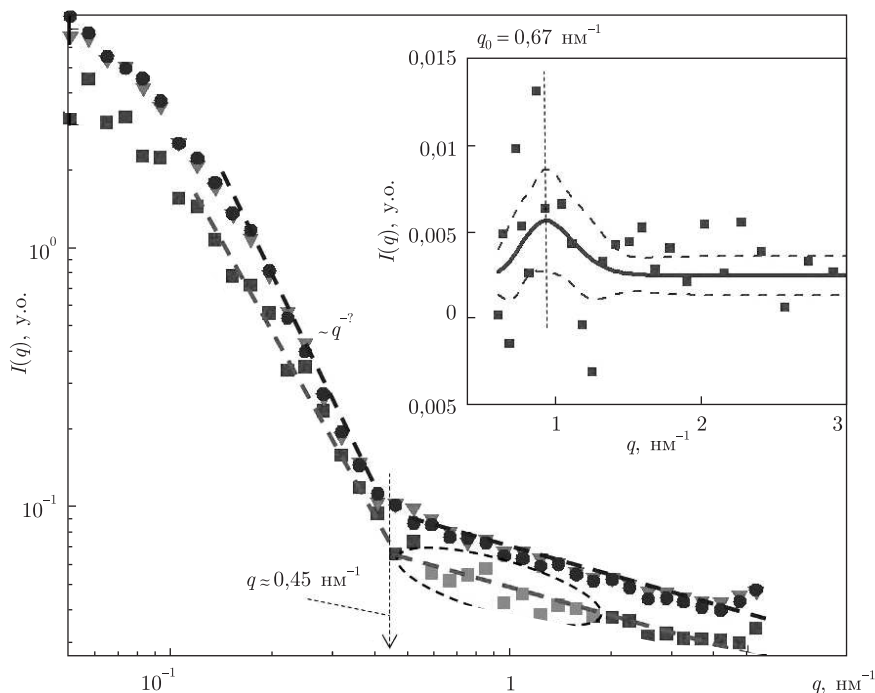


Рис. 2. Інтенсивність малокутового розсіяння нейтронів в системі вода — нанотрубки (0,2% (ваг.) — барвник при концентраціях МС: ■ — 0,1; ▼ — 0,01%; ● — 0,001% (ваг.)). На вставці наведено дані при концентрації МС 0,1% (ваг.), лініями позначено інтерполяцію піка за допомогою логнормального розподілу (суцільна лінія) з верхнім та нижнім довірчими інтервалами з імовірністю 90% (штрихові лінії)

теплових нейтронів був досить високим $\sim 10^7$ н/с \cdot см $^{-2}$, що дозволяло забезпечити високу роздільну здатність. В експерименті використовувався діапазон хвильового вектора $q = (0,1 \div 3,5)$ нм $^{-1}$, що в реальному просторі відповідає лінійним розмірам неоднорідностей (1,8–63) нм.

Результати експерименту та їх обговорення. Крім зразків з комплексами нанотрубки — лапоніт, також досліджувалися розчини МС з додаванням лише нанотрубок. Розчинником у всіх випадках була суміш Н $_2$ О (37%) та D $_2$ О (63%).

На рис. 2 наведено одержані дані щодо малокутового розсіяння нейтронів на зразках, що містили лише нанотрубки та барвник. Концентрація нанотрубок становила 0,2% (ваг.), а концентрація барвника варіювалася в межах (0,001–0,1)% (ваг.).

При значенні $q \approx 0,45$ нм $^{-1}$ спостерігається зміна степеневі залежності $I(q) \sim q^{-\alpha}$. Дане значення хвильового вектора відповідає середній відстані між нанотрубками в агрегатах $R \approx 14$ нм.

В області хвильового вектора $q \approx 1$ нм, яка позначена на рисунку штриховим овалом, спостерігався пік для зразка з найбільшою концентрацією метиленового синього. Для зразків з меншими концентраціями цей пік не відзначався. З цього можна зробити висновок, що вказаний пік інтенсивності виник за рахунок розсіяння на молекулах МС.

Щоб краще оцінити значення хвильового вектора, якому відповідає локальний пік інтенсивності розсіяння нейтронів, було більш детально розглянуто область великих значень q (вставка на рис. 2). На вставці наведено спектр розсіяння нейтронів метиленовим синім, що був отриманий відніманням базової лінії розсіяння НТ від залежностей, зображених

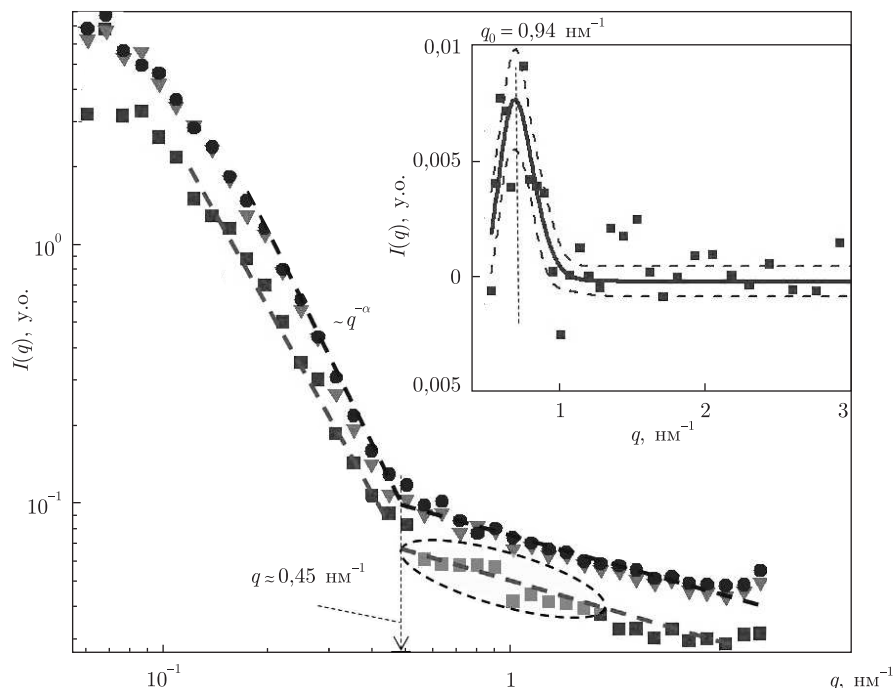


Рис. 3. Залежність інтенсивності малокутового розсіяння нейтронів від хвильового вектора комплексних систем лапоніт (0,1% (ваг.) — нанотрубки (0,2% (ваг.), диспергованих у водних розчинах метиленового синього з різною концентрацією барвника МС: ■ — 0,1; ▼ — 0,01%; ● — 0,001% (ваг.)). На вставці наведено дані при концентрації МС 0,1% (ваг.), лініями позначено інтерполяцію піка за допомогою логнормального розподілу (суцільна лінія) з верхнім та нижнім довірчими інтервалами з імовірністю 90% (штрихові лінії)

на основній частині рис. 2. В свою чергу, вказана базова лінія визначалась інтерполяцією спектра розсіяння НТ за допомогою степеневі залежності $q^{-\alpha}$. Для визначення максимуму піка метиленового синього його спектр інтерполювався логнормальним розподілом. На вставці рис. 2 також подано результати вказаної інтерполяції (суцільна лінія) з зазначенням верхнього та нижнього довірчих інтервалів з імовірністю 90% (дві штрихові лінії) для зразків з концентрацією МС 0,1%. Як видно з рисунку, максимум піка розсіяння нейтронів метиленовим синім спостерігається при значенні хвильового вектора $q = 0,94 \text{ nm}^{-1}$. У реальному просторі цьому q відповідає значення $R \approx 6,7 \text{ nm}$, і може відображати утворення агрегатів МС вищих порядків.

На наступному етапі було отримано спектри розсіяння нейтронів водними системами вуглецеві нанотрубки — лапоніт — МС (рис. 3). Концентрація нанотрубок та лапоніту були фіксованими та мали значення 0,2% (ваг.) та 0,1% (ваг.) відповідно.

Як і у випадку дисперсій вуглецевих нанотрубок у розчині МС, для цієї більш складної рідинної системи спостерігався локальний пік інтенсивності розсіяння нейтронів при концентрації МС 0,1% (ваг.). Цей пік був відсутнім у випадку менших концентрацій барвника. Слід також зазначити, що при використанні методу варіації контрасту вдалося затінити частинки лапоніту на спектрі розсіяння нейтронів вказаних систем.

Для виділення спектра метиленового синього застосовано таку ж процедуру, як і у випадку системи вода — нанотрубки — МС. На вставці рис. 3 зображено інтенсивність розсіяння нейтронів метиленовим синім у системі вода — лапоніт — нанотрубки — МС при концентрації барвника $C_{MB} = 0,1\%$ (ваг.). Крім того, на вставці наведено інтерполяційну

залежність логнормального розподілу з верхнім та нижнім довірчим інтервалом з імовірністю 90%. Як і у випадку чистої дисперсії нанотрубок, в даній системі спостерігається пік розсіяння нейтронів метиленового синього. Проте його максимум змістився в область менших значень хвильового вектора $q = 0,672 \text{ nm}^{-1}$, що в реальному просторі відповідає лінійному розміру $R \approx 9,3 \text{ nm}$. Це може свідчити про збільшення розмірів агрегатів барвника МС, що адсорбувалися на комплексах нанотрубки — лапоніт, порівняно з тими, що адсорбувалися лише на нанотрубках.

Таким чином, в роботі описано результати дослідження систем вода — вуглецеві нанотрубки та вода — вуглецеві нанотрубки — лапоніт за допомогою малокутового розсіяння нейтронів. До вказаних систем додавався синтетичний барвник метиленовий синій, що може адсорбуватись як на частинках лапоніту, так і на нанотрубках. Показано, що у випадку адсорбції на комплексах нанотрубки — лапоніт розміри агрегатів метиленового синього більші, ніж у випадку адсорбції лише на нанотрубках. Це може свідчити про поліпшення адсорбційної здатності нанотрубок при додаванні лапоніту.

1. Yi J.-Z., Zhang L.-M. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels // *Biores. Technology.* – 2008. – **99**. – P. 2182–2186.
2. Banat I. M., Nigam P., Singh D., Marchant R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review // *Ibid.* – 1996. – **58**. – P. 217–227.
3. Namasivayam C., Muniasamy N., Gayatri K. et al. Removal of dyes from aqueous solution by cellulosic waste orange peel // *Ibid.* – 1996. – **57**. – P. 37–43.
4. Savenko V., Bulavin L., Rawiso M. et al. Sedimentation stability and aging of aqueous dispersions of Laponite in the presence of cetyltrimethylammonium bromide // *Phys. Rev. E.* – 2013. – **88**. – 052301, 8 p.
5. Loginov M., Lebovka N., Vorobiev E. Laponite assisted dispersion of carbon nanotubes in water // *J. Colloid and Interface Science.* – 2012. – **365**, P. 127–136.
6. Ruzicka B., Zaccarelli E. A fresh look at the Laponite phase diagram // *Soft Matter.* – 2011. – **7**. – P. 1268–1286.
7. Mourchid A., Delville A., Lambard J. et al. Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions // *Langmuir.* – 1995. – **11**. – P. 1942–1950.
8. Kahr G., Madsen F. T. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption // *Appl. Clay Science.* – 1995. – **9**. – P. 327–336.
9. Shichi T., Takagi K. Clay minerals as photochemical reaction fields // *J. of Photochem. and Photobiol. C. Photochem. Reviews.* – 2000. – **1**. – P. 113–130.
10. Ariv S., Nasser A. Metachromasy in clay minerals // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – **86**. – P. 1593–1598.
11. Bergmann K., O’Konski C. T. A spectroscopic study of methylene blue’ monomer, dimer, and complexes with montmorillonite // *J. Phys. Chem.* – 1963. – **67**. – P. 2169–2177.
12. Cenens J., Schoonheydt R. A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, Laponite B, and barasym in aqueous suspension // *Clays and Clay Minerals.* – 1988. – **36**. – P. 214–224.
13. Johnson C. E. J. Methylene blue adsorption and surface area measurements // 131-st National Meeting of the American Chemical Society. – 1957.
14. Kuklin A. I., Islamov A. K., Kovalev Y. S. Optimization of a two-detector system small-angle neutron spectrometer YuMO for nanoobject investigation // *J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2006. – **6**. – P. 74–83.
15. Kuklin A. I., Islamov A. K., Gordeliy V. I. Two-detector system for small-angle neutron scattering instrument // *Neutron News.* – 2005. – **16**. – P. 16–18.

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, В. С. Савенко, Н. И. Лебовка,
Д. В. Соловьев, О. И. Иваньков, О. И. Куклин

**Нейтронные исследования взаимодействия катионного красителя
с углеродными нанотрубками и нанопластинками лапонита
в водных суспензиях**

Приведены результаты исследований систем вода — углеродные нанотрубки и вода — углеродные нанотрубки — лапонит с помощью малоуглового рассеяния нейтронов в присутствии синтетического красителя метиленового синего (МС). Концентрации нанотрубок и лапонита были постоянными и составляли соответственно 0,2 и 0,1% в массовом соотношении. Концентрация метиленового синего варьировалась в диапазоне (0,001–0,1)% (вес). В эксперименте температура имела постоянное значение — 293 К. Установлено, что углеродные нанотрубки более эффективно взаимодействуют с МС при добавлении лапонита.

Academician of the NAS of Ukraine L. A. Bulavin, V. S. Savenko, N. I. Lebovka,
D. V. Soloviev, O. I. Ivankov, O. I. Kuklin

**Neutron studies of the interaction of a cationic dye with carbon
nanotubes and Laponite nanoplates in aqueous suspensions**

The results of small-angle neutron scattering study of water — carbon nanotubes and water — carbon nanotubes — Laponite systems in the presence of synthetic dye methylene blue (MS) are presented. The concentrations of nanotubes and Laponite were stable and equal to 0.2 and 0.1% wt respectively. The concentration of methylene blue was varied in the range of (0.001–0.1)% wt. During the experiment, the temperature had a constant value of 293 K. It was established that the adding of Laponite improves the interaction of carbon nanotubes with MS.